

Caracterización mecánica de Polímeros: Propiedades mecanodinámicas

J. M. Pereña

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

CSIC. Madrid

FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA

A diferencia de otros materiales, los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular y por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que condicionan su comportamiento mecánico. De tal modo que las fuerzas aplicadas a polímeros y las deformaciones que éstas producen no son completamente locales, y como la respuesta del polímero a las sollicitaciones exteriores se extiende en un amplio intervalo de tiempo se origina el peculiar comportamiento viscoelástico de estos materiales. Mientras que la energía suministrada a un material perfectamente elástico se almacena en su totalidad, y un líquido puramente viscoso la disipa íntegramente, los materiales polímeros disipan (calentándose o deformándose permanentemente) una parte de la energía con que se les excita. Este tipo de comportamiento se denomina viscoelástico, si bien sería más correcto llamarlo elastoviscoso, ya que los polímeros habituales, a temperaturas inferiores a la de fusión o reblandecimiento, almacenan la mayor parte de la energía y sólo disipan una fracción no mayor del

20%. Durante los primeros años de la aplicación de las técnicas mecanodinámicas en polímeros (década de los 50) se estudió la energía disipada en movimientos vibratorios libres, como los que tienen lugar en el péndulo de torsión. Este aparato había sido utilizado previamente para el estudio de defectos cristalinos en metales, fue usado en algunos de nuestros primeros trabajos sobre análisis mecanodinámico de polietileno^(1,2) y su utilización en polímeros ha sido normalizada⁽³⁾. En esencia, el péndulo de torsión mide la disminución de amplitud del movimiento oscilatorio a que se somete un material, y a partir de ella se calcula el amortiguamiento mecánico, Δ . Este amortiguamiento (y por tanto la energía disipada) es máximo en las zonas de temperatura en que tienen lugar en el material movimientos moleculares, bien sean de tipo general (transición vítrea) o más restringidos (de grupos voluminosos, segmentos de cadena, ramificaciones, agua absorbida, etc.).

Posteriormente, la instrumentación mecanodinámica evolucionó hacia el estudio del movimiento sinusoidal a que se somete el material viscoelástico. La respuesta de éste queda desfasada respecto de la excitación, que suele ser una deformación (y la respuesta un esfuerzo, o viceversa, según el tipo de instrumento utilizado). Generalmente el estudio del desfase se realiza aplicando la base matemática del movimiento armónico simple (Figura 1). Así, en el caso de instrumentos que miden el módulo de Young, E , cociente entre el esfuerzo y la deformación, su expresión en forma compleja es:

$$E^* = E' + iE'' \quad [1]$$

correspondiendo a las componentes real e imaginaria (llamadas módulo de almacenamiento y de pérdida, respectivamente) las expresiones:

$$E' = (\sigma_0/\epsilon_0) \cos \delta \quad [2]$$

$$E'' = (\sigma_0/\epsilon_0) \sin \delta \quad [3]$$

en las cuales σ_0 y ϵ_0 son los valores máximos del esfuerzo y de la deformación y δ el ángulo de desfase entre ambos. La tangente del ángulo de desfase (llamada abreviadamente desfase) valdrá:

$$\operatorname{tg} \delta = E'' / E' \approx \Delta / \pi \quad [4]$$

en donde Δ es el amortiguamiento mecánico antes comentado.

La expresión [4] permite relacionar los valores del amortiguamiento, obtenidos mediante los primeros aparatos de medidas mecanodinámicas, y los de desfase de los instrumentos actuales. De hecho se ha encontrado que los valores de desfase o amortiguamiento en el mismo material son muy reproducibles con diferentes instrumentos, aunque no ocurre lo mismo con los valores absolutos del módulo, que resultan muy afectados por los factores de forma geométrica de las probetas utilizadas.

Como suele suceder en el caso de técnicas relativamente novedosas, existen en el análisis mecanodinámico algunas controversias de terminología, que en ocasiones van más allá de la semántica y ocultan errores de concepto. Existe una tendencia heredada a denominar «transiciones» a los procesos de pérdida viscoelástica, por extensión inadecuada del término empleado para designar la transición de segundo orden al estado vítreo en polímeros amorfos. Si hemos de atenernos al estricto significado científico de las palabras, las transiciones son fenómenos termodinámicos y los procesos de pérdidas viscoelásticas son fenómenos cinéticos, por ello es más adecuado llamarlos relajaciones o dispersiones, siendo el primero el término más habitual, ya que cuando un material polímero se desplaza de su equilibrio por efecto de sollicitaciones externas, el sistema tiende a volver a su estado inicial al cesar éstas. Este proceso hacia el equilibrio se denomina relajación y se desarrolla a lo largo del llamado tiempo de relajación, que caracteriza a cada uno de los diversos tipos de movimientos macromoleculares.

Al comportamiento viscoelástico se le ha denominado a veces espectroscopía mecánica, por la similitud de los máximos con los de un espectro. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los espectros infrarrojos tienen lugar debido a resonancia de los movimientos moleculares y no a los máximos de amortiguamiento en dichos movimientos, como ocurre en las medidas mecanodinámicas. Por otra parte, aquella denominación puede justificarse por el hecho de que el análisis mecanodinámico permite medir la variación de los parámetros viscoelásticos no solo en función de la temperatura sino también en función de la frecuencia del movimiento sinusoidal.

El problema de terminología también existe en la forma de clasificar las relajaciones. La más extendida utiliza letras del alfabeto griego empezando por la relajación a más alta temperatura. En este caso la transición vítrea de polímeros amorfos suele denominarse α , al igual que la debida a la parte cristalina en los polímeros semicristalinos, en los cuales la transición vítrea suele llamarse β . Pero esta terminología choca con la costumbre de denominar con una letra determinada a una relajación típica, como la γ de los grupos polimetilénicos. En el caso del polietileno de baja densidad a esta relajación sí le corresponde la letra γ según esta nomenclatura, pero no en el caso de otros muchos polímeros. Hay otras ocasiones en que las relajaciones se designan I, II, III ... o gg, ll, gl, según las regiones afectadas por la relajación. La más aceptada es la nomenclatura del alfabeto griego, a pesar de sus limitaciones.

La variación de los parámetros viscoelásticos definidos por las expresiones [1] a [4] puede estudiarse en función tanto de la frecuencia como de la temperatura. En el primer caso, la parte real (módulo de almacenamiento) experimenta un aumento acusado en la zona de relajación, en la cual la parte imaginaria (módulo de pérdida) mostrará un máximo, observable igualmente en los valores del desfase a frecuencias ligeramente menores. Por su parte, cuando se estudia la variación de los módulos y del desfase en función de la temperatura, manteniendo fija la frecuencia de trabajo, el módulo de almacenamiento disminuye al aumentar la temperatura, siendo esta disminución más acusada en las zonas de relajación, en las cuales el módulo de pérdida presenta máximos de intensidad variable. Estos máximos también aparecen al representar la variación del desfase ($\tan \delta$) en función de la temperatura, si bien a temperaturas más elevadas que en el caso de los máximos de E'' (Figura 2).

La temperatura absoluta, T , a que se produce el máximo de una relajación, está relacionada con la frecuencia de trabajo, f , a través de la ley de Arrhenius:

$$f = f_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad [5]$$

en donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación. En el caso de la transición vítrea no se cumple la expresión [5] sino que el proce-

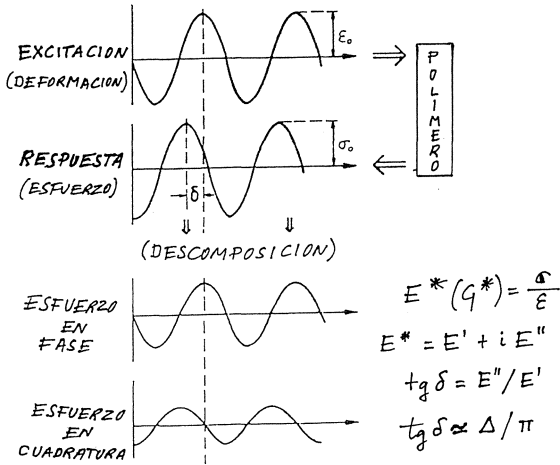


Fig. 1.- Esquema de las ondas de excitación y respuesta y de su descomposición ortogonal, en los instrumentos de análisis mecanodinámico que trabajan con vibración sinusoidal forzada.

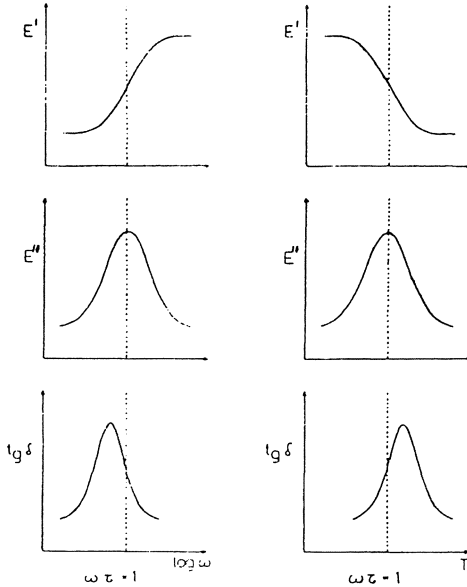


Fig. 2.- Variación idealizada de los módulos de almacenamiento (E') y pérdida (E'') y del desfase ($\text{tg } \delta$), para un movimiento simple de tiempo de relajación τ , en función de la frecuencia, $f = \omega / 2\pi$, y de la temperatura.

so se ajusta a la ecuación de Williams, Landel y Ferry, de tal forma que las representaciones gráficas $\ln f$ vs T^{-1} son rectas sólo para las relajaciones secundarias y curvas para la transición vítrea, salvo que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño, en cuyo caso también se obtienen líneas rectas (de pendiente elevada) para los mapas de relajación de la transición vítrea (Figura 3). Aunque la variación de los módulos con la frecuencia es de más fácil correlación con los tratamientos teóricos de la viscoelasticidad y los modelos reológicos usuales, la mayor parte de la instrumentación habitual estudia la variación de los módulos con la temperatura en intervalos de frecuencia no muy grandes (hasta 6 décadas), siendo también posibles los estudios solapados con más de un instrumento para cubrir un intervalo más amplio. De un modo general puede decirse que lo mejor es obtener valores de los módulos y de $\tan \delta$ para varias frecuencias a temperatura prácticamente constante y repetir las medidas en un amplio intervalo de temperaturas, mediante calentamiento a una velocidad adecuada. Para medidas a frecuencias menores de 1 Hz hay que mantener constante la temperatura durante tiempos mucho mayores (entre 5 y 500 s), o utilizar una velocidad de calentamiento muy pequeña, debido a que la frecuencia de los fenómenos de relajación es comparable a la de trabajo.

El análisis mecanodinámico no puede realizarse en un intervalo de frecuencias tan amplio como el dieléctrico (que tiene distinto fundamento físico pero que da una información similar sobre movimientos macromoleculares, referidos obviamente a polímeros con dipolos en la cadena), pero las medidas mecanodinámicas obtenidas a varias frecuencias, en un intervalo de solo dos o tres décadas y a una velocidad de calentamiento suficientemente baja, proporcionan una información muy completa de la dinámica molecular en el polímero, incluyendo la energía de activación de las diferentes relajaciones. Al depender las propiedades mecánicas de las macromoléculas de la temperatura y del tiempo, los estudios sobre el comportamiento viscoelástico de los polímeros mediante análisis mecanodinámico son imprescindibles para su adecuada aplicación tecnológica en las más diversas condiciones de trabajo.

Como antes dijimos, la utilización como variable de la frecuencia permite comparar los resultados de las medidas mecanodinámicas con las teorías viscoelásticas y modelos reológicos sencillos. Por ejemplo, si consi-

deramos el modelo de Maxwell, en el que el esfuerzo, σ , está relacionado con el tiempo de relajación, τ , mediante la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-t/\tau) \quad [6]$$

los módulos de almacenamiento y pérdida valdrán, respectivamente:

$$E' = E^* \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad [7]$$

$$E'' = E^* \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) \quad [8]$$

y la energía disipada durante un ciclo será:

$$Q = \pi E'' \varepsilon_0^2 \quad [9]$$

La influencia que tienen tanto la frecuencia como la variable estudiada (E'' o $\text{tg } \delta$), sobre la temperatura a que se producen los máximos, hace necesario consignar aquellos datos en los resultados experimentales. Ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) puede determinarse mediante otras técnicas, es conveniente expresar los resultados de las medidas mecanodinámicas en función de variables que proporcionen datos comparables, es decir, a frecuencias bajas (1 Hz) y en función de máximos del módulo de pérdida, pues en estas condiciones la temperatura del máximo correspondiente a la transición vítrea es menor, y similar a la que suministran las medidas calorimétricas. En todo caso, mediante estas técnicas se suelen determinar temperaturas de transición vítrea varios grados más bajas que las procedentes de medidas mecanodinámicas.

INSTRUMENTACIÓN

Además de los aparatos que trabajan con esfuerzos y deformaciones sinusoidales, el primero de los cuales fue desarrollado hace 30 años ⁽⁴⁾, hay otros tipos de instrumentos asimilados a ellos pero de fundamento físico diferente, como son los analizadores de propagación de ondas (intervalo de frecuencias entre 10^4 y 10^8 Hz) y los resonadores, que trabajan entre 10^2 y 10^8 Hz.

A pesar de que sirven para determinar los mismos módulos (de cizalla, de Young y en bloque) que mediante medidas dinámicas, no son exactamente métodos dinámicos, pues la probeta no sufre una deformación periódica, sino que los módulos se determinan mediante el estudio de la propagación de una onda, obligada a reflejarse al otro extremo de la probeta en condiciones adecuadas para producir resonancia. En los resonadores se calcula el módulo de almacenamiento a partir de la frecuencia característica y la tangente de pérdida a partir del valor absoluto de la amplitud en resonancia (vibración forzada) o del amortiguamiento (vibración libre). En cuanto a los analizadores de propagación de ondas, que pueden producirse por flexión, torsión o extensión, la velocidad de propagación depende de las constantes elásticas. Como, además, los polímeros tienen una componente viscosa en su comportamiento, la evaluación cuantitativa de la energía disipada puede hacerse midiendo el desfase entre los esfuerzos (o deformaciones) en dos puntos de la muestra. Hay también instrumentos que estudian la propagación de ondas no ya en el polímero, sino en el líquido transmisor que le rodea ⁽⁵⁾. Esta técnica se utiliza sobre todo para estudios mecanodinámicos de suspensiones de monocristales polímeros. Paralelamente se desarrolló un péndulo de torsión modificado para estudiar el comportamiento viscoelástico de sustancias líquidas y prepolímeros, por impregnación de una trencilla de material mecanodinámicamente inerte en las zonas de frecuencia o temperatura de interés (a este fin se han utilizado papel, hilos metálicos y fibras de vidrio) ⁽⁶⁾. Mediante esta técnica pueden también estudiarse polímeros fundidos, disoluciones que se evaporan y reacciones de curado en resinas polímeras, aunque se ha sostenido ⁽⁷⁾ que algunos de los máximos obtenidos mediante esta técnica, a temperaturas superiores a la de transición vítrea, deben ser considerados como artificios experimentales. Un estudio completo de los fundamentos de las medidas mecanodinámicas puede encontrarse en libros dedicados al tema ⁽⁸⁻¹⁵⁾, algunos de los cuales son ya clásicos y otros que han ido apareciendo a medida que se extiende el ámbito de estas medidas.

APLICACIONES

De acuerdo con lo señalado hasta aquí, cualquier fenómeno que ocurra en un polímero (o un material viscoelástico, en general) y que suponga disipación de parte de la energía suministrada, se reflejará en su comporta-

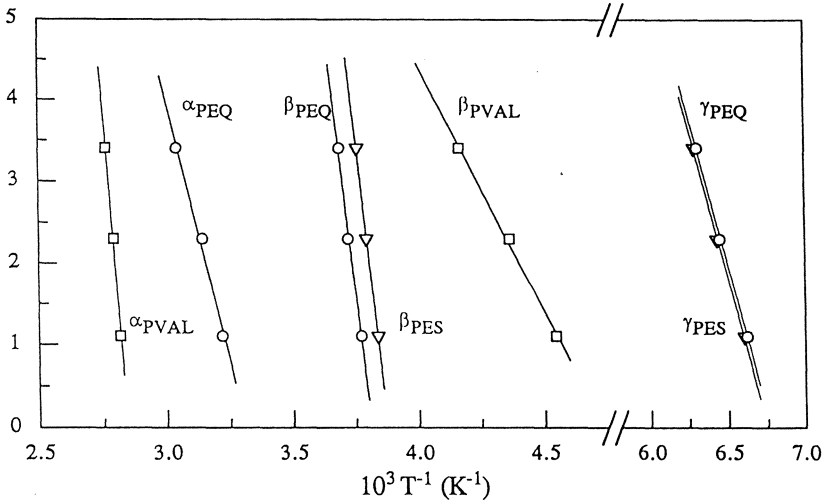


Fig. 3.- Mapas para el cálculo de la energía de activación, de acuerdo con la ley de Arrhenius, para diferentes relajaciones en polietileno (PE), tanto subenfriado (Q) como cristalizado (S), y en poli(alcohol vinílico) (PVAL).

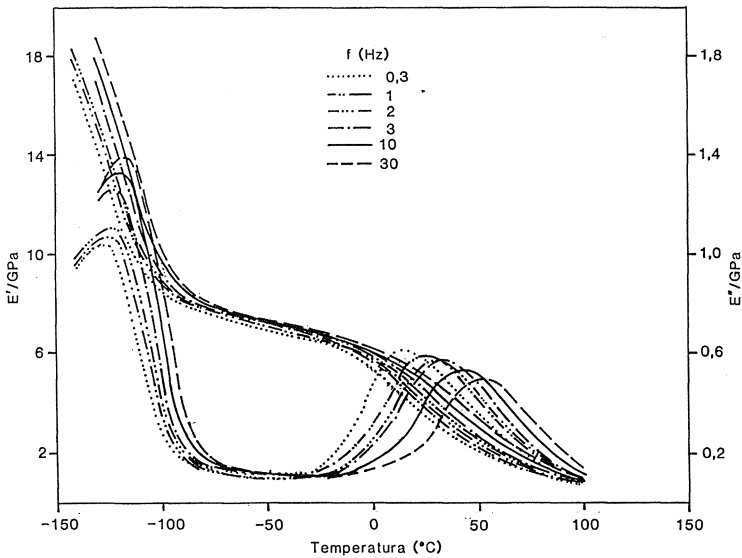


Fig. 4.- Variación de las partes de almacenamiento y pérdida del módulo de Young (E' y E'' , respectivamente) en función de la temperatura, para las frecuencias que se indican.

miento mecanodinámico y podrá estudiarse mediante los métodos descritos. Dependiendo de los intervalos de frecuencias y temperaturas en que tenga lugar el proceso y del valor del módulo del polímero, los instrumentos a utilizar serán diferentes. Mediante el aparato más adecuado en cada caso se pueden resolver los problemas enumerados a continuación, sin que la lista tenga carácter exhaustivo.

1. Temperatura de transición vítrea y estudio de la influencia de diversas variables (peso molecular, entrecruzamiento, plastificación, cristalinidad) sobre ella.

2. Temperatura, intensidad y energía de activación de las relajaciones secundarias asociadas con las fases cristalina y amorfa.

3. Longitud del plegado en polímeros cristalinos, a partir de la temperatura de la relajación α .

4. Pesos moleculares, mediante calibrado de los mínimos de amortiguamiento por encima de la temperatura de transición vítrea.

5. Grado de entrecruzamiento, a partir del desfase o de la parte real del módulo, según se trate de entrecruzamientos bajos o altos, respectivamente.

6. Fin de la reacción de curado en resinas termoestables.

7. Temperatura de transición vítrea y composición de copolímeros, mediante calibrado de la anchura de la relajación en la zona de transición vítrea.

8. Composición y concentración de componentes en polimezclas y copolímeros de bloque.

9. Compatibilidad de mezclas de polímeros.

10. Orientación en polímeros estirados a partir de los valores de los módulos.

11. Adhesión y fricción en polímeros cargados.

12. Amortiguamiento de vibraciones y aislamiento acústico.

13. Resistencia al impacto y temperatura de reblandecimiento de polímeros.

Entre todas estas aplicaciones se tratarán a continuación algunas, la mayoría de ellas relacionadas con nuestros trabajos sobre análisis mecanodinámico y algunas recogidas parcialmente en revisiones anteriores ^(16,17).

RELAJACIONES EN POLIETILENO

El polietileno ramificado presenta tres relajaciones que se denominan α , β y γ , por orden decreciente de temperaturas, mientras que en el lineal no aparece la relajación β (Figura 4). La relajación γ , que tiene lugar en las proximidades de -120 °C, a 1 Hz ⁽¹⁸⁻²⁰⁾, aparece también en otros muchos polímeros como poliamidas, polialquilacrilatos, polioxidos ⁽²¹⁻²³⁾, polisulfóxidos ⁽²⁴⁾, poli- α -olefinas ⁽²⁵⁾ y polibenzoatos cristalinos líquidos con espaciadores oxietilénicos ⁽²⁶⁻³⁰⁾, y su estudio es aún hoy objeto de interés, tanto por presentar problemas no esclarecidos como por la misma generalidad de su existencia.

La explicación más antigua para la relajación γ fue que aparece en polímeros con secuencias de al menos tres grupos metileno contiguos, en la cadena principal o en las secundarias, siempre que dichas secuencias estén en la fase amorfa y puedan tener movimientos conjuntos de tipo manivela ⁽³¹⁾. La energía de activación de este mecanismo fue calculada de modo teórico ⁽³²⁾ y coincide bien con los resultados obtenidos a partir de los mapas de relajación de medidas mecanodinámicas (≈ 40 kJ/mol). Como los movimientos de manivela tienen lugar en la zona amorfa de los polímeros un polietileno teóricamente 100% cristalino no presentaría esta relajación. Posteriormente se revisaron los mecanismos de estos movimientos restringidos de tipo manivela ⁽³³⁾ y se propuso que la relajación γ se origina por la formación, inversión y propagación de pliegues en la parte amorfa de las cadenas polimetilénicas ⁽³⁴⁾. La comprobación experimental de la presencia de esta relajación en cadenas polioxietilénicas ⁽²⁶⁻³⁰⁾ (Figura 5) ha llevado a nuestro grupo de trabajo a estudiar la dinámica conformacional de este tipo de cadenas y a concluir que los movimientos de pliegues en ellas pueden explicarse con cálculos de dinámica molecular ⁽³⁵⁾.

Los polímeros semicristalinos suelen presentar una relajación asociada preferentemente con la fase cristalina, que se produce a temperaturas superiores a la de la transición vítrea e inferiores a la de fusión. En el caso del polietileno la relajación que se produce a temperatura más alta se denomina α , está asociada preferentemente con la fase cristalina del polímero y aparece como consecuencia de movimientos de rotación en las laminillas cristalinas ⁽³⁶⁻³⁸⁾, si bien éstas no son la única causa de la relajación, que

debe considerarse como un proceso complejo producido también por reorientación de los pliegues de la cadena, engrosamiento de las laminillas e incluso algún tipo de contribución de la zona amorfa⁽³⁹⁾.

La naturaleza de la relajación α del polietileno puede también estudiarse mediante modificación controlada de su zona cristalina, a través de cloración en fase heterogénea y en condiciones muy suaves, que producen un ataque selectivo de la zona amorfa en los primeros estadios de la reacción⁽⁴⁰⁾. La Figura 6 representa la variación de la temperatura a que tiene lugar la relajación α en función del contenido de cloro, presentando un mínimo para el porcentaje correspondiente a la cloración total de la zona amorfa. Para porcentajes mayores comienza el ataque de las zonas cristalinas y la temperatura de la relajación α aumenta, pudiéndose extrapolar tentativamente hacia el valor correspondiente a la temperatura de transición vítrea del poli(cloruro de vinilo). Esta interpretación de los resultados se confirma con los valores de la energía de activación de la relajación α en las diferentes muestras, que sólo corresponden al valor habitual en el caso del polietileno puro, siendo mucho mayor (>400 kJ/mol) en las muestras cloradas, al igual que para la transición vítrea del poli(cloruro de vinilo). Asimismo, estos resultados confirman las consideraciones sobre la naturaleza compleja de la relajación α ⁽³⁹⁾, que propugnan una contribución a ella de la zona amorfa.

ORIENTACIÓN EN POLÍMEROS

Si bien las gráficas más usuales al tratar de medidas mecanodinámicas son las que representan la variación de la parte imaginaria del módulo en función de la temperatura y/o frecuencia, también de las variaciones de la parte real del módulo puede obtenerse información, sobre todo cuando se trata de polímeros orientados. Para estudiar las variaciones de la parte real del módulo debe elegirse una temperatura suficientemente alejada de las zonas de relajación, en las que los efectos de la orientación pueden ser contrapuestos. En el caso del polietileno estirado puede considerarse que a -50 °C los movimientos moleculares están prácticamente congelados, correspondiendo a mínimos en la variación del desfase con la temperatura.

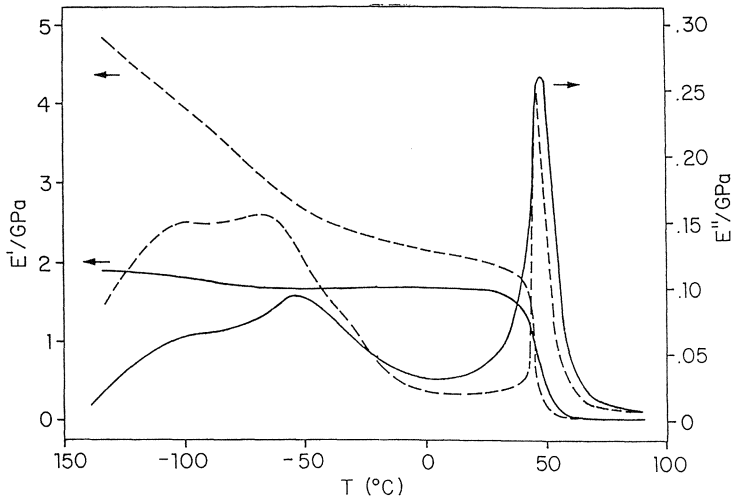


Fig. 5.- Variación de las componentes del módulo de Young complejo, a 10 Hz, para poli (benzoato de dietilenglicol). Las líneas continua y discontinua corresponden, respectivamente, a una muestra subenfriada y otra sometida a relajación estructural (envejecimiento físico) durante 14 meses

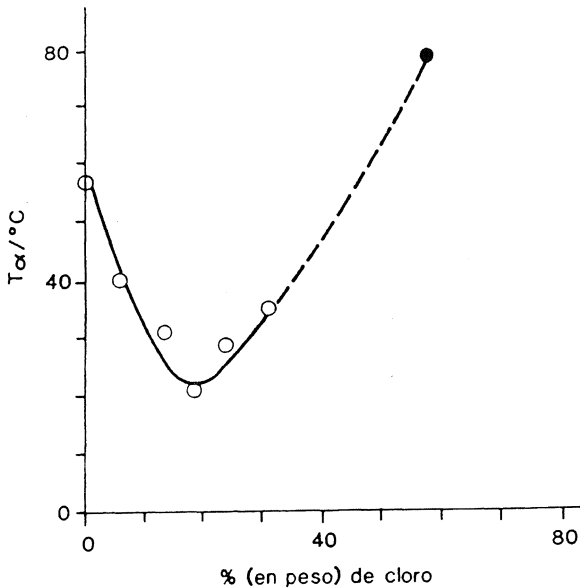


Fig. 6.- Efecto del contenido de cloro sobre las temperaturas de la relajación α del polietileno clorado. El punto macizado señala la temperatura de transición vítrea del poli(cloruro de vinilo)

A aquella temperatura los módulos de almacenamiento aumentan linealmente con la relación de estirado (Figura 7). La recta obtenida tiene un coeficiente de correlación bueno ($r = 0.993$), máxime si tenemos en cuenta que las muestras de polietileno sin estirar tienen un factor de forma diferente de las estiradas, y responde a la ecuación:

$$E'_{-50\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1.45 \lambda \text{ (GPa)} \quad [10]$$

que permite determinar el módulo de Young de diferentes polietilenos lineales en función de la relación de estirado, λ ⁽¹⁸⁾. La orientación en polietileno conduce a un desplazamiento de la relajación α , asociada a la fase cristalina, a temperaturas más elevadas a medida que aumenta la temperatura a la que se realiza el proceso de estirado. Además, la energía de activación de esta relajación aumenta al hacerlo la razón de estirado del polietileno, debido a la mayor energía necesaria para los movimientos moleculares cuando las cadenas están mejor ordenadas.

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Al igual que se mide la temperatura de transición vítrea (T_g) por métodos mecanodinámicos también se pueden realizar estudios de la influencia de diferentes factores sobre dicha temperatura. Así, el entrecruzamiento aumenta la T_g y ensancha la zona de transición; y junto con la disminución de la T_g por adición de plastificantes se produce el desplazamiento de los máximos, la variación de su intensidad y el incremento de la anchura de la zona de relajación. Además, como la T_g de un copolímero depende de las de los homopolímeros que lo forman y sus respectivas concentraciones, las medidas dinámicas nos permiten estudiar la heterogeneidad de los copolímeros en función de la anchura de los máximos de relajación ⁽⁴¹⁾. En copolímeros de injerto y polimezclas la existencia de dos fases les hace presentar dos máximos en lugar de uno, y a las mismas temperaturas aproximadamente que los polímeros puros. A medida que aumenta la compatibilidad entre los componentes de una polimezcla el espectro de relajación de ésta deja de parecerse a la simple superposición de las relajacio-

nes de los componentes para mostrar una forma característica en la polimezcla compatible, con su propia Tg. Estos cambios graduales en el comportamiento dinámico de polimezclas a medida que aumenta la compatibilidad, permite estudiar ésta mediante medidas dinámicas y relacionar los resultados con los tamaños de partícula obtenidos con otras técnicas, como el microscopio electrónico.

PRESENCIA DE AGUA EN POLÍMEROS

Es bien conocido el efecto de la humedad en las poliamidas, que tiene repercusión en el comportamiento mecanodinámico. Así, la relajación que ocurre en la poliamida 6 pura a 95 °C (considerada como su Tg), tiene lugar a 3 °C cuando la fracción de agua absorbida es del 100%. Este efecto de plastificación tan acusado puede atribuirse tanto al debilitamiento de los puentes de hidrógeno entre cadenas como a que la rigidez de la cadena, ocasionada por los impedimentos estéricos que producen dichos enlaces de hidrógeno, disminuye notablemente. La primera de estas causas es la que tiene un resultado más acusado a niveles elevados de contenido en agua, como lo demuestra el hecho de que la energía de activación para esta relajación en poliamida 6 seca es de 400 kJ/mol y, sin embargo, cuando el porcentaje de agua es del 10% esta energía de activación disminuye a 250 kJ/mol, debido a la disminución de la magnitud de la interacción entre cadenas. La disminución de la Tg con la humedad es menor a medida que aumenta la longitud de la cadena alifática de la poliamida, debido a que es menor la cantidad de agua absorbida por las poliamidas con más número de metilenos a igualdad de condiciones de humedad relativa ambiental.

Por otra parte, pequeñas cantidades (menores del 5%) de agua absorbida por los polímeros dan lugar a una relajación alrededor de -80°C cuya intensidad se ha podido relacionar a veces con la concentración de estas trazas de agua. La existencia de esta relajación, que conlleva una disipación de energía a bajas temperaturas, ha de tenerse en cuenta en las aplicaciones tecnológicas de los polímeros de altas prestaciones, como es el caso de las poliimidas que hemos estudiado en uno de nuestros trabajos ⁽⁴²⁾.

RELAJACIÓN DEL GRUPO CICLOHEXILO

La influencia del grupo ciclohexilo en las relajaciones de los polímeros que lo contienen en la cadena lateral ha sido estudiada ampliamente ⁽⁴³⁾. En el ciclohexano seis átomos de hidrógeno se denominan ecuatoriales y determinan el plano del anillo; de los otros seis átomos –axiales–, tres están por encima de este plano y los otros tres por debajo. Ello hace posible que la conformación en silla (más probable que la conformación en bote debido a su menor energía) presente dos formas diferentes por paso de los átomos ecuatoriales a posiciones axiales y viceversa. La energía de activación de este proceso es de 50 kJ/mol y no se ve afectada por la presencia de plastificante o comonomero en el polímero. Los polímeros que contienen el grupo ciclohexilo en la cadena principal pueden presentar igualmente esta relajación ^(44,45).

Como era de esperar, el análisis mecanodinámico se han aplicado también a **polímeros naturales**. Así, ha sido muy utilizado en el estudio de almidón y de fibras celulósicas y se han medido módulos de relajación de la queratina del pelo humano. También se ha trabajado con materiales aún menos convencionales, como ha sido el caso del estudio de las propiedades dinámicas de músculos de buey durante el tiempo de desarrollo de la rigidez cadavérica.

RELACIONES CON OTRAS PROPIEDADES TECNOLÓGICAS

La existencia de una relación entre el comportamiento mecanodinámico y la **resistencia al impacto** ha sido señalada desde los primeros años de las medidas dinámicas ⁽⁴⁶⁾ y es aún objeto de estudio ⁽⁴⁷⁻⁵⁰⁾. Este interés mantenido sobre la relación entre ambos temas se debe no sólo a las aplicaciones prácticas de los resultados, sino también a que se trata de un campo susceptible de estudios teóricos, al relacionar fenómenos viscoelásticos lineales, como son las relajaciones mecanodinámicas, con fenómenos claramente no lineales y debidos a grandes deformaciones, como son los de fractura y resistencia al impacto. Sin embargo, los movimientos

moleculares que producen las relajaciones son realmente el umbral de las deformaciones moleculares irreversibles, en las cuales tienen una contribución importante.

La correlación entre máximos de valores de resistencia al impacto y de desfase mecanodinámico, en función de la temperatura, está bien establecida para algunos polímeros y es particularmente llamativo el paralelismo en el poli(tetrafluoretileno) ⁽⁴⁸⁾. Pero se trata de un fenómeno general que ha sido puesto de manifiesto en otros casos ⁽⁵¹⁾. Así los polímeros que a temperatura ambiente tienen valores de resistencia al impacto elevados también presentan en dicha zona máximos de relajación, si bien esta correspondencia no se cumple cuando las relajaciones se deben a grupos en las cadenas secundarias. Parece necesario, por tanto, un nivel elevado de movilidad molecular para que las relajaciones, aunque sean secundarias, tengan influencia sobre la resistencia al impacto. Un ejemplo claro de este comportamiento es el poliestireno de alto impacto, que presenta un máximo de pérdidas alrededor de -50 °C debido al polibutadieno que lo modifica. Para algunos casos de modificación de polímeros como poli(cloruro de vinilo) ⁽⁵²⁾ o poliestireno ⁽⁵³⁾, también se han relacionado los datos de relajaciones viscoelásticas y resistencia al impacto.

Uno de los campos de aplicación en que se aprovecha la capacidad de disipación de energía por los materiales polímeros es el de la **automoción**. Así, un paragolpes de plástico no solo pesa muy poco y es susceptible de una mejor integración en el diseño del automóvil sino que también puede disipar la energía del golpe y puede elegirse el material más adecuado para la temperatura de trabajo, procurando que presente en ella un valor alto de resistencia al impacto.

Igualmente se ha encontrado un señalado paralelismo entre los valores de **microdureza** y los máximos del módulo de pérdida a las temperaturas de transición vítrea del polipropileno ⁽⁵⁴⁾ y de algunos poliésteres ⁽⁵⁵⁾ y en las zonas de relajaciones secundarias del polietileno ⁽⁵⁶⁾. Si bien los aumentos de microdureza a la temperatura de transición vítrea son mucho más nítidos que los máximos del módulo de pérdida, los incrementos relativos de ambas variables son cuantitativamente similares, resultados éstos que a pesar de ser recientes eran predecibles en función del paralelismo entre relaciones viscoelásticas y máximos de resistencia al impacto, ya que la

microdureza mide la resistencia a la deformación permanente que produce un punzón al penetrar en un material, y esta penetración puede considerarse como un microimpacto. Se ha de tener en cuenta que el incremento casi puntual de la microdureza a la temperatura de transición vítrea viene seguido de una caída sostenida de la microdureza (más pronunciada en el caso de polímeros amorfos) a temperaturas superiores a la T_g .

La disipación de energía mecánica que tiene lugar en los polímeros se aprovecha en muchas otras aplicaciones técnicas. El **control de ruidos y de vibraciones superficiales**, tanto en materiales simples como en compuestos y laminados, utilizados ampliamente en vehículos espaciales y en la formulación de pinturas «silenciosas», exige conocer la localización de las relajaciones viscoelásticas del material en los intervalos de temperatura y frecuencia de trabajo. Por su parte, los metales tienen valores de amortiguamiento muy pequeños, entre 1 y 4 milésimas, mientras que los valores usuales de los polímeros son hasta 100 veces mayores. En el caso concreto de amortiguamiento de ruidos, como la capacidad de producción de éstos por un material aumenta al hacerlo su módulo dinámico y al disminuir su amortiguamiento mecánico, la elección del polímero más adecuado vendrá condicionada por estos factores y por el tipo de unión deseado con los demás materiales.

En los estudios de **adhesión** de materiales reforzados se ha encontrado que la disipación total de energía tiene una componente debida a la ausencia de adhesión perfecta en la interfase; dicha componente puede obtenerse mediante medidas mecanodinámicas y relacionarse con otros ensayos de adhesión y pelado⁽⁵⁷⁾. Además, en las aplicaciones de los materiales compuestos, polimezclas y copolímeros de bloque, tienen importancia no sólo los fenómenos interfaciales sino también la estructura y disposición relativa de los componentes, que también pueden estudiarse por medidas dinámicas.

Las medidas mecanodinámicas se han aplicado también al estudio de la **adherencia de neumáticos**, obteniéndose una buena concordancia entre la resistencia al deslizamiento en firme mojado y el valor máximo del desfase⁽⁵⁸⁾, así como la relación entre el dibujo de la superficie del neumático y el desfase⁽⁵⁹⁾. Pues si bien ya se conocía que la resistencia al deslizamiento aumentaba al hacerlo la temperatura de transición vítrea, esta regla

general presentaba algunas excepciones, que no se producen cuando la correlación se hace con el valor máximo alcanzado por $\tan \delta$ en la zona de la transición vítrea. Este ejemplo de aplicación de las relajaciones viscoelásticas en cauchos nos permite comentar el efecto del **comportamiento mecanodinámico no lineal**, que suele presentarse en el caso de cauchos cargados con negro de humo. Se ha de tener en cuenta que las técnicas mecanodinámicas referidas en este resumen suponen un comportamiento viscoelástico lineal del material, es decir, que los valores numéricos de los módulos no se vean afectados por la amplitud de la oscilación a que se somete la probeta. Si esto no ocurre, se han de mejorar las condiciones de trabajo hasta recuperar la proporcionalidad entre esfuerzo y deformación en que se basan los analizadores mecanodinámicos.

Como **resumen**, podemos indicar que en el campo de las medidas mecanodinámicas predominaron hasta hace veinte años los instrumentos artesanales, pero desde entonces la instrumentación se ha perfeccionado y automatizado, abriendo paso a una época en que estas técnicas empezarán a considerarse habituales tanto en centros de investigación como en laboratorios de desarrollo e incluso de control de calidad.

Agradecimiento

El autor agradece a todos los co-autores de las publicaciones propias citadas en la bibliografía las muchas horas de trabajo conjunto, que hicieron posibles aquellas publicaciones y que han facilitado la presente conferencia de revisión.

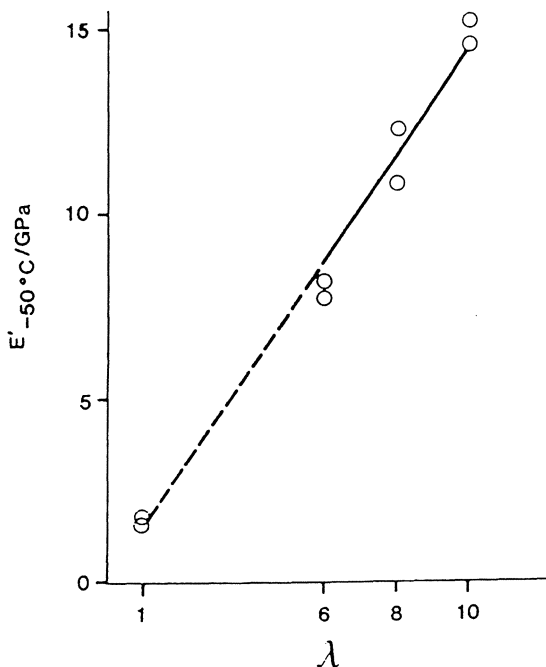


Fig. 7.- Variación de la componente real del módulo de Young, a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, para filamentos de polietileno con diferentes relaciones de estirado.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- P. Moreno, J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *Rev. Plást. Mod.* **179**, 699 (1971)
- 2.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *An. Fís.* **68**, 207 (1972)
- 3.- Norma ASTM D 2236. «Standard Test Method for Dynamic Mechanical Properties of Plastics by Means of a Torsional Pendulum»
- 4.- M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* **23**, 41 (1963)
- 5.- K. Arai, O. Yano, Y. Wada, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **11**, 267 (1968)
- 6.- J.K. Gillham, *Appl. Polym. Symp.* **2**, 45 (1966)

- 7.- D.J. Plazek, G.F. Gu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 1551 (1982)
- 8.- N.G. Mc Crum, B.E. Read, G. Williams, «Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids». Wiley, London, 1967
- 9.- J.D. Ferry, «Viscoelastic Properties of Polymers». Wiley, New York, 1970
- 10.- T. Murayama, «Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material». Elsevier, Amsterdam, 1978
- 11.- «Molecular Basis of Transitions and Relaxations». D.J. Meier, ed. Gordon and Breach Sci. Pub. London, 1978
- 12.- R.T. Bailey, A.M. North, R.A. Pethrick, «Molecular Motion in High Polymers». Claredon Press, Oxford, 1981
- 13.- I.M. Ward, «Mechanical Properties of Solid Polymers». Wiley, New York, 1985
- 14.- R.E. Wetton, «Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers». Contribución en «Developments in Polymer Characterisation-5», J.V. Dawkins, ed. Elsevier Appl. Sci. Pub. London, 1986
- 15.- L.E. Nielsen, R.F. Landel, «Mechanical Properties of Polymers and Composites». Marcel Dekker, New York, 1994
- 16.- J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.* **234**, 811 (1975)
- 17.- J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.* **350**, 167 (1985)
- 18.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *An. Fís.* **70**, 348 (1974)
- 19.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, C. Aguilar, M.C. Martínez, *J. Mater. Sci.* **25**, 4162 (1990)
- 20.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, M.C. Martínez, C. Aguilar, *Br. Polym. J.* **22**, 95 (1990)
- 21.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, J. Tinas, *An. Fís.* **73**, 79 (1977)
- 22.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, *An. Fís.* **73**, 267 (1977)
- 23.- J.M. Pereña, C. Marco, *Makromol. Chem.* **181**, 1525 (1980)
- 24.- J.M. Pereña, C. Marco, A. Bello, J.M.G. Fatou, *Macromolecules*, **17**, 348 (1984)
- 25.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, P. Locatelli, Z.-Q. Fan, D. Zucchi, *Polymer Bull.* **35**, 249 (1995)
- 26.- J.M. Pereña, M.M. Marugán, A. Bello, E. Pérez, *J. Non-Cryst.*

Solids, **131-133**, 891 (1991)

27.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, *Polymer*, **34**, 2344 (1993)

28.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, V. Lorenzo, *Polymer*, **35**, 3686 (1994)

29.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, *Macromol. Reports*, **A31**, 953 (1994)

30.- R. Benavente, Z. Zhen, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, *Polymer*, **37**, 2379 (1996)

31.- T.F. Schatzki, *J. Polym. Sci.* **57**, 496 (1962)

32.- R.F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.* **36**, 1303 (1963)

33.- R.G.C. Arridge, *Rev. Deform. Behav. Mater.* **3**, 249 (1981)

34.- R.H. Boyd, *Polymer* **26**, 1123 (1985)

35.- N.J. Heaton, R. Benavente, E. Pérez, A. Bello, J.M. Pereña, *Polymer*, **37**, 3791 (1996)

36.- J.M. Pereña, R. Benavente, J.M.G. Fatou, *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 687 (1982)

37.- R.H. Boyd, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **13**, 2345 (1975)

38.- R.H. Boyd, S.M. Breitling, *Macromolecules*, **7**, 855 (1974)

39.- N.G. Mc Crum, «Polyethylene: Detailed Interpretation of Mechanical Relaxation in a Crystalline Polymer». Contribución en ref. 11

40.- J.M. Pereña, J.M.G. Fatou, J. Guzmán, *Makromol. Chem.* **181**, 1349 (1980)

41.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello, V. Lorenzo, «Dynamic mechanical relaxations of an amorphous copolyester». Contribución en «Trends in non-crystalline solids», A. Conde, C.F. Conde, M. Millán, eds. World Scientific, Singapore, 1992

42.- J.M. Pereña, *Angew. Makromol. Chem.* **106**, 61 (1982)

43.- J. Heijboer, «Molecular Origin of the Cyclohexyl Loss Peak». Contribución en ref. 11

44.- C.C. González, J.M. Pereña, A. Bello, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **26**, 1397 (1988)

45.- R. Benavente, J.M. Pereña, *Makromol. Chem.* **189**, 1207 (1988)

46.- P.I. Vincent, *Polymer*, **1**, 425 (1960)

47.- J. Heijboer, *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 3755 (1968)

- 48.- P.I. Vincent, *Polymer*, **15**, 111 (1974)
- 49.- R.N. Haward, C.B. Bucknall, *Pure Appl. Chem.* **46**, 227 (1976)
- 50.- J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.* **306**, 657 (1981)
- 51.- J.A. Sauer, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **32**, 69 (1971)
- 52.- A. Genze, *Pure Appl. Chem.* **18**, 551 (1969)
- 53.- T.T. Jones, *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 3845 (1968)
- 54.- B. Martín, J.M. Pereña, J.M. Pastor, J.A. de Saja, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 1027 (1986)
- 55.- C.C. González, J.M. Pereña, A. Bello, B. Martín, J.C. Merino, J.M. Pastor, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1418 (1989)
- 56.- J.M. Pereña, B. Martín, J.M. Pastor, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 349 (1989)
- 57.- T. Murayama, E.L. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 669 (1973)
- 58.- R.H. Rahalkar, *Rubber Chem. Technol.* **62**, 246 (1989)
- 59.- A.N. Gent, N. Mifune, *Rubber Chem. Technol.* **64**, 661 (1991)