



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE ENXEÑERÍA INDUSTRIAL II

Tesis doctoral

MODELIZACIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA
CON RELAJACIÓN ENTÁLPICA A PARTIR DE DATOS TÉRMICOS

Autor:

Jorge José López Beceiro

Directores:

Ramón Pedro Artiaga Díaz

Salvador Naya Fernández

Ferrol, 2011

A Belén y Sara

Índice de contenido

| | |
|--|-----|
| Agradecimientos | iii |
| Resumen | v |
| Resumo | vii |
| Abstract | ix |
| Prólogo | xi |
| 1. La transición vítrea y las técnicas experimentales | 1 |
| 1.1. Resumen..... | 3 |
| 1.2. Introducción..... | 3 |
| 1.3. Transición vítrea..... | 5 |
| 1.3.1. Temperatura de transición vítrea, T_g | 5 |
| 1.3.2. Fundamentos físicos..... | 6 |
| 1.3.2.1. Aspectos termodinámicos de la transición vítrea..... | 6 |
| 1.3.2.2. Aspectos cinéticos de la transición vítrea..... | 7 |
| a) Tiempo o velocidad de ensayo..... | 7 |
| b) Efecto combinado de la historia térmica y de la presión..... | 8 |
| c) Formación del vidrio a volumen constante..... | 10 |
| 1.3.3. Relajación estructural..... | 12 |
| 1.3.3.1. Características de la relajación estructural..... | 14 |
| 1.3.3.2. Relajación entálpica..... | 18 |
| 1.4. Técnicas experimentales..... | 20 |
| 1.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 20 |
| 1.4.2. Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC)..... | 21 |
| 1.4.3. Equipo MTDSC utilizado..... | 24 |
| 1.4.4. Medidas de temperatura de transición vítrea..... | 26 |
| 1.4.4.1. DSC..... | 26 |
| 1.4.4.2. MTDSC..... | 28 |
| 1.5. Conclusiones..... | 29 |
| 2. Modelo propuesto de separación del flujo de calor reversing y nonreversing | 31 |
| 2.1. Resumen..... | 33 |
| 2.2. Introducción..... | 33 |
| 2.3. Experimental..... | 35 |
| 2.4. Modelo propuesto..... | 37 |
| 2.4.1. Estimación de los parámetros del modelo..... | 39 |
| 2.5. Resultados y discusión..... | 40 |
| 2.5.1. Significado físico de los parámetros..... | 46 |
| 2.5.2. Relación de los procesos implicados con la conversión..... | 47 |
| 2.6. Conclusiones..... | 47 |
| 3. Diagnóstico del modelo propuesto | 49 |
| 3.1. Resumen..... | 51 |
| 3.2. Introducción..... | 51 |
| 3.2.1. Regresión no lineal..... | 52 |
| 3.2.2. Método simplex de Nelder-Mead..... | 53 |
| 3.2.3. Métodos de diagnóstico utilizados..... | 55 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. Experimental..... | 56 |
| 3.4. Estimación paramétrica del flujo de calor obtenido en ensayos modulados..... | 56 |
| 3.4.1. Diagnósis del modelo..... | 58 |
| 3.4.2 Reducción del número de datos..... | 59 |
| 3.5. Estimación paramétrica del flujo de calor total obtenido en ensayos no modulados..... | 64 |
| 3.5.1. Diagnósis del modelo..... | 65 |
| 3.5.2. Reducción del número de datos..... | 66 |
| 3.6. Conclusiones..... | 72 |
| 3.7. Anexos..... | 73 |
| 3.7.1. Código R utilizado..... | 73 |
| 3.7.1.1. Reducción de datos..... | 73 |
| 3.7.1.2. Diagnósis del modelo..... | 74 |
| 3.7.2. Contraste de hipótesis sobre la igualdad de parámetros (sin y con reducción de puntos)..... | 76 |
| 3.7.2.1. Ensayos modulados: 0 horas de envejecimiento..... | 76 |
| 3.7.2.2. Ensayos modulados: 1 hora de envejecimiento..... | 79 |
| 3.7.2.3. Ensayos no modulados: 0 minutos de envejecimiento..... | 81 |
| 3.7.2.4. Ensayos no modulados: 10 minutos de envejecimiento..... | 83 |
| 3.7.2.5. Cuadro resumen..... | 85 |
| 4. Estudio del envejecimiento según el modelo propuesto..... | 87 |
| 4.1. Resumen..... | 89 |
| 4.2. Experimental..... | 89 |
| 4.3. Resultados..... | 90 |
| 4.3.1. MTDSC..... | 90 |
| 4.3.2. Ajustes..... | 91 |
| 4.3.3. Comparativa MTDSC - Ajustes..... | 93 |
| 4.3.4. Influencia del envejecimiento en los parámetros..... | 104 |
| 4.5. Conclusiones..... | 108 |
| 5. Simplificación del modelo y aplicación al estudio del envejecimiento del PS..... | 109 |
| 5.1. Resumen..... | 111 |
| 5.2. Introducción..... | 111 |
| 5.3. Experimental..... | 112 |
| 5.4. Resultados..... | 112 |
| 5.4.1. MTDSC..... | 112 |
| 5.4.2. Ajustes..... | 114 |
| 5.4.3. Comparativa MTDSC – Ajustes..... | 117 |
| 5.4.3.1. PS_a..... | 117 |
| 5.4.3.2. PS_b..... | 120 |
| 5.4.4. Influencia del envejecimiento en los parámetros..... | 123 |
| 5.4.4. Evaluación del efecto de la frecuencia..... | 127 |
| 5.5. Conclusiones..... | 129 |
| 6. Conclusiones y líneas futuras..... | 131 |
| 6.1. Conclusiones y objetivos alcanzados..... | 133 |
| 6.2. Líneas futuras..... | 133 |
| Referencias..... | 135 |
| Índice de figuras..... | 143 |
| Índice de tablas..... | 147 |

Agradecimientos

Aprovecho estas breves líneas para mostrar mi más sincero agradecimiento a los dos directores de esta tesis, Ramón Artiaga y Salvador Naya. A Ramón, por que de él nació la idea que originó este trabajo, por su total implicación en este trabajo, por su optimismo y entusiasmo contagiosos. A Salvador, por sus consejos, por estar siempre disponible y llevar el “peso estadístico” del trabajo. Gracias Ramón. Gracias Salvador.

También deseo agradecer la participación de Javier Tarrío, desde el inicio al final de la investigación. Las primeras pruebas, los primeros ajustes, las búsquedas bibliográficas fueron trabajos compartidos. Un placer trabajar contigo. Gracias por las ayudas con el R y la estadística. Gracias Javier.

Otra persona importante en el desarrollo de esta tesis fue Carlos Gracia, probablemente el mejor “ensayista” (en análisis térmico y reología) de España. Gracias por compartir tus conocimientos, tanto el campo científico como en el técnico. Gracias Carlos.

De igual modo quiero mostrar mi agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación por la financiación mediante el proyecto MTM2008-00166 y a la Xunta de Galicia por el proyecto 10 PXIB 103 272 PR.

Resumen

El objetivo de este trabajo es modelizar la curva de flujo de calor total que se obtiene a partir de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) estándar en el rango de temperaturas de la transición vítrea y la recuperación entálpica. Para ello se propone un modelo matemático que permite la estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing (se utiliza la denominación inglesa para evitar la confusión con procesos termodinámicamente reversibles o irreversibles) a partir de la curva de flujo de calor total obtenida en un ensayo de calorimetría diferencial de barrido. El modelo se ajusta de forma óptima a la curva de flujo de calor total mediante técnicas de regresión no lineal. Análogamente al MTDSC, el modelo propuesto permite separar los procesos reversing y nonreversing, pero con la diferencia importante de que al trabajar con datos de flujo de calor total, las señales separadas no se verán afectadas por la frecuencia de modulación. Teniendo en cuenta estas diferencias, la separación obtenida con el modelo se compara con la obtenida mediante MTDSC y se obtiene una estimación del efecto de la frecuencia. La posibilidad de aplicar este modelo resulta de especial interés en el estudio del envejecimiento físico de materiales amorfos o parcialmente amorfos, los cuales al ser almacenados a temperaturas inferiores a su temperatura de transición vítrea, evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio experimentando lo que se conoce como relajación entálpica. En esas situaciones, el estudio de la transición vítrea mediante DSC estándar es muy complicado, a no ser que se borre previamente la historia térmica, lo cual alteraría el material. Conviene destacar que la importancia del modelo no radica en poder obtener mediante DSC estándar algo similar a lo que se obtiene mediante MTDSC, sino en que la estimación de la temperatura de transición vítrea obtenida está libre, a diferencia del caso MTDSC, del efecto de la frecuencia.

Resumo

O obxectivo deste traballo é modelizar a curva de fluxo de calor total que se obtén a partir de ensaios de calorimetría diferencial de varrido (DSC) estándar no rango de temperaturas da transición vítrea e a recuperación entálpica. Para iso propónse un modelo matemático que permite a estimación das curvas de fluxo de calor reversing e non-reversing (utilízase a denominación inglesa para evitar a confusión con procesos termodinamicamente reversibles ou irreversibles) a partir da curva de fluxo de calor total obtida nun ensaio de calorimetría diferencial de varrido. O modelo axústase de forma óptima á curva de fluxo de calor total mediante técnicas de regresión non lineal. Analogamente ao MTDSC, o modelo proposto permite separar os procesos reversing e non-reversing, pero coa diferenza importante de que ao traballar con datos de fluxo de calor total, os sinais separados non se verán afectadas pola frecuencia de modulación. Tendo en conta estas diferenzas, a separación obtida co modelo compárase coa obtida mediante MTDSC e obtense unha estimación do efecto da frecuencia. A posibilidade de aplicar este modelo resulta de especial interese no estudo do avellentamento físico de materiais amorfos ou parcialmente amorfos, os cales ao ser almacenados a temperaturas inferiores á súa temperatura de transición vítrea, evolucionan espontaneamente cara a un estado de equilibrio experimentando o que se coñece como relaxación entálpica. Nesas situacións, o estudo da transición vítrea mediante DSC estándar é moi complicado, a non ser que se borre previamente a historia térmica, o cal alteraría o material. Convén destacar que a importancia do modelo non radica en poder obter mediante DSC estándar algo similar ao que se obtén mediante MTDSC, senón en que a estimación da temperatura de transición vítrea obtida está libre, a diferenza do caso MTDSC, do efecto da frecuencia.

Abstract

The aim of this work is to model the total heat flow curve obtained by standard differential scanning calorimetry (DSC) in the glass transition-enthalpy recovery range of temperature. To this aim, a mathematical model is proposed, which allows to estimate the reversing and non-reversing curves from the total heat flow curve obtained in a standard DSC test. The model is optimally fitted to the total heat flow curve by non linear regression techniques. Similarly to modulated temperature-DSC (MTDSC), the model allows for separation of the reversing and non-reversing processes, but with the important difference consisting in that, since only total heat flow data are involved in the calculation, the separated signals will not be affected by the modulation frequency. Taking these differences into account, the separation obtained by the model is compared to the one obtained by MTDSC, and an estimation of the frequency effect is also obtained. The possibility of applying this model is of great interest for the study of the physical aging of noncrystalline or partially noncrystalline materials, which when stored at temperatures below its glass transition temperature, evolve spontaneously toward a state of equilibrium, experiencing what is known as enthalpy relaxation. In those situations, the study of the glass transition by standard DSC is very complicated, unless the thermal history is previously erased, which would alter the material itself. It should be mentioned that the importance of the proposed model does not lie on the possibility of obtaining by standard DSC something similar to what is obtained by MTDSC, but on the fact that the obtained estimation of the glass transition temperature is free, differently than in the MTDSC case, from the frequency effect.

Prólogo

Esta tesis se encuadra dentro de la línea de investigación sobre análisis térmico de materiales del Departamento de Ingeniería Industrial II de la Universidade da Coruña. Dado que esta línea abarca no sólo la caracterización de materiales y el estudio de las distintas técnicas en sí mismas sino también el análisis matemático y estadístico de los datos que se generan, se mantiene una colaboración muy estrecha con el Departamento de Matemáticas de la Universidade da Coruña.

Parte de los últimos trabajos realizados dentro de esta línea de investigación se han centrado en el estudio de la transición vítrea y en la determinación de la temperatura de transición vítrea mediante distintas técnicas, principalmente: calorimetría diferencial de barrido (DSC), calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC) y análisis mecánico-dinámico (DMA). La transición vítrea se define como el cambio reversible que ocurre en un material amorfo desde (o hasta) un estado viscoso o gomoso hasta (o desde) un estado rígido y relativamente frágil. Este proceso se produce en un intervalo de temperaturas y va acompañado de un cambio en muchas de las propiedades del material, propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas,... Esto permite que pueda estudiarse mediante muy variadas técnicas. La temperatura de transición vítrea se define como la temperatura elegida para representar el rango de temperaturas en el cual la transición vítrea tiene lugar. En general se asume que la temperatura observada puede variar significativamente en función de la propiedad medida y los parámetros experimentales utilizados en los ensayos, por lo que siempre que se proporciona una temperatura de transición vítrea se debe indicar como se obtuvo, especificando la técnica utilizada y las condiciones de ensayo.

Particularmente, cuando se utilizan técnicas dinámicas (con excitación modulada) y se analizan señales dependientes de la frecuencia, se suele hablar de temperatura de transición vítrea dinámica, T_{gd} . En uno de nuestros últimos trabajos (Polymer Testing, “Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and TMDSC”) se ha demostrado que cuando se utilizan la misma frecuencia y programa térmico, observando la respuesta adecuada, se obtienen los mismos valores de T_{gd} aunque se utilicen dos técnicas diferentes.

Otro problema para la determinación de la temperatura de transición vítrea dinámica, es el denominado efecto de frecuencia, el cuál afecta al valor de temperatura de transición vítrea medido. Una de las técnicas que se ve afectada por esto, es la calorimetría diferencial de barrido con modulación en temperatura (MTDSC). Además esta técnica es excesivamente “lenta” comparada con la calorimetría diferencial de barrido (DSC), aunque, a diferencia de esta última, permite discriminar la transición vítrea de la recuperación entálpica. El trabajo desarrollado en esta memoria permite aunar las ventajas y evitar los inconvenientes de ambas técnicas.

El objetivo de este trabajo es modelizar la curva de flujo de calor total, que puede obtenerse a partir de ensayos DSC estándar, correspondiente a la transición vítrea y la recuperación entálpica. Análogamente al MTDSC, el modelo propuesto permite separar estos dos procesos, pero con la diferencia importante de que al trabajar con datos de flujo de calor total, las señales separadas no se verán afectadas por la frecuencia de modulación. Esto resulta de especial interés en el estudio del envejecimiento físico de materiales amorfos o parcialmente amorfos, los cuales al ser almacenados a temperaturas inferiores a su T_g , evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio experimentando lo que se conoce como relajación entálpica.

Otro trabajo, derivado de esta tesis es el proyecto de fin de carrera de Ingeniería Técnica en Informática de Sistemas (UDC), titulado “Aplicación de análisis de datos mediante calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura”, desarrollado por Víctor Sande Veiga, el profesor Mario Francisco Fernández como tutor y yo mismo, como director. Este proyecto consiste en una aplicación informática que realiza el análisis de los datos provenientes de ensayos MTDSC procediendo a la deconvolución de las señales de salida (tiempo, temperatura modulada y flujo de calor modulado) en tres curvas, una de flujo de calor total, otra de flujo de calor reversible y otra de no reversible siendo la primera igual a la suma de las dos últimas. En la presente memoria, la modelización de la curva de flujo de calor total también nos permite realizar una separación análoga aunque libre del denominado efecto de la frecuencia. Para poder evaluar o contrastar la separación que realiza el modelo se comparará con la realizada mediante la deconvolución de las señales de salida del ensayo MTDSC. Esta deconvolución puede hacerse de varias maneras, difiriendo entre ellas según el grado de simplificación que se asuma, además esta deconvolución implica una serie de cálculos cuyo resultado puede verse afectado por el grado de suavizado utilizado. Por lo tanto, para comparar la separación proporcionada por el modelo y la obtenida mediante deconvolución, es interesante contar con un software en el cuál controlemos todos los cálculos que se realizan sobre las señales medidas y poder observar como afectan las posibles simplificaciones o suavizados que se realicen en la deconvolución.

Conviene destacar que cuando se hace referencia a un proceso no reversible no significa que el proceso sea químicamente irreversible, sino que su tiempo característico es menor que el periodo de modulación. Para tratar de evitar malas interpretaciones a este respecto en esta memoria se utilizarán los términos en inglés: “reversing” y “nonreversing” para hacer referencia a la separación obtenida en los ensayos MTDSC.

Esta memoria consta de 6 capítulos. El primero de ellos es una introducción en la que se estudia la transición vítrea, la relajación y recuperación entálpica, así como las técnicas experimentales utilizadas y la forma de determinar la temperatura de transición vítrea. En el segundo capítulo se presenta el modelo matemático propuesto que permite la estimación de las curvas de flujo de calor reversing y no reversible a partir de la curva de flujo de calor total obtenida en un ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Esta última curva es la que se ajusta mediante una regresión no lineal. La utilización de la regresión no lineal está sujeta al cumplimiento de una serie de hipótesis. En el capítulo 3 se realiza la diagnosis del modelo, comprobando que no se cumplen los requisitos para realizar una regresión no lineal, por lo que se propondrán una serie de acciones que permitirán validar el modelo. En el capítulo 4 se aplicará el modelo propuesto al estudio del envejecimiento de una muestra de poliestireno comercial, analizando posibles tendencias en los parámetros de ajuste y en la separación proporcionada por el modelo en función del tiempo de

envejecimiento. Se consiguen estimaciones razonables de las curvas reversing y no-reversible, y los parámetros de ajuste relativos a la curva no reversible parecen seguir ciertas tendencias. Sin embargo, los parámetros de ajuste relativos al flujo de calor reversing no siguen una tendencia clara. En el capítulo 5 se propone una simplificación del modelo que consiste en considerar que los procesos implicados (transición vítrea y recuperación entálpica) son simultáneos y que su grado de avance con el tiempo es el mismo. En este caso sí que se aprecian tendencias tanto en los parámetros relativos al flujo de calor reversing como al no reversible. En este capítulo también se evaluará el efecto de la frecuencia y su posible variación con el tiempo de envejecimiento, realizando para ello ensayos MTDSC con distintas condiciones de modulación.

En el capítulo 6 se recogen las conclusiones de mayor relevancia a las que se ha llegado en este estudio y se proponen líneas futuras de investigación.

Cabe mencionar que del capítulo 2 de esta tesis se derivó la publicación en la revista *Journal of Chemometrics* de un artículo titulado: “Estimating the reversing and non-reversing heat flow from standard DSC curves in the glass transition region”. Y, tomando como base el capítulo 3, “Diagnosis del modelo”, se elaboró un póster que fue presentado en el XXXII Congreso Nacional de Estadística e Investigación Operativa, celebrado en A Coruña en Septiembre de 2010.

Capítulo 1

1. La transición vítrea y las técnicas experimentales

1.1. Resumen

En este primer capítulo se establecen las diferencias existentes entre materiales cristalinos, amorfos y semicristalinos y se describen dos conceptos clave en esta tesis, la transición vítrea y la relajación (o recuperación) entálpica, así como los distintos métodos analíticos para caracterizar la transición vítrea y determinar la denominada temperatura de transición vítrea mediante DSC y MTDSC y las dificultades que produce la presencia de la relajación entálpica para una correcta determinación de la temperatura de transición vítrea. También se analizan los principios de funcionamiento de estas dos técnicas.

1.2. Introducción

Para entender los fenómenos de transición vítrea y relajación entálpica, objetos principales de esta tesis, es conveniente considerar en primer lugar los estados de agregación de la materia. Históricamente se considera que los estados de agregación de la materia son tres: gas, líquido y sólido. Aunque algunos científicos, estudiando el comportamiento de la materia en condiciones extraordinarias, muy altas presiones y temperaturas o muy bajas temperaturas, han encontrado comportamientos anómalos que les permitieron postular la existencia de otros estados de agregación, ya que el comportamiento de la materia en dichas condiciones no coincide con lo que se espera de un gas, líquido o sólido.

Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos se pueden justificar a través de los mecanismos de interacción que poseen las partículas constitutivas que componen el sistema (átomos, moléculas, iones, o mezclas de los anteriores).

El estado gaseoso se caracteriza porque la materia en este estado ocupa todo el volumen que la contiene al igual que toma la forma del recipiente; se requiere poca energía para cambiar el volumen de un gas por compresión o expansión; y su velocidad de difusión es muy alta.

Los líquidos en cambio tienen volumen propio pero adoptan la forma del recipiente que los contiene; son muy poco compresibles; y la velocidad de difusión es relativamente baja.

La materia en estado sólido posee un volumen propio y forma determinada; la velocidad de difusión es prácticamente nula y no son compresibles. La mayoría de los sólidos son cristalinos. Es decir, los átomos que los forman adoptan disposiciones ordenadas y repetitivas de largo alcance formando estructuras tridimensionales periódicas. Pero existen otros muchos materiales sólidos, tales como polímeros, vidrios o geles que no tienen una distribución ordenada de sus átomos o partículas constitutivas. Tales materiales reciben el nombre de materiales amorfos.

Es posible cambiar el estado de agregación de una sustancia mediante un proceso físico (calentamiento, enfriamiento, compresión, expansión, etc.).

En el contexto de este trabajo nos ocupan principalmente los polímeros, aunque los resultados pueden ser fácilmente extrapolables a otros materiales amorfos. Los polímeros con cadenas entrecruzadas y reticuladas generalmente son amorfos, debido a que la rigidez de su estructura no permite el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Los polímeros lineales pueden adoptar un ordenamiento bajo pequeños esfuerzos o cambios de temperaturas, ya que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas. La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de las cadenas

moleculares para producir una disposición atómica ordenada. Las ramas interfieren en la cristalinidad, de modo que los polímeros ramificados nunca son totalmente cristalinos, los polímeros reticulados son casi totalmente amorfos, mientras que los entrecruzados tienen varios grados de cristalinidad. Los materiales amorfos o semicristalinos tienen una característica común a todos ellos. Se trata de la transición vítrea, transformación que se atribuye a la fase amorfa. Durante la transición vítrea las regiones no cristalinas cambian de un estado vítreo (duro, rígido y frágil) a un estado viscoelástico con una pérdida importante de rigidez.

Considerando un ensayo en el que se enfría un vapor hasta que condensa en un líquido, y a continuación se sigue enfriando hasta que finalmente solidifique, si se representa el volumen en función de la temperatura $V(T)$, tal como se muestra en la figura 1.1, se produce una discontinuidad o cambio de pendiente, indicativo de un cambio de fase. El primer cambio de fase se produce cuando el vapor (su volumen está limitado únicamente por las dimensiones del continente) condensa para formar una fase líquida (con un volumen completamente definido) a una temperatura T_b . Conforme se sigue enfriando disminuye el volumen del líquido. La pendiente de la curva $V(T)$ representa el coeficiente de expansión térmica volumétrico del líquido $\alpha = (1/V) (\partial V/\partial T)_p$. Cuando la temperatura es suficientemente baja se produce la transición líquido-sólido.

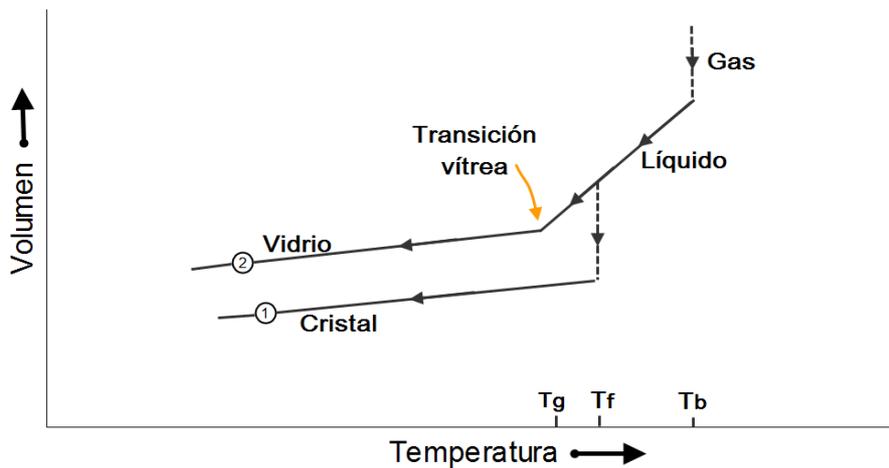


Figura 1.1. Los dos caminos de enfriamiento por los cuales un conjunto de átomos puede condensar en el estado sólido.

La solidificación puede producirse de 2 formas:

- 1.- De forma discontinua, formando un sólido cristalino (trayectoria 1, en figura 1.1)
- 2.- De forma continua, para formar un sólido amorfo o vidrio (trayectoria 2, en figura 1.1)

La transición líquido-sólido cristal (línea discontinua en figura 1.1) conlleva una abrupta contracción en el volumen del sólido cristalino. Si el enfriamiento se realiza de forma suficientemente lenta esta es la transformación más habitual. Pero a velocidades de enfriamiento suficientemente altas, la mayoría de los materiales alteran su comportamiento y siguen la trayectoria 2 rebasando la temperatura de fusión T_f y persistiendo la fase líquida hasta llegar a la temperatura T_g . En este caso, la transformación líquido-vidrio ocurre en un estrecho intervalo de temperaturas cercano a T_g , la temperatura de transición vítrea. No se produce una discontinuidad en el volumen, la curva $V(T)$ va disminuyendo su pendiente hasta que esta alcanza un valor “pequeño”, característico de las pequeñas expansiones

térmicas de un sólido.

A velocidades de enfriamiento intermedias se obtendrían sólidos con distintos grados de cristalinidad, denominándose estos materiales semicristalinos. Estos materiales presentan dos temperaturas características: la temperatura de transición vítrea, T_g y la temperatura de fusión, T_m .

Las diferencias principales entre vidrios y sólidos cristalinos surgen de sus respectivas estructuras a nivel microscópico, que están asociadas a los correspondientes niveles de energía interna. Como ya se mencionó, en los cristales existe una red con simetría traslacional de largo alcance, mientras que en los sólidos amorfos dicha simetría no existe, al menos a largo alcance, presentando una estructura atómica muy desordenada.

1.3. Transición vítrea

La norma ASTM E 1142, Terminology Relating to Thermophysical Properties [1], define la transición vítrea como “el cambio reversible en un material amorfo o en las regiones amorfas de materiales semicristalinos, desde (o hasta) un estado viscoso o gomoso hasta (o desde) un estado rígido y relativamente frágil”.

Otras normas ASTM como D 83 [2], D 4092 [3], E 375 [4], y F 412 [5] sustituyen la palabra “material” por “polímero”.

En estas normas también se especifica que: “la transición vítrea ocurre en un intervalo relativamente estrecho de temperaturas y es similar a la solidificación de un líquido a un estado vítreo (no es una transición de fase). No sólo la dureza y la fragilidad sufren rápidos cambios en este intervalo de temperaturas, otras propiedades como el coeficiente de expansión térmica y la capacidad calorífica, también cambian rápidamente...”

1.3.1. Temperatura de transición vítrea, T_g

La norma ASTM E 1142 [1] la define como “la temperatura elegida para representar el rango de temperaturas en el cual la transición vítrea se produce”.

La norma ASTM D 4092 [3] y otros documentos se refieren a la temperatura de transición vítrea con un enfoque algo diferente, definiéndola como “aproximadamente el punto medio del intervalo de temperaturas en el cual la transición vítrea tiene lugar”.

Esta temperatura puede determinarse fácilmente observando el rango de temperaturas en el cual se produce un cambio en alguna propiedad mecánica, eléctrica, térmica o cualquier otra propiedad física del material. Un enfoque muy interesante es el estudio de la transición vítrea mediante espectroscopía de fluorescencia [6], en este caso, se incorporan al polímero unas sondas moleculares, denominadas fluoróforos, con lo que se consigue información de los cambios físicos/químicos que se producen en su microentorno. Recientemente ha sido posible obtener medidas de una zona tan concreta como la interfase de un material compuesto [7].

La temperatura observada puede variar significativamente en función de la propiedad medida y los parámetros de ensayo utilizados (por ejemplo, velocidad de calentamiento, frecuencia del ensayo,...). Por lo tanto, la T_g observada debería considerarse válida únicamente para una técnica particular y los parámetros de ensayo utilizados. La T_g observada debería ser considerada únicamente como una estimación. Las más fiables

estimaciones son normalmente obtenidas de los picos del factor de pérdidas observados en ensayos mecano-dinámicos o en medidas dilatométricas [8].

1.3.2. Fundamentos físicos

1.3.2.1. Aspectos termodinámicos de la transición vítrea

De acuerdo con Eherenfest [9], una transición de fase de primer orden es aquella en la que la función energía libre, G , medida en función de alguna de las variables de estado (V, P, T) es continua, pero la primera derivada de la energía libre respecto de las variables de estado es discontinua:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H$$

Es característico de las transiciones de primer orden (fusión o evaporación) presentar una discontinuidad en la entropía, volumen y entalpía.

De forma similar, se definen las transiciones de segundo orden. Estas se caracterizan por la existencia de una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre en función de las variables de estado anteriormente mencionadas, y por la continuidad existente tanto en la energía libre como en su primera derivada respecto a las variables de estado. No existe por lo tanto discontinuidad en la entropía, el volumen ni en la entalpía. Pero si se produce discontinuidad en la capacidad calorífica C_p , la compresibilidad κ y el coeficiente de expansión térmica α :

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T &= \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\kappa V \\ - \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P &= \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P &= \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P &= \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V \end{aligned}$$

La transición vítrea es a menudo considerada como una transición de fase de segundo orden. En la figura 1.2 se muestra un esquema con las diferencias en los parámetros termodinámicos en función de la temperatura para las transiciones de primer y segundo orden y para la transición vítrea. Sin embargo, persiste el desacuerdo sobre si la transición vítrea es un fenómeno puramente cinético o si se trata de una manifestación cinética de una transición termodinámica. Lo que sí está claro es que las medidas que se realizan en el laboratorio están influenciadas por la cinética, de forma que existe una dependencia entre la T_g medida y la forma en que se realiza el ensayo, es decir, los parámetros de ensayo utilizados.

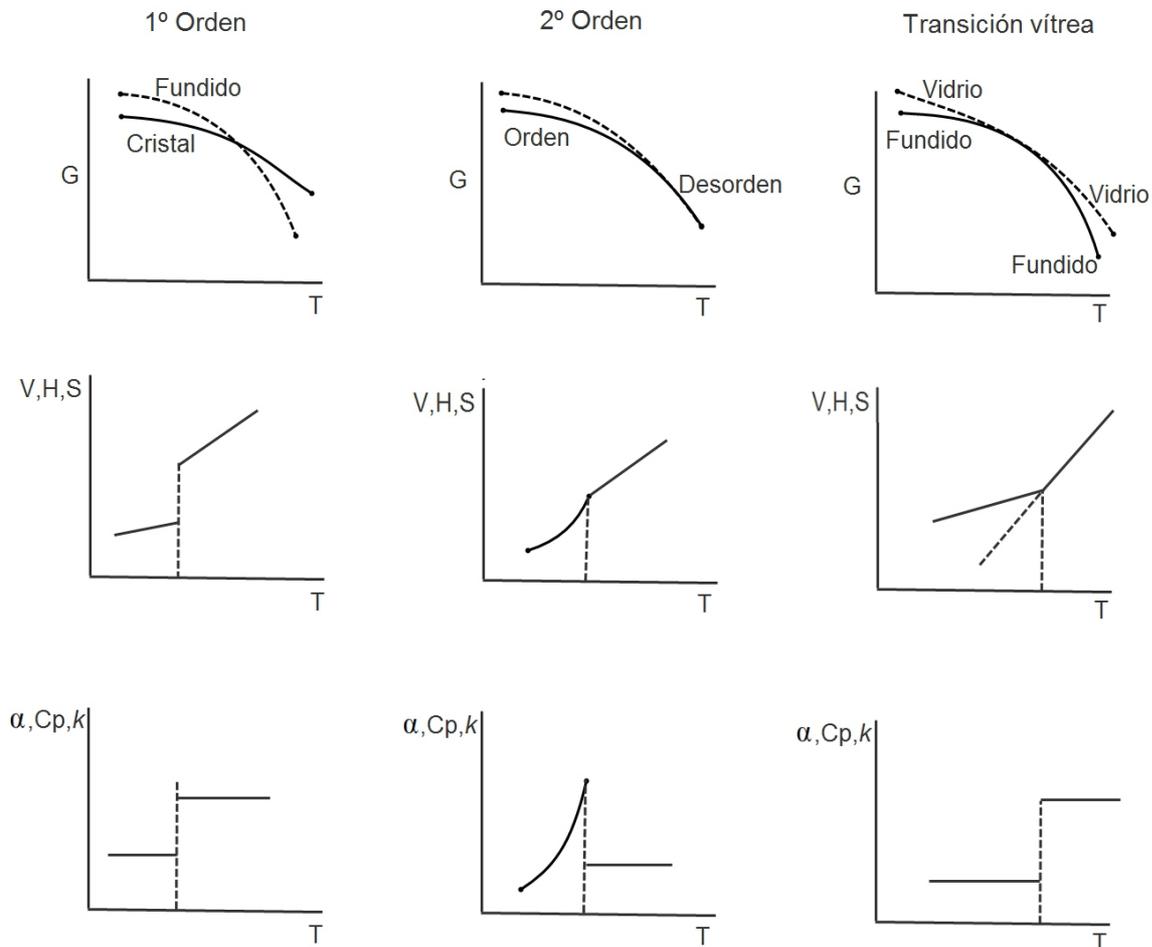


Figura 1.2. Representación esquemática de las repuestas termodinámicas más relevantes para transiciones de primer orden, de segundo orden (según Ehrenfest) y para la transición vítrea. Esquema basado en la referencia [9].

En los siguientes apartados se presentan varios ejemplos de como aspectos cinéticos pueden influir en la medida de la temperatura de transición vítrea.

1.3.2.2. Aspectos cinéticos de la transición vítrea

a) Tiempo o velocidad de ensayo

Para evaluar la influencia del tiempo o velocidad de ensayo en la transición vítrea se considerará un ensayo a presión constante en el que la muestra primero se somete a una temperatura alta hasta que se produce el equilibrio volumétrico. A continuación la muestra se va enfriando por etapas manteniéndose a una misma temperatura durante un tiempo determinado y midiendo finalmente el volumen. Utilizando distintos tiempos de isoterma se observa como varía la transición vítrea. En la figura 1.3 se observa que si disminuye el tiempo que se mantiene la muestra en isoterma la temperatura de transición vítrea es mayor.

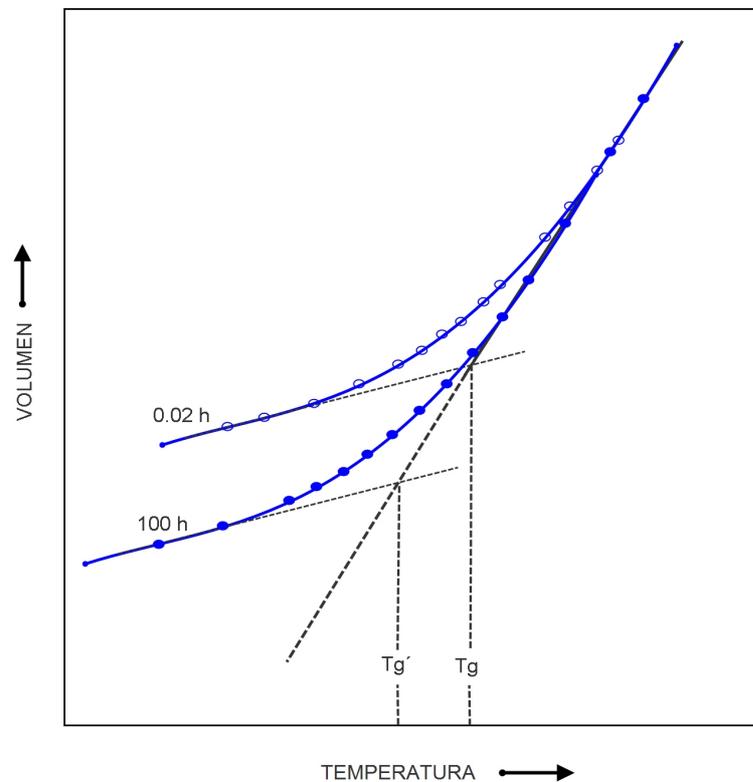


Figura 1.3. Gráfica Volumen vs. Temperatura mostrando el efecto del tiempo de isoterma en la transición vítrea. Esquema basado en la referencia [10].

Si se consideran estos datos equivalentes a los que se obtendrían a diferentes velocidades de enfriamiento, se concluye que la temperatura de transición vítrea decrece cuando la velocidad de enfriamiento decrece.

Es decir, el comportamiento volumen-temperatura (así como la temperatura de transición vítrea) depende de la velocidad (o escala de tiempos) de los ensayos. La curva V-T en ensayos de enfriamiento depende de lo rápido que se realicen las medidas.

b) Efecto combinado de la historia térmica y de la presión

Los vidrios pueden formarse no sólo mediante enfriamiento desde el fundido, sino también mediante la aplicación de presión a temperatura constante, o mediante distintas combinaciones de temperatura y presión.

b.1) Historia de formación variable:

Si se realiza una serie de ensayos, en los que, partiendo del material fundido, se lleva a cabo un enfriamiento isobárico a velocidad constante a distintas presiones, se obtienen los resultados mostrados en la figura 1.4, en la que se puede apreciar la dependencia de la T_g con la presión de formación del vidrio. En estos ensayos todos los cambios de presión se realizan con el material en estado fundido.

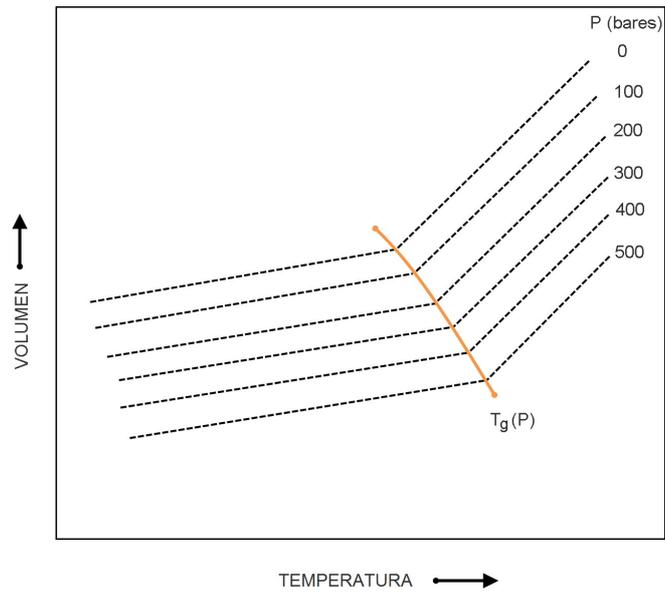


Figura 1.4. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado líquido. Esquema basado en la referencia [11].

b.2) Historia de formación constante:

En otra serie de ensayos, en los que se realiza un enfriamiento a presión $P=0$ bar y a continuación se mide el volumen de la muestra calentando a distintas presiones, se obtienen los resultados que se muestran en la figura 1.5. La temperatura de transición vítrea obtenida en estos ensayos la representaremos como $T_g^*(P,0)$.

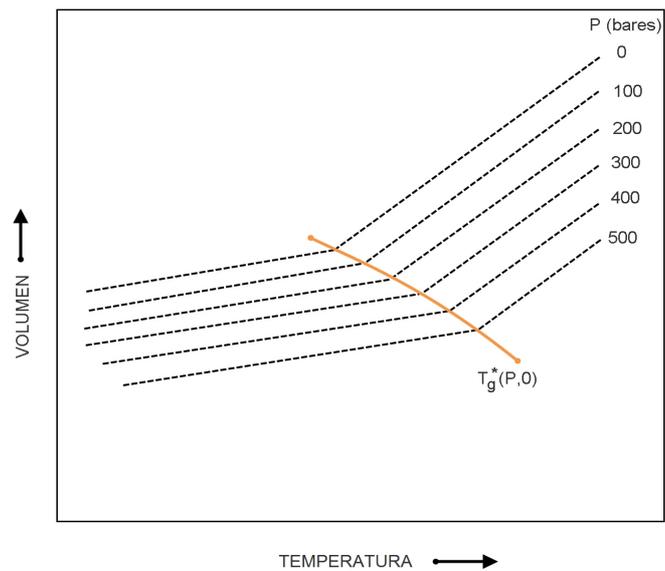


Figura 1.5. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado vítreo. Esquema basado en la referencia [11].

Considerando una última serie de ensayos, similar a la anterior pero en este caso el enfriamiento se realizó a 800 bar y a continuación se midió el volumen a distintas temperaturas mientras se calentaba a presión constante. Esto se repitió a distintas presiones. Los resultados se muestran en la figura 1.6. La temperatura de transición vítrea obtenida en estos ensayos se representará como $T_g^*(P,800)$.

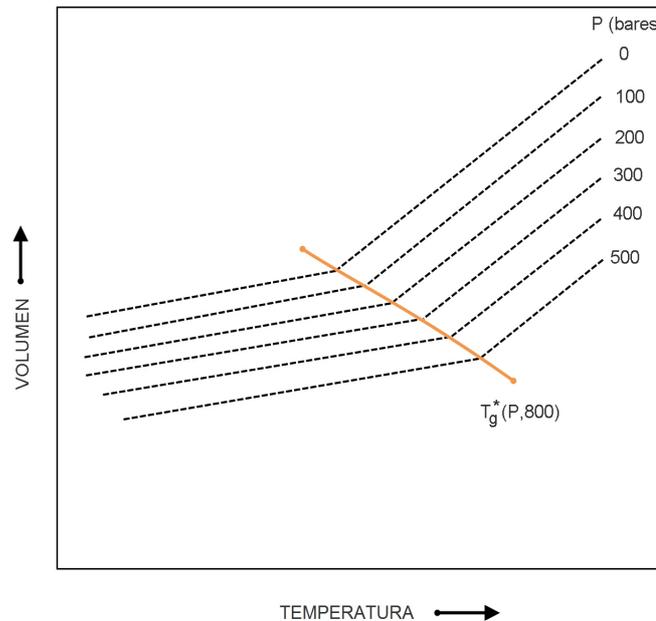


Figura 1.6. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado vítreo. Esquema basado en la referencia [11].

Utilizando los datos mostrados en las tres figuras anteriores se puede ver la dependencia de la transición vítrea con la presión para diferentes historias de formación (figura 1.7).

Se observa que la dependencia de la transición vítrea con la presión es mayor para una historia de formación constante. El cambio tanto de T_g o en T_g^* con la presión no es lineal y además dT_g/dP y dT_g^*/dP decrecen al aumentar la presión. Los valores de dT_g/dP y dT_g^*/dP difieren por un factor cercano a dos. Esto es debido a que el módulo de compresibilidad del vidrio es mayor que el del fundido.

c) Formación del vidrio a volumen constante.

Las figuras 1.8 y 1.9 muestran esquemas basados en los resultados de un estudio de Colucci et al. [12] con policarbonato en el que se comparan las medidas realizadas durante el enfriamiento a presión constante con las obtenidas durante el enfriamiento a volumen constante, siendo la velocidad de enfriamiento la misma en ambos casos.

La transición vítrea es mucho más abrupta para la formación isobárica. También se constató que el vidrio formado a volumen constante tiene un volumen menor que el formado isobaricamente y que el vidrio formado a volumen constante tiene una mayor compresibilidad β y mayor coeficiente de expansión térmica α que el vidrio formado isobaricamente, aunque los puntos de formación sean los mismos. En resumen, las

propiedades termodinámicas de los materiales en estado vítreo depende de la historia de formación.

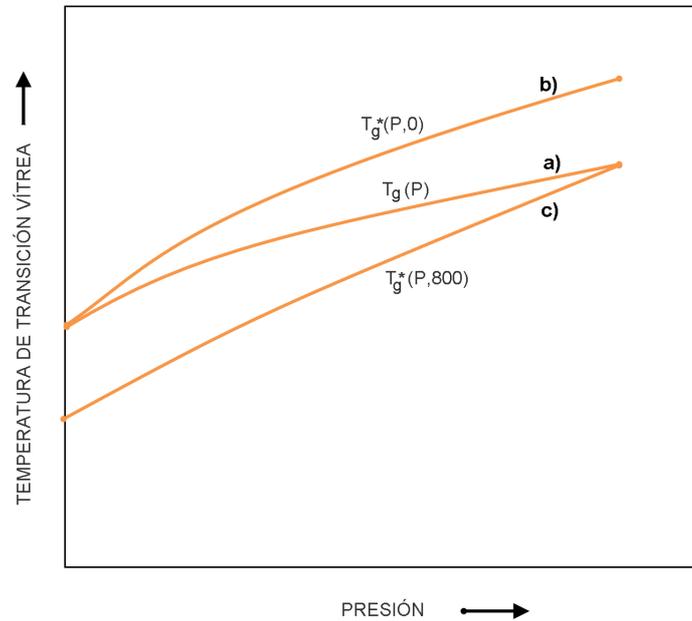


Figura 1.7. Dependencia de la transición vítrea con la presión para diferentes historias de formación del vidrio. a) formación variable isobárica; b) historia de formación cte a $P=0$ bar; c) historia de formación cte a $P=800$ bar. Esquema basado en la referencia [11].

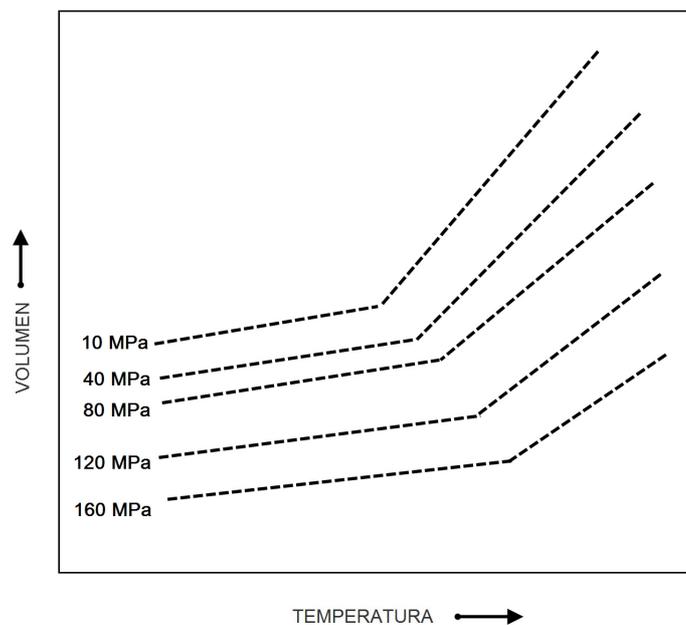


Figura 1.8: Formación isobárica del vidrio (PC) a las presiones indicadas. Esquema basado en la referencia [12].

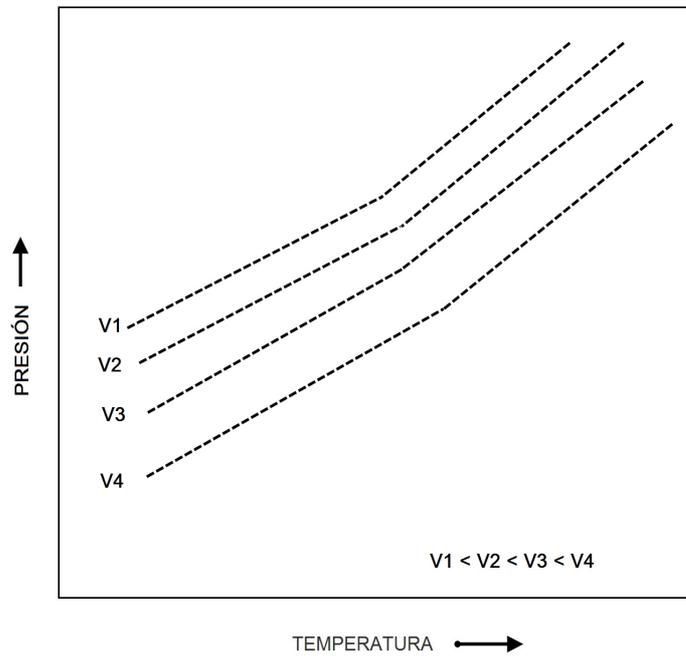


Figura 1.9: Formación a volumen constante del vidrio (PC) a los volúmenes mostrados. Esquema basado en la referencia [12].

1.3.3. Relajación estructural

Otra manifestación de las características cinéticas de la transición vítrea es lo que se denomina relajación estructural. Cuando se enfría desde el estado líquido hasta el estado vítreo a una temperatura inferior a la T_g , el material que se encuentra en un estado de no equilibrio evoluciona espontáneamente hacia un estado de equilibrio (figura 1.10). Este fenómeno recibe el nombre de envejecimiento físico.

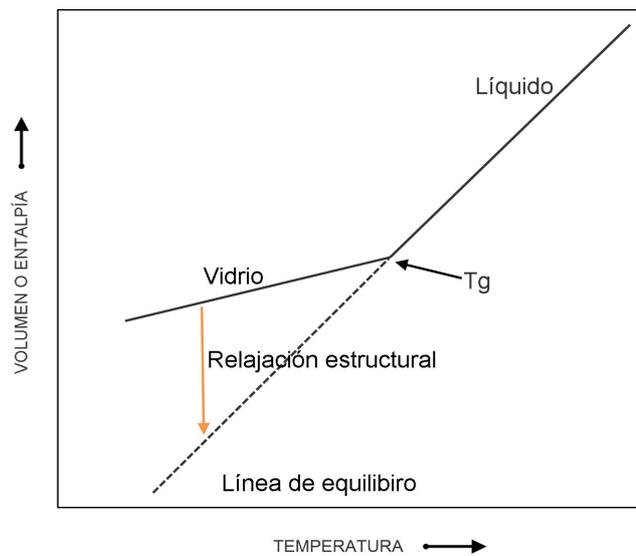


Figura 1.10. Volumen o entalpía vs temperatura para la formación de vidrios.

La evolución en el tiempo de la estructura vítrea desde temperaturas cercanas a la T_g hasta temperaturas inferiores (mediante saltos) se muestra en la figura 1.11 [10]. En la figura 1.11, se representa en el eje de ordenadas el valor de $\delta = (v - v_\infty) / v_\infty$ donde v es el volumen específico y v_∞ es el valor en el equilibrio (tiempo infinito). El conjunto de curvas obtenidas a cada una de las temperaturas recibe el nombre de familia de isoterms intrínsecas. La velocidad con la que el volumen se acerca al volumen de equilibrio ($\delta=0$ si se alcanza el volumen de equilibrio) es fuertemente dependiente de la temperatura. Es decir, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio aumenta cuando disminuye la temperatura.

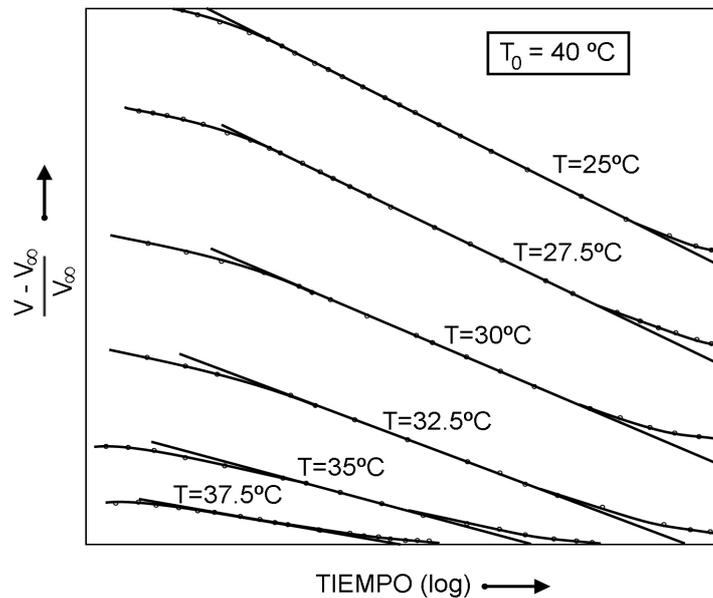


Figura 1.11. Isoterms intrínsecas para el poliacetato de vinilo desde $T_0=40^\circ\text{C}$ a las temperaturas indicadas en la figura. Esquema basado en la referencia [10].

De forma empírica, las isoterms intrínsecas pueden ser descritas mediante la siguiente expresión: $\delta = \delta_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ lo que indica un decrecimiento no exponencial [13].

Otra importante definición en el estudio de vidrios fue inicialmente desarrollada por Tool [14]. Se trata de la temperatura ficticia, T_f . Si el estado inicial de un vidrio está definido por las coordenadas del punto A de la figura 1.12, manteniendo la temperatura constante, el vidrio evolucionará, es decir, relajará hasta alcanzar el punto B al cabo de cierto tiempo (t_b). La temperatura ficticia en ese instante, $t=t_b$, se corresponde con la intersección de una línea paralela a la entalpía del vidrio que pasa por el punto B y la línea de equilibrio como se muestra en la figura 1.12 [15-17]. Si el vidrio permanece un tiempo suficiente a la misma temperatura alcanzará finalmente la línea de equilibrio (punto C).

Tanto T_f como δ definen el estado o estructura del vidrio. Ambos conceptos están relacionados con la diferencia entre las pendientes de las líneas del líquido y del vidrio. Aunque tienen significados diferentes cuando se piensa en el estado estructural del vidrio. Todas las teorías desarrolladas para describir la cinética de los vidrios que usan una u otra definición son matemáticamente equivalentes y dan idénticos resultados.

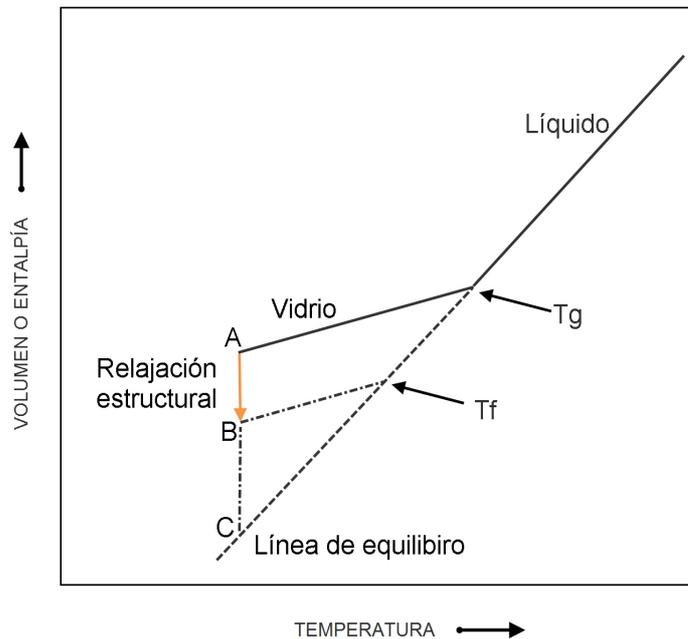


Figura 1.12. Gráfico entalpía-temperatura para la determinación de la temperatura ficticia.

El envejecimiento físico provoca que la rotura cambie de dúctil a frágil en el PET [18-20], en el policarbonato (PC) [21-23], en la poli(eter-imida) (PEI) [24] y en el poli(óxido de etileno) (PEO) [25] y en general disminuye el alargamiento a rotura [18-31]. El envejecimiento provoca tiempos de vida más cortos para el poliestireno (PS) [28] pero mayores para el poli (metacrilato de metilo) (PMMA).

Como puede verse el envejecimiento provoca cambios reversibles (mediante tratamiento térmico) en distintas propiedades del material y en su estructura. Su efecto puede ser complejo y con un impacto claro en el diseño, procesado y comportamiento en servicio del material.

Las propiedades térmicas también se ven afectadas por la relajación estructural, además para la correcta interpretación de las medidas térmicas que se realicen debe tenerse en cuenta la no linealidad de la relajación estructural [32,33]. Por lo tanto, un entendimiento de la relajación estructural y del envejecimiento físico es una cuestión muy importante.

1.3.3.1. Características de la relajación estructural

La relajación estructural presenta dos importantes características. En primer lugar, el modo en el que alcanza el equilibrio ($\delta=0$) es mucho más lento que una exponencial. Esta característica de *no-exponencialidad* es observada en todos los sistemas vítreos. En segundo lugar, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio aumenta fuertemente cuando se reduce la temperatura de envejecimiento.

Conviene hacer notar que aunque se esté describiendo estos fenómenos desde un enfoque volumétrico, se obtendría la misma clase de respuesta midiendo entalpía en lugar de volumen.

Considérese ahora un ensayo en el cuál se permita que el vidrio alcance el equilibrio a temperaturas por encima y por debajo de una determinada temperatura final y se disminuya

o aumente la temperatura (según se esté, respectivamente, por encima o por debajo de la temperatura final) en un único salto. Si la magnitud de este salto fuese la misma en ambos casos, sería esperable una respuesta lineal en la que los resultados obtenidos en enfriamiento fuesen un reflejo de los obtenidos en calentamiento. En la figura 1.13 se muestran los resultados obtenidos por Kovacs [34] en ensayos realizados mediante saltos de 5°C de magnitud que demuestran que las respuestas son distintas según nos acerquemos a la temperatura final desde temperaturas superiores o inferiores. Estos datos revelan una *asimetría* en la respuesta a una contracción o expansión volumétrica. Este efecto es a menudo referenciado como *no-linealidad* de la respuesta.

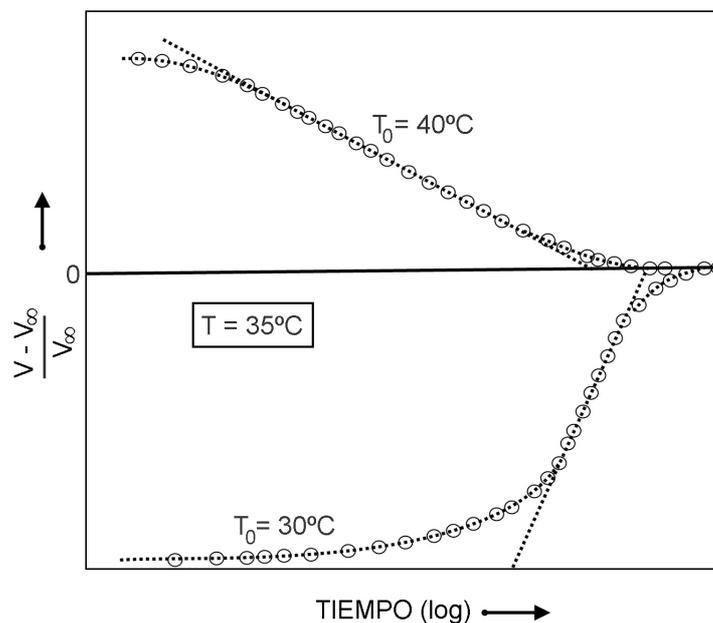


Figura 1.13. Resultado de un ensayo dilatométrico isoterma en expansión y contracción con poli(acetato de vinilo). Esquema basado en la referencia [34].

Una primera explicación para este fenómeno fue proporcionada por Tool [14]. El principal argumento es que la movilidad molecular depende tanto de la temperatura como del estado termodinámico o estructura del vidrio.

Otra característica de la relajación estructural es el “efecto memoria”. Este efecto fue observado por Kovacs [10]. En los ensayos de Kovacs, una muestra de poli(acetato de vinilo) se enfría rápidamente desde 40°C hasta una temperatura de envejecimiento (T_a) permitiendo que se relaje parcialmente hacia el equilibrio durante un tiempo (t_a). A continuación la temperatura se incrementa rápidamente hasta 30°C y a continuación se mide la evolución del volumen con el tiempo. Las condiciones de ensayo (T_a y t_a) fueron elegidas de forma que el valor de δ sea próximo a cero. Un esquema del resultado de estos ensayos se muestra en la figura 1.14.

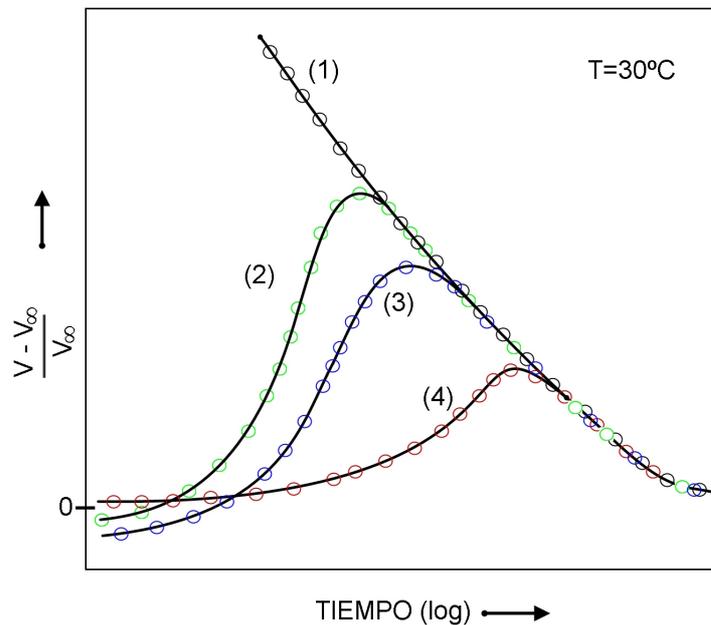


Figura 1.14. Evolución isoterma a 30°C para el poli(acetato de vinilo) mostrando el efecto memoria. (1) Enfriamiento rápido de 40 a 30°C; (2) $T_a=10^\circ\text{C}$, $t_a=160$ h.; (3) $T_a=15^\circ\text{C}$, $t_a=140$ h.; (4) $T_a=25^\circ\text{C}$, $t_a=90$ h. Esquema basado en la referencia [10].

Este efecto indica que el material “recuerda” la historia térmica a la que ha estado sometido.

Hasta 1970 la descripción de la recuperación estructural se enmarcaba dentro de los modelos de un único tiempo de relajación. Aunque el fenómeno de asimetría visto anteriormente puede adaptarse cualitativamente a modelos con un único tiempo de relajación el cual va cambiando debido a los cambios en la estructura del material, el efecto memoria conlleva la necesidad de utilizar múltiples tiempos de relajación (al menos dos) para describir la recuperación estructural.

En resumen, la evolución del volumen hacia el equilibrio presenta tres características [34]:

- No exponencialidad de la función $\delta(t)$ y su no linealidad con respecto al punto inicial de partida hacia el equilibrio.
- Asimetría de la función $\delta(t)$ con respecto a saltos de temperatura positivos o negativos.
- Existe un efecto memoria que consiste en que la evolución del material depende de su historia térmica.

Existen distintos modelos matemáticos para describir la relajación estructural. Modelos como los propuestos por Tool [14, 35]-Narayanaswamy [36]-Moynihan [37] y Kovacs[34]-Aklonis-Hutchinson-Ramos (TNM-KAHR) describen el fenómeno de forma aproximada [38,39]. Sin embargo, también tienen ciertas debilidades entre las que destacan que no son capaces de describir experimentos fuera de un estrecho rango de temperaturas sin cambiar los parámetros del material, la imposibilidad para describir enfriamientos profundos (deep

quenches) o tiempos de envejecimiento largos [40]. Además la llamada “ τ effective-paradox” y el “expansion gap” [10] tampoco son explicados por estos modelos.

Para entender lo que significan el “ τ effective-paradox” y el “expansion gap” se debe tener presente los resultados mostrados en la figura 1.13: cuando en un material en equilibrio se modifica su temperatura hasta alcanzar una nueva temperatura T_1 , la recuperación estructural presenta distinto comportamiento dependiendo si T_1 es mayor o menor que la temperatura inicial de equilibrio. Kovacs [10] estudió este comportamiento usando el tiempo efectivo de relajación (effective relaxation time, τ_{eff}), definido como:

$$\tau_{eff}^{-1} = \frac{-1}{\delta} \left(\frac{d\delta}{dt} \right)$$

siendo t el tiempo y δ la distancia al equilibrio, $\delta = (v - v_\infty) / v_\infty$ donde v es el volumen específico y v_∞ es el valor en el equilibrio. Kovacs comparó las curvas obtenidas de muestras con diferente historia térmica y llevadas a una misma temperatura final. Los resultados se muestran en la figura 1.15. En la parte derecha de la figura, se observa como todas las muestras con la misma temperatura final convergen en un mismo punto. Sin embargo esto no ocurre en la parte izquierda de la figura. Esto es un resultado inesperado, ya que en el equilibrio, la historia previa del material no debería tener influencia y por lo tanto, el valor de equilibrio de τ_{eff} debería ser el mismo. Esto es lo que se denomina τ effective-paradox. La diferencia entre los distintos $\log(\tau_{eff})$ obtenidos para una misma temperatura final es lo que se conoce como expansion gap.

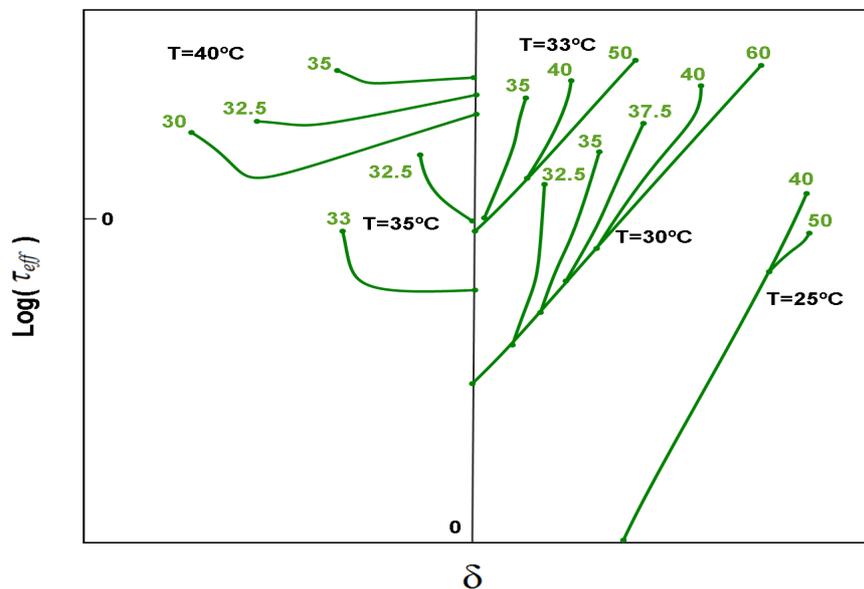


Figura 1.15. $\text{Log} \tau_{eff}$ en función de la distancia al equilibrio δ para saltos de temperatura negativos ($\delta > 0$) y para saltos de temperatura positivos ($\delta < 0$) para muestras de poli(acetato de vinilo). La temperatura de equilibrio inicial está indicada sobre cada una de las curvas y la temperatura final se muestra próxima a su correspondiente familia de curvas. Esquema basado en la referencia [10].

1.3.3.2. Relajación entálpica

Hasta el momento se ha estudiado la relajación estructural mediante ensayos dilatométricos, debiendo hablar entonces de relajación volumétrica. Si se estudia el mismo fenómeno mediante estudios calorimétricos se hablaría de relajación entálpica. Estos estudios calorimétricos son extremadamente numerosos, en particular los estudios realizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica permite determinar la entalpía de un material para caracterizar su estado estructural, de forma análoga a como se utiliza el volumen en dilatometría, aunque se debe hacer notar que existen importantes diferencias entre ambas técnicas.

En un ensayo DSC, el calor específico se mide en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante. Los cambios en la entalpía de muestras envejecidas se calculan mediante la integración de la curva DSC, como se puede ver en la figura 1.16. La entalpía inicial correspondiente al estado A es reproducible mediante enfriamiento a una velocidad controlada desde el equilibrio a una temperatura $T_0 > T_g$. A la temperatura de envejecimiento T_a , la entalpía se reduce y después de un tiempo, t , alcanza un valor H_t en B. La diferencia de entalpía entre los estados A y B, es decir la entalpía perdida durante el envejecimiento se calcula a partir de las curvas DSC, obtenidas en calentamiento, de la figura 1.16(b) como la diferencia entre las áreas bajo esas curvas entre T_a y T_0 . La superposición de las dos curvas en sus regímenes vítreo y líquido es esencial para obtener buenos resultados; el procedimiento habitual es repetir el ensayo para la misma muestra para un tiempo de envejecimiento nulo (curva A) inmediatamente después de ensayar la muestra envejecida (curva B). Esto elimina errores debidos a variaciones en la muestra, modificaciones en la línea base del equipo y diferencias en la colocación de la muestra en la celda DSC.

Manteniendo la muestra un tiempo suficiente a la temperatura de envejecimiento (T_a), la relajación entálpica alcanzará el equilibrio y el valor de la entalpía será H_∞ . Un parámetro análogo a δ , puede ser definido:

$$\delta_H = \frac{H_t - H_\infty}{H_\infty}$$

y la evolución de δ_H con el tiempo proporcionará datos análogos a las isothermas de contracción de volumen [41].

Uno de los problemas que se presentan en este caso es la evaluación de H_∞ . A diferencia de la relajación volumétrica, donde el equilibrio es fácilmente detectable cuando no se producen cambios en el volumen con el tiempo, en la relajación entálpica las muestras cada vez más envejecidas deben ser ensayadas y repetir el procedimiento hasta que no se produzcan cambios en el valor $H_0 - H_t$ [41]. Esto no es en sí mismo un problema, pero conlleva ciertas dificultades:

a) El volumen de equilibrio en PS se alcanza en un tiempo razonable (100 h para temperaturas de envejecimiento 10°C por debajo de la T_g). Los tiempos para que la entalpía alcance su valor de equilibrio son mucho mayores [42] y únicamente son alcanzados experimentalmente en un pequeño intervalo de temperaturas por debajo de la T_g . Además el error experimental es mayor en la medida de δ_H que de δ . Esto aumenta las dificultades para identificar la entalpía de equilibrio.

b) A temperaturas inferiores, el equilibrio no se alcanza en un tiempo razonable. En dilatometría la extrapolación lineal para temperaturas inferiores, partiendo de valores

obtenidos a mayores temperaturas, permite obtener valores aceptables para v_{∞} ya que el coeficiente de expansión térmica es aproximadamente constante. Pero esta extrapolación no es recomendable en calorimetría, ya que la capacidad calorífica no es constante con la temperatura. Procedimientos alternativos en los que se considera H_{∞} como un parámetro ajustable dentro de una ecuación empírica para determinar la relajación entálpica son extremadamente dudosos, particularmente cuando los datos utilizados se obtienen de tiempos de relajación cortos [41].

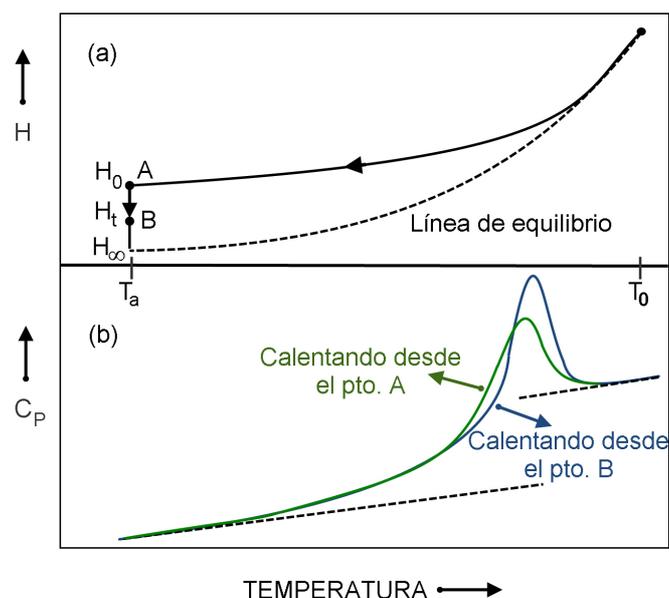


Figura 1.16. Esquema de la variación de entalpía, H (a) y de la capacidad calorífica, C_p (b) frente a la temperatura. El estado A es alcanzado mediante enfriamiento a una velocidad constante desde el equilibrio a T_0 ; el estado B es alcanzado al mantener la misma muestra a T_a durante un tiempo t_a . La figura inferior muestra las curvas típicas DSC correspondientes a ambos estados. La línea de puntos de la figura superior representa la curva de equilibrio entalpía-temperatura, y H_{∞} es valor de la entalpía en el equilibrio a T_a .

El estudio DSC de la relajación se basa en la observación de las curvas DSC en calentamiento (Figura 1.16(b)). Estas curvas son función de: velocidad de enfriamiento, tiempo de envejecimiento y velocidad de calentamiento [43]. Lo habitual es fijar las velocidades de enfriamiento y calentamiento y estudiar el efecto de ir incrementando el tiempo de envejecimiento. El resultado de un ensayo de este tipo puede observarse en la figura 1.17.

En general, conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, la magnitud del pico endotérmico aumenta y se desplaza a temperaturas mayores conforme aumenta el tiempo de envejecimiento. También es típico encontrar una relación lineal entre el tiempo de envejecimiento (en escala logarítmica) y la temperatura del pico, T_p , para un amplio rango de tiempos de envejecimiento.

A pesar de que las medidas de estos ensayos de relajación entálpica isoterma presentan mayor dispersión que las obtenidas en los ensayos de relajación volumétrica, permiten el desarrollo de modelos matemáticos análogos a los aplicados a la relajación volumétrica. No obstante, conviene hacer notar que los tiempos necesarios para la relajación entálpica son considerablemente mayores que los necesarios para la relajación volumétrica [44].

También es posible realizar el estudio de la relajación entálpica mediante DSC con

modulación de temperatura (MTDSC). Esta técnica permite separar las variaciones de la capacidad calorífica reversible de las variaciones que se producen en la capacidad calorífica no-reversible debidas a la relajación entálpica, evitando así el solapamiento de dos procesos distintos como son la transición vítrea y la relajación entálpica. En el análisis de los datos obtenidos en un ensayo MTDSC es necesario tener en cuenta el efecto de la frecuencia que produce un aumento de la temperatura a la cual se observa la transición vítrea, T_{gd} , y un aumento del pico endotérmico asociado a la relajación entálpica. Una estimación del efecto de la frecuencia puede obtenerse mediante un ensayo de enfriamiento con la misma muestra y las mismas condiciones de ensayo. Esto introduce un error en la estimación final de la recuperación entálpica ya que normalmente las medidas en enfriamiento son menos precisas que en calentamiento. Además las velocidades de ensayo en MTDSC son relativamente bajas por lo que el envejecimiento del material mientras se realiza el ensayo es mucho más importante que en los ensayos DSC, que se realizan a velocidades mayores. Otra opción para corregir los datos es restar a las curvas nonreversing correspondientes a distintos tiempos de envejecimiento la curva correspondiente a un tiempo de envejecimiento cero, de forma que se elimina el efecto de la frecuencia y la relajación debida a la velocidad de ensayo.

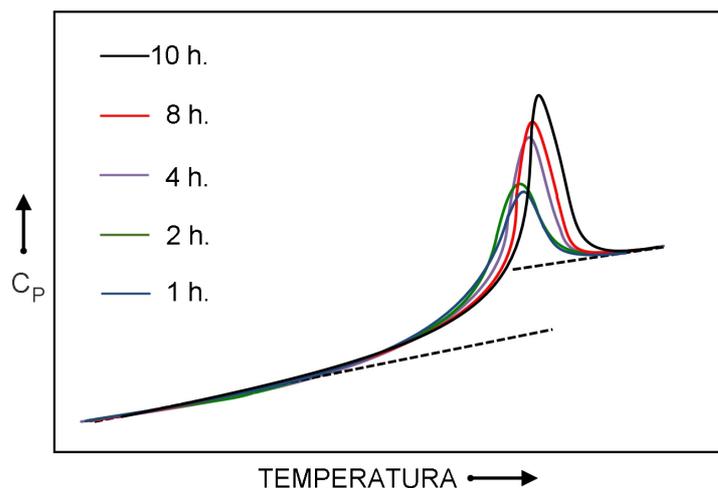


Figura 1.17. Curvas DSC en calentamiento para distintos tiempos de envejecimiento.

1.4. Técnicas experimentales

En el apartado anterior en el que se aborda la relajación estructural desde un punto de vista calorimétrico ya se han mencionado dos de las técnicas de análisis térmico más importantes para el estudio de transición vítrea y el envejecimiento: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC). Estas son las dos técnicas experimentales utilizadas en esta tesis. Se considera, por tanto, necesario presentar los principios de funcionamiento de ambas técnicas.

1.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La norma ASTM E473 [45] define la calorimetría diferencial de barrido como la técnica en

la cual la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura mientras muestra y referencia se someten a un programa de temperaturas controlado. Realmente no existe un medidor de flujo de calor que proporcione directamente la cantidad de flujo de calor que absorbe o emite una muestra, por lo tanto, se utilizan técnicas de medida indirectas para su cuantificación. En DSC se mide la diferencia de temperatura entre muestra y referencia para calcular el flujo de calor.

Se trata de una de las técnicas más importantes y más utilizada dentro del análisis térmico ya que todas las transiciones (cambios en las propiedades físicas) conllevan la emisión o absorción de calor. Los equipos utilizados son relativamente baratos y permiten utilizar pequeños tamaños de muestra (del orden de mg), analizar sólidos y líquidos, tiempos de ensayo cortos (10-30 min) y la preparación de la muestra es muy sencilla.

Existen dos tipos de aparatos DSC: de flujo de calor y de compensación de potencia. El calorímetro empleado en esta tesis es de flujo de calor. Los calorímetros de este tipo están formados por un único horno con dos sensores de temperatura (o múltiples sensores), uno para la muestra y otro para la referencia. Muestra y referencia se colocan en la posición adecuada y el horno realiza el programa de temperaturas requerido y un gas inerte fluye a través del horno. El tipo de programa de temperaturas más habitual consiste en una rampa a velocidad de calentamiento (o enfriamiento) constante, aunque también se pueden realizar isotermas. Cuando se produce algún proceso o fenómeno físico/químico que involucre absorción o emisión de calor en la muestra, los sensores registrarán una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Al seguir calentando o enfriando (según el programa de temperaturas establecido), el proceso físico/químico finalizará, restableciéndose el equilibrio térmico entre muestra y referencia. Esta diferencia de temperatura (ΔT) es el parámetro básico medido. Los equipos son cuidadosamente calibrados para convertir dicha señal en el flujo de calor equivalente y poder mostrar éste en función de la temperatura o el tiempo.

La calorimetría diferencial de barrido aporta información cualitativa y cuantitativa. La forma, número y posición de los picos aporta suficiente información para la determinación cualitativa del material. El área encerrada en estos picos es proporcional al calor que participa en los distintos procesos y, por lo tanto, proporciona resultados cuantitativos. El análisis DSC permite identificar rápidamente distintos tipos de transiciones: transiciones de 2º orden en las que se detecta un cambio de fase, picos endotérmicos puntiagudos se identifican con una fusión, picos endotérmicos redondeados relacionados con reacciones de descomposición, disociación o evaporaciones, picos exotérmicos causados por un cambio de fase cristalina y picos exotérmicos ocasionados por reacciones químicas. Otras posibilidades entre las muchas que aporta esta técnica son las siguientes: determinación de la entalpía de un proceso, determinación de la pureza de distintos compuestos, estudio de la estabilidad a la oxidación, determinación del grado de cristalinidad de polímeros semicristalinos, determinación de la temperatura de transición vítrea (con las puntualizaciones que se muestran en este mismo capítulo), estudio de cinéticas de reacción, estudio de procesos de envejecimiento, estudios de compatibilidad entre polímeros, etc.

1.4.2. Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (MTDSC)

Como se acaba de ver, en los ensayos DSC más habituales, la muestra se calienta o enfría a un velocidad constante. En calorimetría diferencial de barrido con modulación de

temperatura, a la velocidad de calentamiento constante (equivalente a la que se utiliza en DSC estándar) se le superpone una modulación de temperatura con una determinada amplitud y frecuencia. Esto conlleva la introducción simultánea en un mismo ensayo de dos escalas de tiempo diferentes: una escala de largo plazo correspondiente a la velocidad de calentamiento “subyacente” y otra de corto plazo correspondiente con el periodo de la modulación. En la figura 1.18 se muestra un ejemplo de modulación de temperatura, representando frente al tiempo la temperatura modulada (calentamiento lineal + perturbación sinusoidal) y la velocidad de calentamiento.

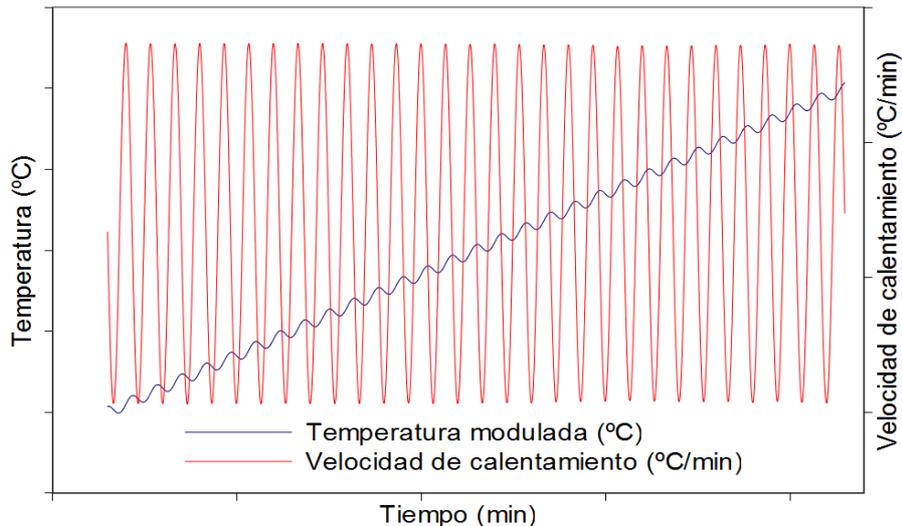


Figura 1.18. Temperatura modulada y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MT-DSC típico.

En esta técnica el flujo de calor total se separa en dos componentes: reversing y nonreversing. El método de separación fue propuesto por Reading et. al [45,47].

La ecuación que describe el flujo de calor, tanto en DSC como en MT-DSC, muestra las ventajas de utilizar la modulación de temperatura.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

donde:

$\frac{dH}{dt}$ representa el flujo de calor total (cuyas unidades son mW o W/g) debido a la velocidad de calentamiento lineal. Es equivalente a la señal que se obtendría en un DSC estándar a la misma velocidad media de calentamiento.

C_p es el componente de capacidad calorífica del flujo de calor total y se calcula a partir de la respuesta en flujo de calor a la velocidad de calentamiento modulada. Calor específico (J/g°C) x Masa de la muestra (g).

$\frac{dT}{dt}$ Es la velocidad de calentamiento medida (cuyas unidades son °C/s), la cuál tiene un componente lineal y otro componente sinusoidal (modulado).

$f(T, t)$ es la componente cinética (nonreversing) del flujo de calor total y se calcula

como la diferencia entre la señal total y la componente de capacidad calorífica. (mW o W/g)

$C_p \frac{dT}{dt}$ es la componente reversing del flujo de calor total.

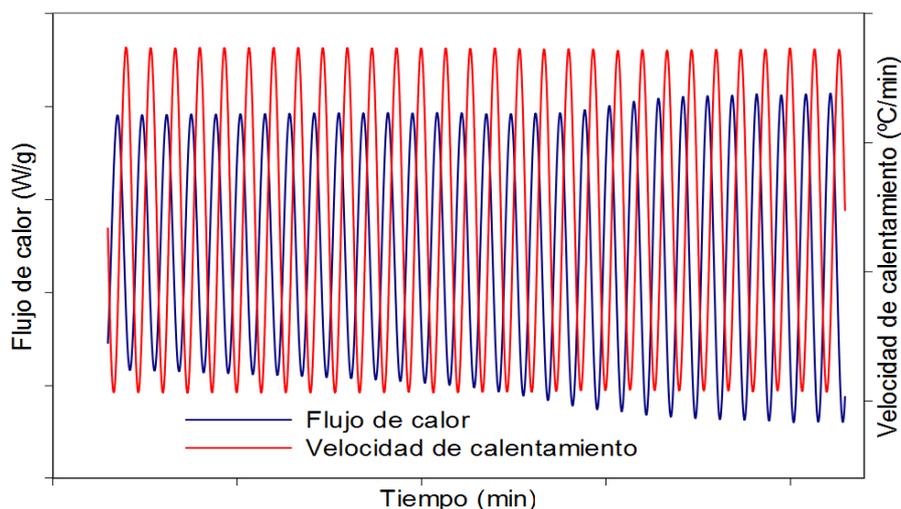


Figura 1.19. Flujo de calor y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MT-DSC típico.

Aplicar una velocidad de calentamiento sinusoidal provoca un flujo de calor sinusoidal como se observa en la figura 1.19. La señal de flujo de calor modulada (*MHF*) es medida durante el ensayo y es utilizada para calcular las señales de salida proporcionadas mediante el método propio MT-DSC propuesto por Reading para el análisis de distintos materiales. El flujo de calor total se calcula como el valor medio de la señal *MHF*. El flujo de calor reversing (*RHF*) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$RHF = -C_{p,rev} \cdot v_{media} = \frac{k \cdot Amp_{HF}}{Amp_{HR}} \cdot v_{media}$$

donde k es una constante de calibración, Amp_{HF} es la amplitud de la señal *MHF* y se calcula utilizando la transformada de Fourier, Amp_{HR} es la amplitud de la velocidad de calentamiento y v_{media} es la velocidad de calentamiento media. El signo menos se utiliza por convenio.

El flujo de calor nonreversing (*NHF*) se calcula como la diferencia entre el flujo de calor total (*THF*) y el flujo de calor reversing (*RHF*):

$$NHF = THF - RHF$$

En estos cálculos no se ha tenido en cuenta el desfase que se produce entre el flujo de calor modulado y la temperatura modulada. Este desfase se produce cuando ocurre alguna transición, ya que además del cambio en la capacidad calorífica existe también un componente cinético. En general, el efecto de este desfase es pequeño y puede despreciarse. Si se considera este desfase, tendríamos una respuesta en fase y otra desfasada, con lo que cambiarían los cálculos. El *RHF* se correspondería con la componente en fase. Existe gran cantidad de publicaciones que abordan el tratamiento matemático de las señales MT-DSC (número de armónicos, corrección del ángulo de fase,

distintas técnicas de suavizado), además cada fabricante tiene su propia terminología [48].

La figura 1.20 muestra las señales de flujo de calor total, reversing y nonreversing correspondientes a un ensayo con poli(tereftalato de etilenglicol) (PET).

La principal ventaja que ofrece la utilización del MTDSC es la posibilidad de separar procesos solapados cuando uno de ellos aparece en la señal reversing y el otro en la nonreversing. Por ejemplo, la transición vítrea puede coincidir con distintos procesos dificultando su análisis. Entre estos procesos se puede citar la relajación entálpica, una reacción exotérmica de curado o incluso una cristalización en calentamiento. Además el MTDSC mejora simultáneamente la sensibilidad y la resolución ya que utiliza dos velocidades de calentamiento independientes. En modo cuasi-isotermo, donde la velocidad subyacente es cero, permite medir los cambios en la capacidad calorífica mientras se produce alguna reacción o fenómeno cinético.

Como desventaja, cabe mencionar que las velocidades utilizadas en MTDSC son relativamente bajas comparándolas con las velocidades empleadas en DSC y que los ensayos requieren de un mayor número de parámetros (periodo y amplitud de la modulación) por lo que es necesario un mínimo de experiencia para obtener buenos resultados.

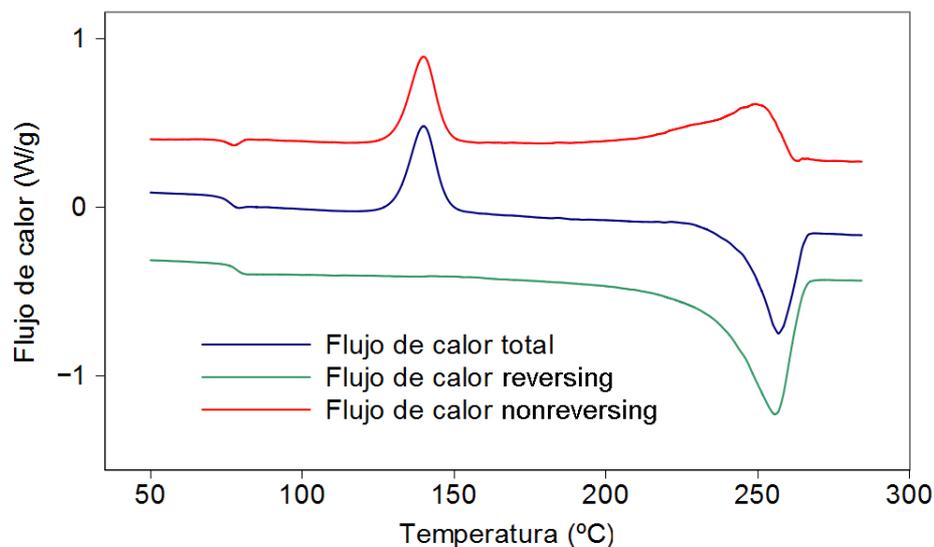


Figura 1.20. Flujo de calor total, reversing y nonreversing correspondientes a un ensayo MTDSC con poli(tereftalato de etilenglicol) (PET).

1.4.3. Equipo MTDSC utilizado

El equipo utilizado para la realización de los ensayos fue el MDSC Q2000 de TA Instruments, equipado con un sistema de enfriamiento mecánico RCS90. Este equipo puede funcionar tanto en modo estándar como en modo modulado. Se caracteriza por una gran estabilidad de la línea base, tener en cuenta la masa de las cápsulas de referencia y muestra, gran resolución y sensibilidad y los efectos de una posible asimetría de la celda se reducen considerablemente gracias al uso de la tecnología Tzero™ avanzada. Esta tecnología utiliza además de los sensores de la muestra y referencia, otro termopar, denominado T_0 (Tzero) como parte del sistema de medición del flujo de calor. En la celda

de este equipo existen dos plataformas elevadas, una para la muestra y otra para la referencia, sobre un bloque de constantan (aleación cobre/níquel 55/45%), el cual actúa como disipador de calor. Debajo de la muestra y referencia se encuentran sus respectivos termopares. Se mide la variación de temperatura entre los cables de chromel unidos a los discos de chromel situados bajo las plataformas (ΔT). También se mide la diferencia de temperatura entre los cables de chormel unidos al disco de chromel situado bajo la muestra y el sensor $T_0(\Delta T_0)$. La figura 1.21 muestra un esquema de la celda del Q2000.

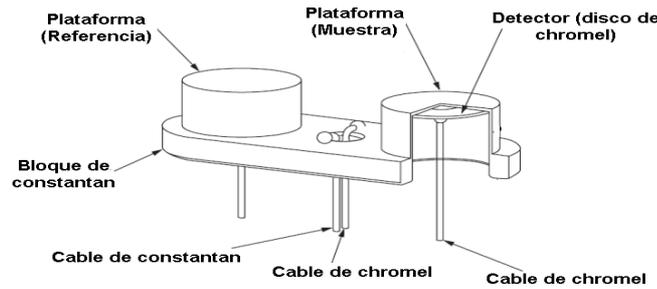


Figura 1.21. Esquema de la la celda del MDSC Q2000 de TA Instruments.

Asumiendo que la celda ofrece una resistencia térmica y que se debe tener en cuenta la capacidad calorífica de cada plataforma, el balance energético para cada sensor es:

$$q_s = \frac{T_0 - T_s}{R_s} = \frac{C_s dT_s}{dt}$$

$$q_r = \frac{T_0 - T_r}{R_r} = \frac{C_r dT_r}{dt}$$

En estas ecuaciones, q hace referencia al flujo de calor, y el subíndice s o r hacen referencia al sensor de la muestra o de la referencia, respectivamente; R es la resistencia térmica, C es la capacidad calorífica de cada sensor, T_s es la temperatura de la muestra, T_r es la temperatura de la referencia, T_0 es la temperatura del sensor central (termopar Tzero), y dT/dt es la velocidad de calentamiento. La diferencia $q_s - q_r$ proporciona el flujo de calor asociado a la muestra, q . Por lo tanto, se puede escribir:

$$q = q_s - q_r = \frac{-\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left[\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right] + [C_r - C_s] \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt}$$

Esta ecuación se denomina la ecuación del flujo de calor de cuatro términos, haciendo alusión a sus cuatro componentes:

$\frac{-\Delta T}{R_r}$ representa el flujo de calor principal.

$\Delta T_0 \left[\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right]$ hace referencia a la posible diferencia de resistencia térmica entre el sensor de la muestra y la referencia.

$[C_r - C_s] \frac{dT_s}{dt}$ hace referencia a la posible diferencia de capacidad calorífica entre el sensor de la muestra y la referencia.

$C_r \frac{d\Delta T}{dt}$ hace referencia a la posible diferencia de velocidades de calentamiento.

La representación esquemática de este diseño se muestra en la figura 1.22.

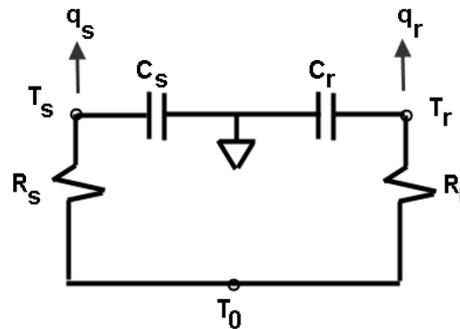


Figura 1.22. Esquema eléctrico equivalente al funcionamiento de la celda del MDSC Q2000.

Los valores de R_s , R_r , C_s , C_r se calculan mediante dos ensayos de calibración, uno con la celda vacía y otro con 2 discos de zafiro sintético de masa similar colocados en las plataformas de la referencia y la muestra. Aunque en este caso no se trata exactamente de una calibración sino más bien de una medida de las características de cada celda. En este diseño no se asume que la celda sea simétrica.

1.4.4. Medidas de temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante distintas técnicas: dilatometría, calorimetría, medidas eléctricas o mecánicas,... Es importante señalar que suelen obtenerse diferencias significativas en los valores obtenidos mediante una u otra técnica, por lo que, siempre que se proporciona una temperatura de transición vítrea se debe indicar también cómo se obtuvo, especificando la técnica utilizada y las condiciones de ensayo. Aunque cae fuera del objetivo principal de la presente tesis, en uno de nuestros últimos trabajos se ha demostrado que se pueden obtener medidas equivalentes de la T_{gd} mediante MTDSC y DMA si se observa la respuesta adecuada [49].

En esta tesis nos centraremos en como se obtiene la temperatura de transición vítrea a partir de ensayos DSC y MTDSC.

1.4.4.1. DSC

Es el método más utilizado para medir la T_g debido a su simplicidad, velocidad y que implica el uso de muestras pequeñas [50]. Para obtener una medida precisa de la T_g es necesario separar los efectos debidos a la relajación estructural del salto que se produce en la capacidad calorífica (o flujo de calor) durante la transición vítrea. En la figura 1.23, la línea sólida muestra el comportamiento ideal durante el enfriamiento y durante el calentamiento a la misma velocidad. En este caso ideal no aparecería histéresis entre las curvas de calentamiento y enfriamiento, y la curva de entalpía mostraría simplemente un cambio en la pendiente en la T_g . La correspondiente curva de capacidad calorífica (aparente) mostraría únicamente un salto en la T_g ya que la capacidad calorífica es la derivada frente a la temperatura de la entalpía. La T_g es a menudo definida como la temperatura a la cual la capacidad calorífica alcanza el valor medio entre las líneas extrapoladas de capacidad calorífica del vidrio y el líquido. Otros parámetros importantes que caracterizan la transición vítrea son ΔC_p , la diferencia entre las líneas extrapoladas del

líquido (C_{pl}) y del vidrio (C_{pg}) en la T_g y alguna medida indicadora del ancho de la transición como las temperaturas T_b y T_e , temperatura inicial y final de la transición (figura 1.24). Wunderlich [50] también sugiere proporcionar las temperaturas (T_1 y T_2 en la figura 1.24) en las que la tangente a la curva en la T_g corta a las líneas de capacidad calorífica extrapoladas del líquido y el vidrio. T_1 y T_2 se conocen, respectivamente, como temperatura de inicio y final extrapoladas.

En contraste con el caso ideal, la curva de puntos de la figura 1.23 muestra el comportamiento de un vidrio en calentamiento después de haber sido envejecido isotérmicamente. También se obtendría una curva similar si se realiza el enfriamiento más lentamente que el calentamiento. La temperatura a la cual se produce el pico no coincide con la T_g y se incrementa cuando aumenta el tiempo o la temperatura de envejecimiento isoterma [51]. Incluso el pico puede aparecer por debajo de la T_g si el material es envejecido a una temperatura suficientemente baja [52]. Esto dificulta el cálculo de la T_g , por lo que algunos autores son partidarios de calentar la muestra y calcular la T_g en enfriamiento, eliminando así el efecto de la relajación entálpica [53]. La medida de la transición vítrea en enfriamiento ha sido descrita como poco precisa y no muy conveniente [54], sí bien es cierto que en la actualidad los equipos DSC permiten cada vez una mejor calibración de las medidas en enfriamiento y la obtención de datos más fiables. Conviene hacer notar que aunque los aparatos permitan velocidades de enfriamiento elevadas en ocasiones no son físicamente alcanzables por las muestras debido a la conductividad térmica de las muestras y del aparato. El problema del precalentamiento es que elimina información sobre la historia térmica de la muestra, incluyendo procesado previo y envejecimiento físico [55,56].

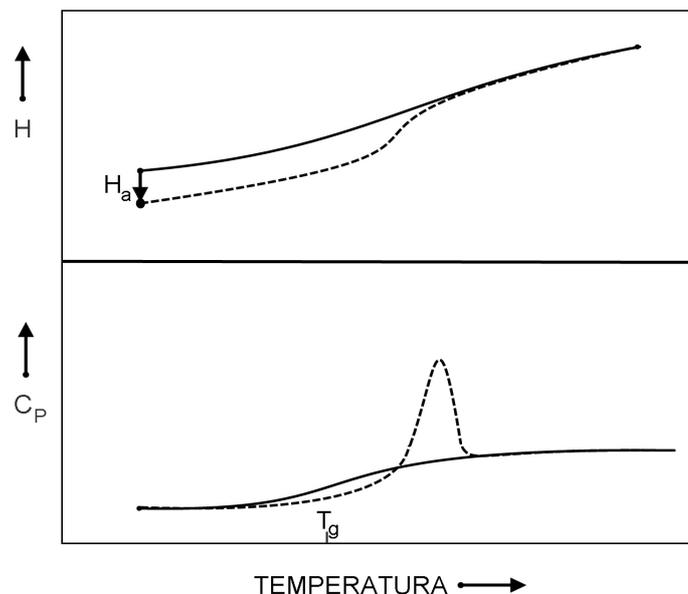


Figura 1.23. Entalpía y capacidad calorífica en función de la temperatura.

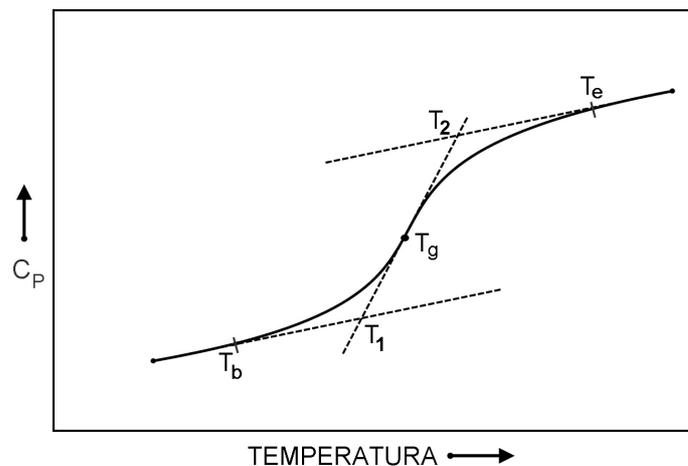


Figura 1.24. Entalpía vs. Temperatura. Parámetros característicos.

Otra forma de sortear el problema de solapamiento consiste en medir la temperatura ficticia (T_f). Esta temperatura es relativamente independiente de la velocidad de calentamiento pero depende del envejecimiento y de la velocidad de enfriamiento. [56,57]. Cuando no aparece pico de envejecimiento, T_f y T_g son comparables, pero si aparece un pico de envejecimiento T_f y T_g dejan de ser comparables, siendo T_f una medida del estado estructural del material envejecido en su camino hacia el equilibrio. Así se podría calcular ΔH , aunque esto es complicado en la práctica ya que el cálculo de ΔC_p depende apreciablemente de la elección de las líneas base utilizadas en el cálculo [16].

1.4.4.2. MTDSC

El problema del solapamiento de la transición vítrea y el envejecimiento físico fue finalmente resuelto con la introducción del MTDSC por Reading [46,47]. En un ensayo MTDSC, como ya se vio anteriormente, la muestra se somete a un programa de temperatura igual que en un ensayo DSC, pero añadiendo una perturbación sinusoidal (ver figura 1.18).

Para que el programa de temperaturas se cumpla, se debe aportar un flujo de calor también sinusoidal. Mediante la adecuada deconvolución el flujo de calor puede ser dividido en dos componentes: reversing y nonreversing. La componente reversing se obtiene a partir de la amplitud del primer armónico del flujo de calor aplicando la transformada de Fourier a los datos, mientras que la nonreversing se obtiene como la diferencia entre el flujo de calor medio y el flujo de calor reversing [46]. Se asume que el flujo de calor reversing se corresponde con el término $C_p dT/dt$. Por lo tanto, esto sugiere que el salto que se produce en la transición vítrea en el flujo de calor reversing se correspondería con el flujo de calor total si el vidrio no estuviese envejecido. Por ello, el flujo de calor nonreversing dará la diferencia de entalpía entre un vidrio envejecido y uno sin envejecer. La conexión del flujo de calor reversing con el salto que se produce en la transición vítrea implica que la transición vítrea para un vidrio no envejecido es un proceso lineal al que únicamente contribuye el primer armónico del flujo de calor sinusoidal. Esto hace que implícitamente se asuma que la recuperación entálpica no contribuye al primer armónico. Aunque no existe base teórica, existen evidencias empíricas de que estos supuestos se aproximan a la

realidad, pudiendo con estos supuestos obtener la misma información de un ensayo TMDSC que mediante dos ensayos DSC (primer ensayo DSC sobre la muestra envejecida apareciendo un pico de envejecimiento, y el segundo ensayo en calentamiento después de enfriar la muestra inmediatamente después de completar el primer ensayo).

Sin embargo existen diversos trabajos [15,58,59] en los cuales se han encontrado discrepancias entre el ΔH medido mediante TMDSC y el medido mediante DSC, en particular para largos tiempos de envejecimiento. Estas discrepancias pueden ser debidas a 3 factores:

- Disminución entálpica (enthalpic undershoots)
- Contribución del salto en la T_g a armónicos mayores o contribución de la recuperación entálpica al primer armónico.
- Problemas provenientes de realizar el ensayo a bajas frecuencias y altas velocidades de barrido.

La última fuente de error puede ser eliminada asegurando que se cumplan las condiciones de linealidad y comportamiento estacionario [60]. Esto se consigue si el número de ciclos durante la transición es suficiente (normalmente 4 ó 5). La primera fuente de error puede eliminarse asegurándose de que la ΔC_p medida en el flujo de calor total y en el flujo de calor reversing son idénticas, ya que la disminución entálpica se corresponde con un aparente incremento en ΔC_p en el flujo de calor total. La segunda fuente de error no puede ser controlada y únicamente puede tenerse en cuenta usando modelos no lineales para la recuperación estructural para extraer los datos. Es por estos motivos por los que algunos autores concluyen que el TMDSC no permite obtener medidas de ΔH ni de la temperatura ficticia fiables [61].

Otro importante fenómeno que se debe tener en cuenta cuando se realiza un ensayo TMDSC es el efecto de la frecuencia [62-64]. Este fenómeno es totalmente ajeno a la relajación o recuperación entálpica y contribuye de forma sustancial aumentando el pico endotérmico correspondiente a la recuperación entálpica y haciendo que la transición vítrea se manifieste a mayores temperaturas. Como en los ensayos de envejecimiento suele usarse la misma muestra y mismas condiciones experimentales, el efecto de la frecuencia puede considerarse constante. A menudo se utiliza un barrido en enfriamiento para evaluar dicho efecto.

1.5. Conclusiones

Las técnicas de análisis térmico existentes han supuesto un gran avance para el estudio de la transición vítrea y de la relajación entálpica. No obstante, hasta el momento no es posible realizar un estudio adecuado de la transición vítrea con relajación entálpica importante sin borrar previamente la historia térmica, lo cual motiva el trabajo que se expone en los siguientes capítulos.

Capítulo 2

2. Modelo propuesto de separación del flujo de calor reversing y nonreversing

2.1. Resumen

En este capítulo se presenta un modelo matemático que permite la estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing a partir de la curva de flujo de calor total obtenida en un ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Este modelo es de aplicación en materiales amorfos o semicristalinos y en el rango de temperaturas en las que ocurre la transición vítrea y la recuperación entálpica, siendo este último fenómeno el único proceso nonreversing que se produce.

Mediante una regresión no lineal, el modelo ajusta las curvas de flujo de calor total y, teniendo en cuenta que el modelo es una mezcla de funciones que representan procesos reversing y nonreversing, es posible obtener una estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing. Estas curvas estimadas serán comparadas con sus cuasi-equivalentes obtenidas mediante modulación (MTDSC). Esta comparación es buena, sobre todo si tenemos en cuenta que las curvas estimadas no se ven afectadas por el efecto de la frecuencia propio de los ensayos MTDSC.

El modelo asume una tendencia lineal para el flujo de calor correspondiente a las estructuras vítreas y no-vítreas (temperaturas inferiores y superiores a la transición, respectivamente). El grado de avance o conversión de la transición vítrea se representa mediante una función logística generalizada y el flujo de calor correspondiente a la recuperación entálpica es representado por la primera derivada de otra función logística generalizada.

2.2. Introducción

La calorimetría diferencial de barrido ha sido muy utilizada para el estudio del comportamiento térmico de polímeros y otros materiales en los que sus transiciones y cambios físicos involucran la absorción o emisión de calor [65-67]. Alguna de las ventajas de esta técnica con respecto a otras técnicas de análisis térmico son las siguientes: se requiere poca cantidad de muestra, normalmente la geometría de la muestra no es un factor crítico y el tiempo requerido para realizar un ensayo es generalmente menor [67]. La observación de la transición vítrea y la medida de la temperatura de transición vítrea es una de las aplicaciones más comunes del DSC, aunque también se utiliza para el estudio de procesos como cristalizaciones y fusiones, estabilidad térmica, degradación, cinética química, determinación del grado de pureza y de capacidad calorífica. Como se ha visto en el capítulo anterior, la transición vítrea consiste en un proceso de relajación que involucra cambios en el material, cambios en el volumen específico, en la respuesta mecánica y dieléctrica y un salto en su capacidad calorífica [15, 68-70]. Aunque no existe unanimidad, en general se acepta que la transición vítrea tiene lugar en un ancho intervalo de temperaturas, el cual depende entre otras cosas, de la velocidad de calentamiento [55]. Una fuente de problemas cuando se determina la temperatura de transición vítrea mediante un DSC estándar es la presencia de la recuperación entálpica, proceso que se solapa con la transición vítrea [71-73]. A temperaturas superiores a la T_g el material presenta una alta movilidad molecular alcanzando rápidamente el equilibrio térmico. Cuando enfriamos a temperaturas inferiores a la T_g , la movilidad de la estructura amorfa decrece de forma drástica, evitando que el material alcance el equilibrio térmico. Esto hace que la energía contenida en el material sea mayor que en condiciones de equilibrio, por lo que la energía contenida en el material irá decreciendo paulatinamente. Esta pérdida de energía se

entiende como un “envejecimiento” del material hacia el equilibrio. La recuperación entálpica es la recuperación de la energía que la muestra ha disipado mientras se “relajaba” hacia el estado de equilibrio. Esto puede observarse en un ensayo DSC al calentar una muestra desde una temperatura inferior a la T_g hasta una temperatura superior a la T_g [74-77], es decir, este fenómeno se solapa con la transición vítrea en las curvas DSC tradicionales impidiendo una medida precisa de la T_g . Un método clásico para solventar ese problema consiste en calentar la muestra a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transición vítrea, de forma que se elimina toda la relajación entálpica existente en la muestra, y a continuación medir la T_g en una rampa de enfriamiento [53]. Aunque algunos autores afirman que este es la única manera de obtener el verdadero valor de la T_g mediante DSC [78], otros dicen que la medida de la temperatura de transición vítrea en enfriamiento es un método poco preciso [54]. Es conveniente remarcar que el término temperatura de transición vítrea se utiliza con diferentes significados en función del contexto [79]. El pre-calentamiento elimina información relativa a la historia térmica de la muestra, incluyendo su procesado y envejecimiento físico [55, 56]. Otro enfoque para evitar el problema derivado de este solapamiento consiste en medir una T_g “en equilibrio”, muy acertadamente denominada temperatura ficticia (T_f). Esta temperatura es relativamente independiente de la velocidad de calentamiento pero depende del envejecimiento y de la velocidad de enfriamiento previa al ensayo [56,57]. La temperatura ficticia también podría utilizarse para calcular el cambio en entalpía (ΔH), pero resulta complicado en la práctica, ya que ΔC_p depende en gran medida de la elección de la líneas base usadas para calcularla [16].

Como ya se mencionó, el problema originado por este solapamiento fue finalmente resuelto con la introducción de la calorimetría diferencial de barrido modulada [46, 47, 59, 80]. Los fundamentos de esta técnica fueron estudiados por diversos autores [81-84]. El efecto de variables experimentales en MTDSC fue investigada por MacDonald [85]. MTDSC aporta nuevas posibilidades en el estudio de los polímeros, la mayoría de ellas relacionadas con su capacidad para separar procesos reversing y nonreversing. Esto se consigue superponiendo una pequeña modulación al convencional programa lineal de temperaturas utilizado en DSC. Es decir, la técnica MTDSC utiliza dos velocidades de calentamiento simultáneas: una velocidad media similar a la utilizada en DSC y una velocidad de calentamiento sinusoidal o modulada. La velocidad media proporciona información similar a la que se obtiene en un ensayo DSC convencional mientras que la velocidad modulada proporciona información relativa a la capacidad calorífica, es decir, en MTDSC se mide simultáneamente la señal DSC total y una señal reversing que está relacionada con el flujo de calor debido a la capacidad calorífica, la cual normalmente varía de forma lineal con la temperatura. Restando la señal reversing de la total es posible obtener la componente cinética (nonreversing) dependiente del tiempo y de la temperatura, $f(t, T)$ [67,86].

$$\frac{dH}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(t, T)$$

MTDSC proporciona varias ventajas respecto a un DSC convencional. Facilita la medida directa de la capacidad calorífica en un solo ensayo, tanto en condiciones cuasi-isotermas como en rampa de temperatura. Permite la medida simultánea del calor reversing y nonreversing en la escala de tiempo de la modulación. A este respecto conviene resaltar que cuando nos referimos a un proceso nonreversing en la escala de tiempo de la modulación, no significa que el proceso sea químicamente irreversible, sino que su tiempo

característico es menor que el período de modulación. También aumenta la sensibilidad de la medida de la capacidad calorífica, mejora la sensibilidad y la resolución, permite la separación de transiciones complejas y mayor precisión en las medidas de cristalinidad. Sin embargo la temperatura de transición vítrea medida en modulación, T_{gd} , es ligeramente superior a la que se obtiene en un DSC estándar, T_g [87]. A mayor frecuencia de modulación, mayor es la temperatura de transición vítrea observada. Para conseguir buenos resultados en MTDSC es necesaria cierta experiencia para elegir adecuadamente las condiciones de ensayo. Los ensayos MTDSC son mucho más largos en tiempo que los ensayos DSC convencionales [54]. También, existen distintos métodos para realizar una modulación en temperatura con instrumentos DSC [88,89], utilizados en laboratorios que no disponen del instrumento adecuado para realizar ensayos MTDSC de forma sencilla.

Una expresión basada en una combinación de un salto en la capacidad calorífica con un pico que incrementa su tamaño cuando se incrementa la pérdida de entalpía fue propuesto para modelar el cambio en el flujo de calor medio o total en la transición vítrea [90]. Aunque ilustrativo, esa expresión no proporciona buenos ajustes, especialmente cuando la pérdida de entalpía es alta. Para ese caso, fue publicado que no existe una expresión analítica simple que pueda ser utilizada con altos niveles de envejecimiento [90].

En este trabajo se propone un nuevo modelo que describe el flujo de calor total, el reversing y el nonreversing cuando una muestra envejecida es calentada en un DSC estándar, utilizando funciones empíricas con un determinado número de parámetros ajustables. Es importante destacar que, mientras la T_g medida mediante MTDSC es dinámica, la T_g estimada con el modelo propuesto está libre del efecto de la frecuencia, ya que el ajuste se realiza sobre el flujo de calor total. Con el fin de comparar los flujos de calor estimados con la separación que realiza el MTDSC, los datos de flujo de calor total fueron obtenidos de los mismo ensayos MTDSC. Se ha demostrado que las curvas de flujo de calor total obtenidas mediante MTDSC prácticamente coinciden con las obtenidas mediante un DSC estándar [91]. El modelo propuesto puede ser escrito como una única función, formada por una mezcla de dos líneas rectas, una función logística generalizada y la primera derivada de otra función logística. El flujo de calor reversing está representado por las dos líneas rectas y la logística generalizada mientras que la señal nonreversing está representada por la derivada logística. Se obtuvieron excelentes resultados ajustando el flujo de calor total. Las curvas reversing y nonreversing estimadas se compararon con las obtenidas mediante MTDSC. El método se probó en dos termoplásticos. No se utilizaron copolímeros ya que la existencia de varias transiciones vítreas u otros fenómenos introduciría mayor complejidad al modelo.

2.3. Experimental

Aunque los ajustes del modelo propuesto se realizan sobre las curvas de flujo de calor total, todos los experimentos se llevaron a cabo con modulación para poder comparar la separación estimada con la separación obtenida mediante MTDSC. Los materiales utilizados fueron policarbonato (PC) y poliestireno (PS) comerciales, a los que se sometió a diferentes condiciones de envejecimiento. La tabla 2.1 muestra las diferentes condiciones de envejecimiento para las distintas muestras.

Los ensayos se realizaron en un MDSC Q2000 de TA Instruments acoplado a un sistema de refrigeración (RCS90). Se realizaron los siguientes ensayos de calibración, de acuerdo con las recomendaciones del fabricante: Tzero, constante de celda, temperatura y capacidad

calorífica (MDSC). Como se indicó en el capítulo anterior, en este instrumento no es necesario restar la línea base, ya que usa la ecuación de cuatro términos [67, 92].

Además, las masas de las cápsulas se tienen en cuenta, por lo que el flujo de calor obtenido se debe únicamente a la capacidad calorífica de la muestra y a posibles asimetrías en la colocación de las cápsulas.

Tabla 2.1. Condiciones de envejecimiento para las distintas muestras.

| Muestra | Temperatura de envejecimiento (°C) | Tiempo de envejecimiento (h) |
|----------------|---|---|
| PS_0h | - | 0 |
| PS_1d | Temperatura ambiente | 24 |
| PS_3d | 75 | 72 |
| PC_0h | - | 0 |
| PC_1h | 135 | 1 |
| PC_4h | 135 | 4 |

La masa de la muestra utilizada en cada experimento se encuentra entre 4.7 y 6.4 mg. Todos los ensayos comienzan con 5 minutos en isoterma a la temperatura de inicio para equilibrar el sistema y la modulación de temperatura. Para evaluar el efecto de la frecuencia en las muestras no-relajadas, se realizó un ensayo para cada muestra en enfriamiento, comenzando a temperaturas de equilibrio superiores a la T_g . Los otros experimentos consistieron en rampas de calentamiento. Los rangos de temperatura y la velocidad de calentamiento media utilizados en cada experimento se muestran en la tabla 2.2. En todos los casos, la amplitud de la modulación fue de 0.75°C y el período de 40 segundos.

Tabla 2.2. Rangos de temperatura y velocidad de calentamiento media utilizados en cada ensayo.

| Muestra | Rango de T (°C) | Velocidad de calentamiento media (°C/min) |
|-----------------|----------------------------|--|
| PS_enfriamiento | 145-40 | 2 |
| PS_0h | 40-140 | 2 |
| PS_1d | 40-145 | 2 |
| PS_3d | 40-145 | 2 |
| PC_enfriamiento | 175-100 | 3 |
| PC_0h | 110-175 | 3 |
| PC_1h | 100-175 | 3 |
| PC_4h | 110-175 | 3 |

2.4. Modelo propuesto

El modelo propuesto es una mezcla de funciones del tiempo, alguna de las cuáles representan el flujo de calor reversing y otras representan la señal nonreversing. Las formas típicas de las componentes físicas fueron consideradas para elegir las componentes matemáticas adecuadas para el modelo. Para reproducir el salto que se produce en el flujo de calor reversing, se eligió una función logística generalizada. Como puede observarse en la figura 2.1b, la función logística generalizada puede reproducir el relativamente abrupto cambio de pendiente debido al cambio en la capacidad calorífica que se produce en un intervalo de temperaturas o tiempo relativamente corto. Esta forma logística presenta una parte central con una pendiente exponencial y las partes extremas con pendiente casi nula, que permite representar el salto correspondiente a la transición vítrea. Dos líneas rectas, como se muestra en la figura 2.1a, son necesarias para reproducir la pendiente de las líneas base antes y después de la transición vítrea. $y_2(t)$ representa la diferencia en C_p entre los estados vítreo y no vítreo de la fracción de la muestra que sufre la transición vítrea. Por lo tanto, la función logística generalizada modela el progreso de la transición vítrea ponderando entre 1 y 0 la recta $y_2(t)$. Esta función logística generalizada con valores entre 1 y 0 se puede expresar como:

$$y_3(t) = 1 - \frac{1}{\left[1 + \tau_3 \cdot \exp(-b_3 \cdot (t - m_3))\right]^{1/\tau_3}}$$

donde el parámetro m_3 representa el momento (el tiempo) en que se produce la mayor velocidad de cambio, b_3 está relacionado con la velocidad del cambio, τ_3 es un factor de asimetría y t es el tiempo. El flujo de calor reversing, figura 2.1c, queda descrito por la expresión:

$$y_{rev}(t) = y_1(t) + [y_2(t) \cdot y_3(t)]$$

En la figura 2.1d se representa la componente correspondiente al flujo de calor nonreversing. El pico correspondiente a la recuperación entálpica presenta una forma semejante a la derivada de un logística generalizada, cuya ecuación es:

$$y_4(t) = \frac{c \cdot b_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))}{\left[1 + \tau_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))\right]^{(1 + \tau_4)/\tau_4}}$$

donde los parámetros m_4 , b_4 , τ_4 tienen el mismo significado que los parámetros correspondientes de la función $y_3(t)$ y el parámetro c se corresponde con el área del pico.

El modelo puede escribirse finalmente como:

$$y_{total}(t) = y_1(t) + [y_2(t) \cdot y_3(t)] + y_4(t)$$

donde $y_{total}(t)$ representa el flujo de calor total estimado. La figura 2.1e muestra el resultado de combinar todos las componentes del modelo. El eje horizontal puede representar el tiempo o la temperatura, y el eje vertical el flujo de calor.

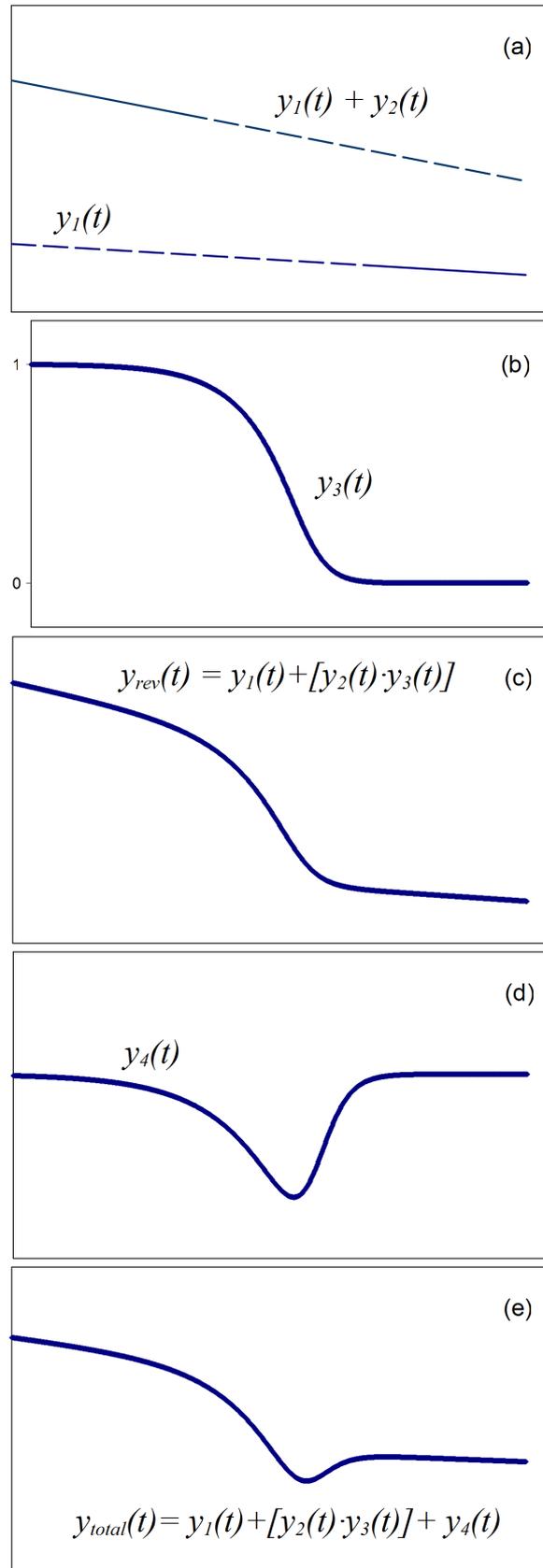


Figura 2.1. Representación esquemática del modelo.

2.4.1. Estimación de los parámetros del modelo

Los parámetros se obtuvieron mediante la minimización del error cuadrático medio (Average Squared Error, ASE). Se trata de un método ampliamente utilizado [93-95]. La función a minimizar es la siguiente:

$$ASE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}(x_i) - y_i)^2$$

donde $\hat{y}(x_i)$ representa los valores estimados e y_i los valores observados.

Se pueden utilizar distintos paquetes estadísticos para realizar esta tarea. En este caso se escogió el programa Fityk [96] y se utilizó el algoritmo de ajuste “Nelder-Mead” [97,98]. Una de las limitaciones de este tipo de programas es que la optimización se puede detener cuando se encuentra un mínimo local. Para evitar esto en la medida de lo posible se ha desarrollado una metodología para realizar el ajuste que consiste en:

- 1.- La línea base a temperaturas superiores a la T_g se ajusta a una línea recta ($y_1(t) = a_1 \cdot t + b_1$).
- 2.- Los parámetros calculados anteriormente (a_1 y b_1) se bloquearon (no se permite su variación en el siguiente ajuste que se realiza).
- 3.- Se añade una nueva línea recta ($y_2(t) = a_2 \cdot t + b_2$) y se realiza el ajuste de la línea base a temperaturas inferiores a la T_g .
- 4.- Se bloquean los parámetros a_2 y b_2 .
- 5.- Se añade la logística generalizada (con escala entre 1 y 0), $y_3(t)$, y la función derivada de otra logística generalizada, $y_4(t)$, y se realiza un nuevo ajuste.
- 6.- Finalmente se liberan todos los parámetros y se realiza el último ajuste.

Este último ajuste introduce únicamente pequeños cambios en el valor de los parámetros, lo que indica que las asunciones previas eran adecuadas. De todas formas es conveniente utilizar varias soluciones iniciales para tener certeza de que no se ha caído en un mínimo local.

Además, se probó mediante un test no-paramétrico que el modelo es adecuado. Se utilizaron técnicas de suavizado no paramétrico para estimar la función de regresión y comparar esta estimación con la proporcionada por el ajuste paramétrico [99]. En este test estadístico se comprueba que se cumple la hipótesis nula (que el modelo no-lineal propuesto explica convenientemente los datos). Se acepta que el modelo es el adecuado, ya que la aproximación normal da un p-valor alrededor de 0.5 (>0.05) para todas las muestras.

Una vez realizado el ajuste, la calidad de la separación fue cualitativamente evaluada mediante comparación de las curvas reversing y nonreversing estimadas con las obtenidas mediante MTDSC. En esta comparación se debe tener en cuenta que las curvas estimadas deberían ser similares en forma, pero no idénticas a las obtenidas mediante MTDSC, ya que estas últimas se ven afectadas por la frecuencia a la que se realiza el ensayo. Los parámetros considerados para esto fueron: valor de la T_g , cambio en el flujo de calor reversing en la T_g , temperatura en la que se produce el mínimo del pico correspondiente a la recuperación entálpica y el área de este pico.

2.5. Resultados y discusión

Las curvas de Lissajous se utilizan para analizar los armónicos en la respuesta de un sistema cuando se aplica un estímulo armónico [100]. En el caso del MTDSC se representa el flujo de calor modulado frente a la velocidad de calentamiento modulada, esto produce una elipse que recibe el nombre de curva de Lissajous. La excentricidad de la elipse es función del desfase entre la velocidad de calentamiento modulada y el flujo de calor de modulado. Las curvas de Lissajous de los ensayos alcanzan rápidamente el estado estacionario [101,102]. En los ensayos realizados no es posible, desde luego, alcanzar completamente el estado estacionario ya que el material va a experimentar transformaciones durante el ensayo. Sin embargo en la figura 2.2 se distinguen claramente dos zonas de estado cuasi-estacionario. Estas dos zonas se corresponden con rangos de temperaturas por debajo y por encima de la T_g . Debido a la propia naturaleza de la transición vítrea (estado de no-equilibrio) es posible observar como en la región de la transición vítrea, las elipses no alcanzan el estado estacionario. Sin embargo, sí es posible observar que la muestra puede seguir la temperatura modulada y también que la forma de las elipses es suficientemente buena como para considerar los ensayos válidos. No se producen ni excesivos desfases térmicos ni pérdida de linealidad. Se obtuvieron curvas de Lissajous similares a las presentadas en la figura 2.2 en todos los ensayos de calentamiento.

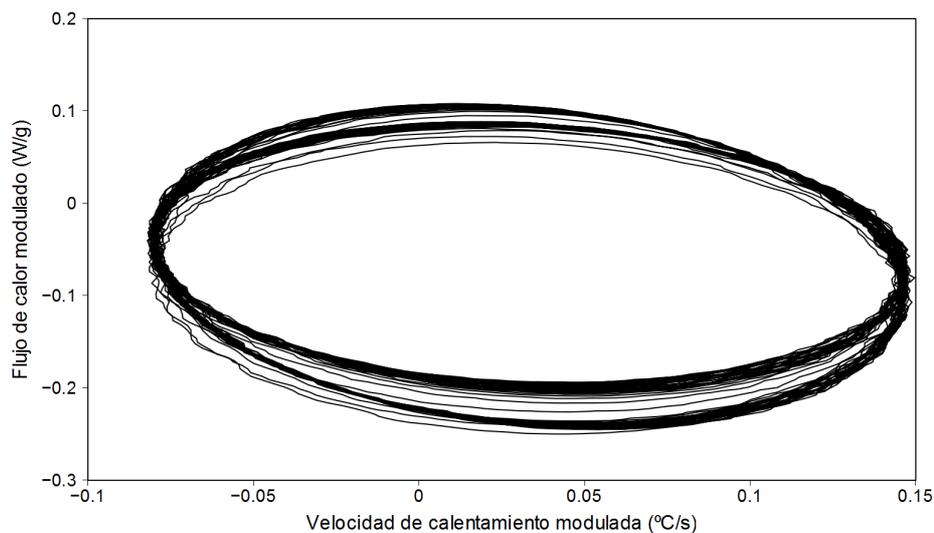


Figura 2.2. Curvas de Lissajous para una muestra de PS con 72 h de envejecimiento. Las condiciones de ensayo fueron: rampa de calentamiento entre 40 y 145 °C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, $A=\pm 0.75$ °C y periodo = 40 s.

La figura 2.3 muestra las curvas de flujo de calor total junto al ajuste realizado utilizando el modelo propuesto. Visualmente es posible apreciar que la calidad del ajuste es muy buena.

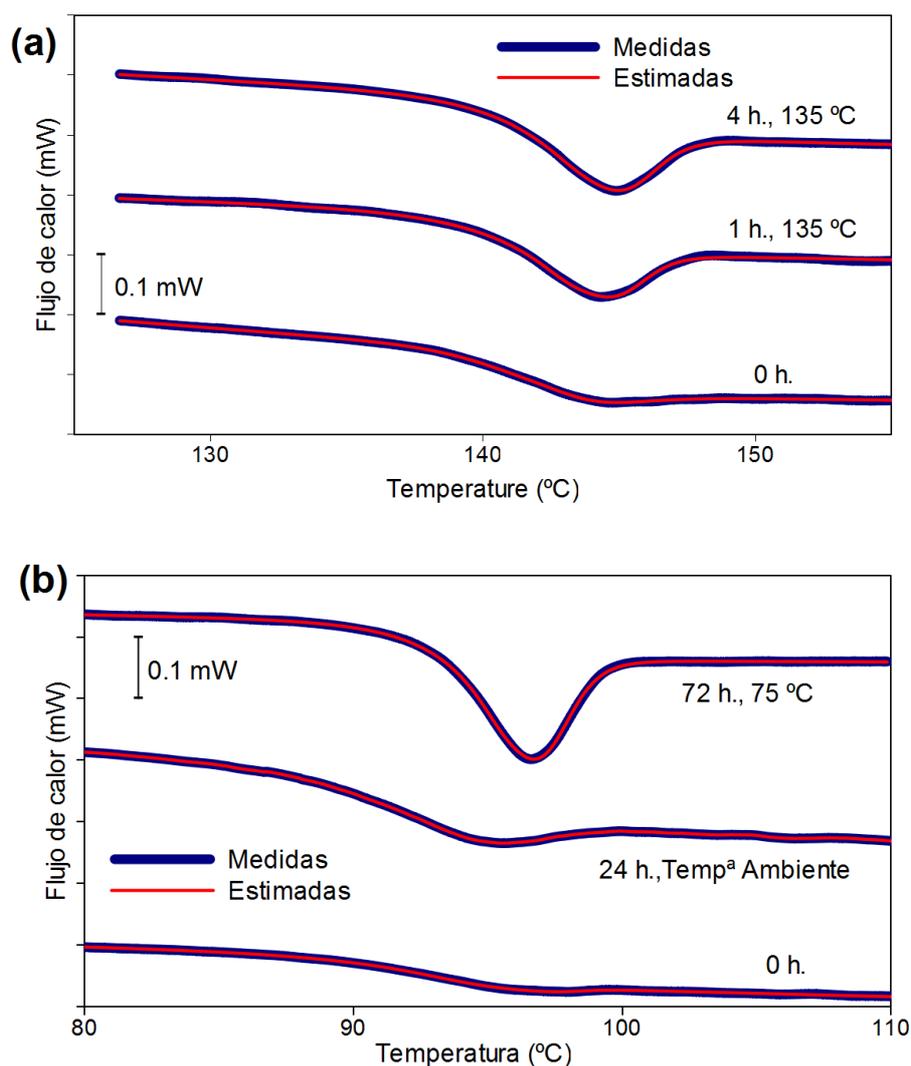


Figura 2.3. Gráficas de los flujos de calor totales y sus correspondientes ajustes para el PC (a) y el PS (b).

Aunque esto está fuera de los objetivos de esta tesis, el segundo pico de relajación descrito por Hourson en el PS envejecido a temperaturas por debajo de 65 °C no fue observado [103].

La figura 2.4 muestra las curvas de flujo de calor reversing estimadas y las obtenidas mediante MTDSC de las muestras con distintos tiempos de envejecimiento. Aunque el ajuste se realizó utilizando el tiempo, en las gráficas se muestra la temperatura correspondiente en el eje X para facilitar la comprensión. Se observa que la temperatura de transición vítrea estimada mediante el método propuesto, T_{gfit} , entendiéndola esta como la temperatura en el instante $t = m_3$, se produce a temperaturas inferiores a la calculada mediante el método propio del MTDSC, T_{gd} . Esto concuerda con lo ya establecido respecto a que el efecto de la frecuencia del MTDSC hace que el salto de transición vítrea aparezca a temperaturas más altas en la señal reversing que en el flujo de calor total [87]. Como lo que se ajusta es la curva de flujo de calor total, el ajuste no debería verse afectado por el efecto de la frecuencia.

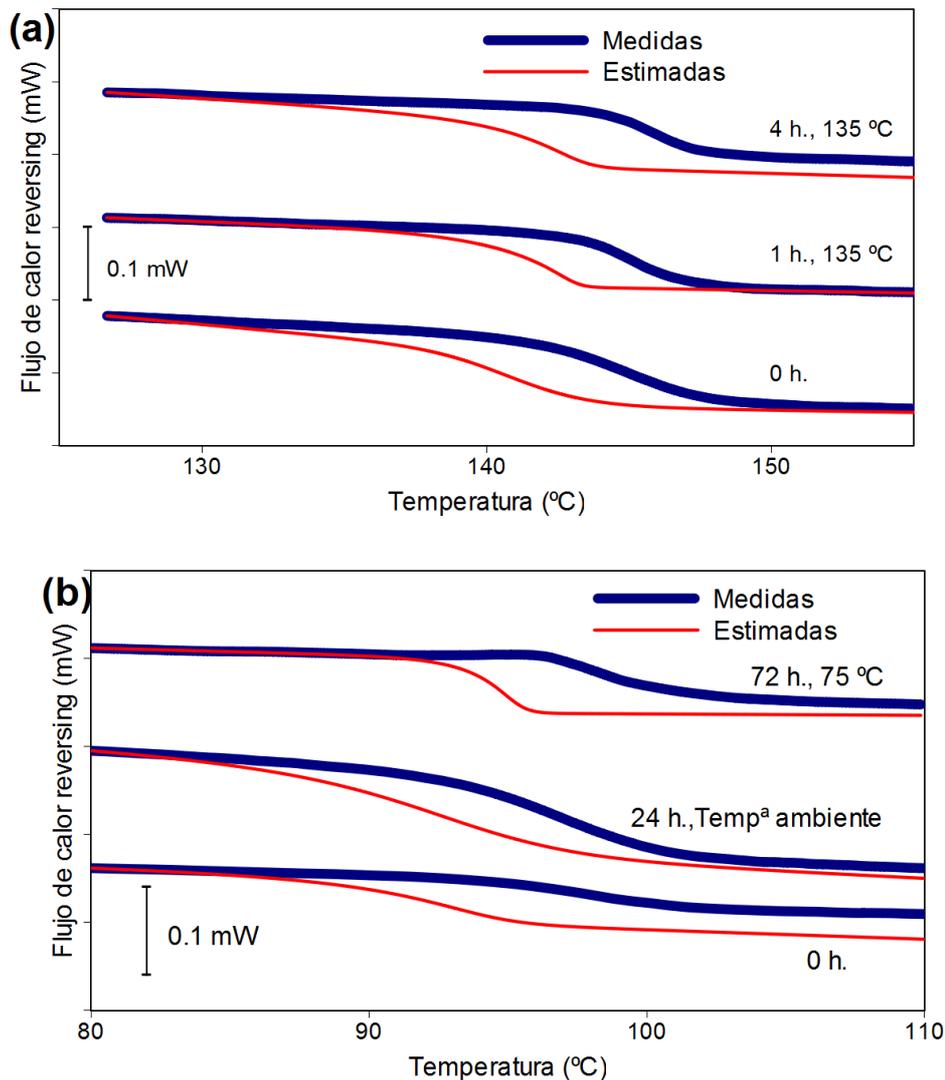


Figura 2.4. Flujo de calor reversing y su correspondiente ajuste para PC (a) y PS (b).

La figura 2.5 muestra las curvas de flujo de calor nonreversing obtenidas para distintos tiempos de envejecimiento y su correspondiente estimación utilizando el modelo propuesto. Se puede observar que el área del pico de recuperación entálpica es menor, en todos los casos, que el obtenido mediante MTDSC. Esto es consecuencia del efecto de la frecuencia de la modulación que origina un pico endotérmico en la señal nonreversing calculada mediante el método propio del MTDSC que se suma al pico originado por la recuperación entálpica [87]. En MTDSC, el flujo de calor nonreversing se obtiene restando el flujo de calor reversing del flujo de calor total. Por lo tanto, la diferencia entre el flujo de calor total y reversing origina siempre un pico en la señal nonreversing, incluso aunque no se produzca recuperación entálpica. En consecuencia, en las medidas MTDSC, la medida de la entalpía de la recuperación entálpica está siempre sobrestimada debido al llamado “efecto de la frecuencia”. La manera de medir este efecto de la frecuencia consiste en realizar un ensayo en enfriamiento desde el equilibrio a la misma velocidad, amplitud y período. En la figura 2.6, se muestra el pico correspondiente al efecto de la frecuencia obtenido en el caso del PS. Los valores de entalpía del efecto de la frecuencia fueron de 1.46 J/g para el PS y de 0.98 J/g para el PC.

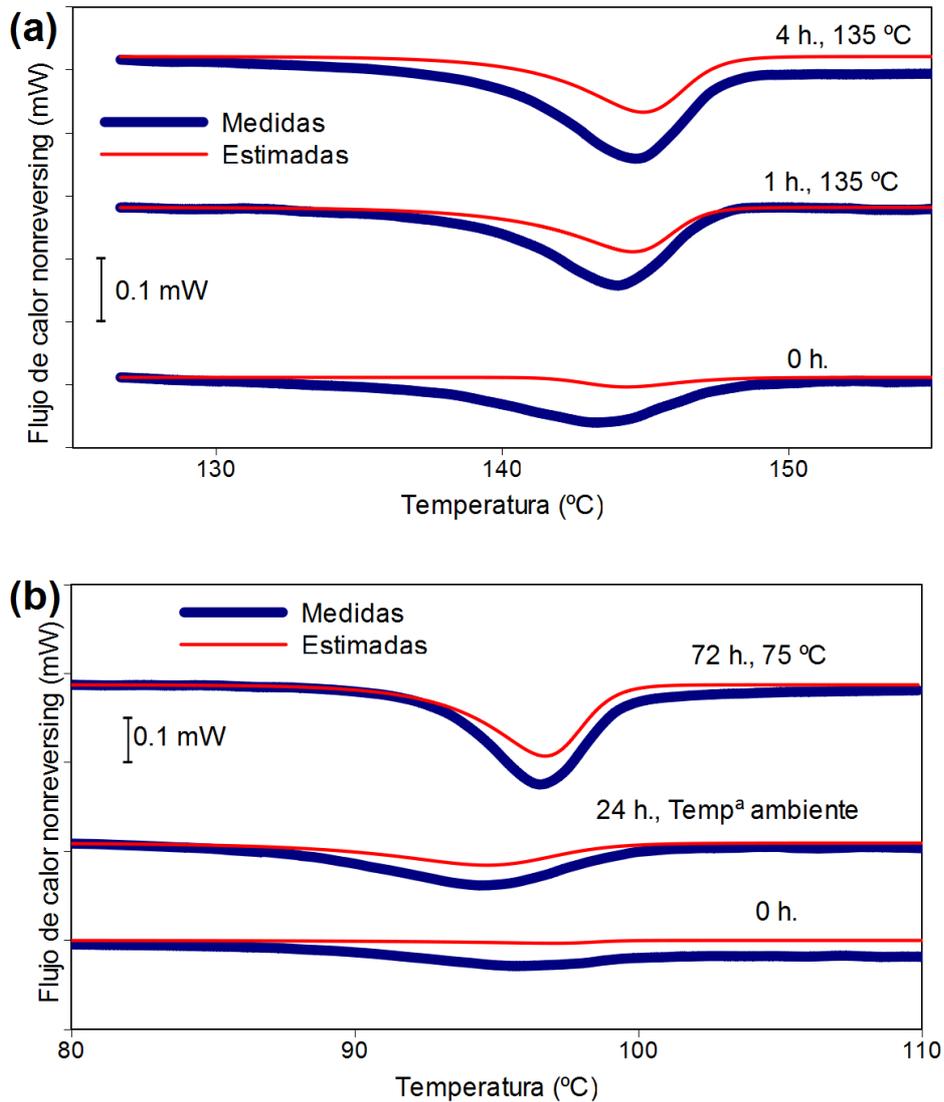


Figura 2.5. Flujo de calor nonreversing y su correspondiente ajuste para PC (a) y PS (b).

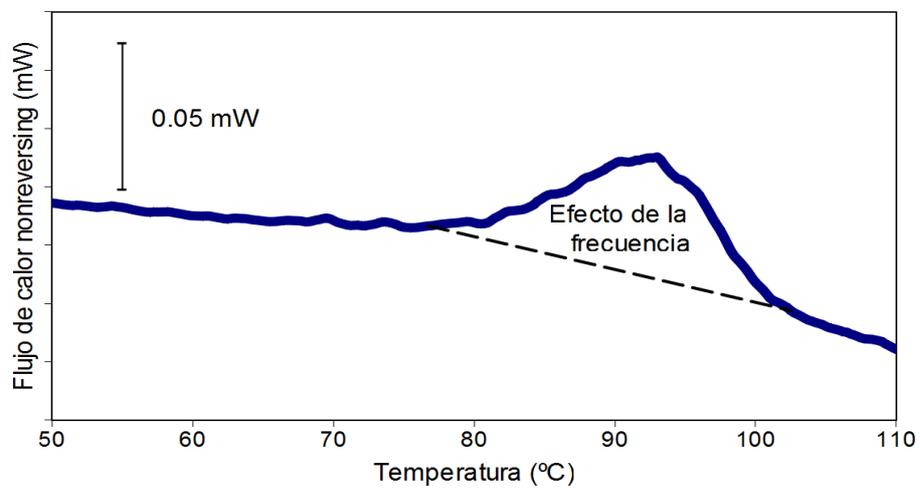


Figura 2.6. Curva de flujo de calor nonreversing obtenida en un ensayo con PS en enfriamiento a 2°C/min, $A=\pm 0.75^\circ\text{C}$ y 40 s de periodo.

Como se mencionó anteriormente el modelo se aplica a la curva de flujo de calor total, por lo que las curvas estimadas no se ven afectadas por el efecto de la frecuencia. Las curvas nonreversing estimadas son muy parecidas en forma a las obtenidas mediante MTDSC, sin embargo, el área del pico de las curvas estimadas es menor debido al efecto de la frecuencia, el cual afecta a la separación MTDSC. Otra pequeña diferencia se puede observar en las líneas base. Esta diferencia puede ser atribuible a que el modelo propuesto no considera otros posibles fenómenos nonreversing aparte de la recuperación entálpica y a que en la práctica, pequeñas variaciones en la colocación de la muestra pueden ocasionar cambios en la línea base. Incluso, sin sacar la cápsula portamuestras de la celda del equipo, la cápsula puede experimentar pequeñas deformaciones entre réplicas. También influye el hecho de utilizar un único punto para la calibración de la constante de la capacidad calorífica puede originar desviaciones en las líneas base [104].

En las tablas 2.3 y 2.4 se pueden comparar distintos parámetros obtenidos a partir de la separación MTDSC y los obtenidos a partir de la separación basada en el modelo propuesto. El valor de la T_g en la separación del MTDSC se toma como el valor de la temperatura en el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing. En el caso del modelo, T_{gfit} toma el valor de la temperatura correspondiente al instante en que el tiempo es igual al valor del parámetro m_3 ajustado. De igual forma, la temperatura a la que se produce el mínimo en la curva de flujo de calor nonreversing es la correspondiente al instante en que el tiempo es igual al parámetro de ajuste m_4 . Como ya se explicó anteriormente, las temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante MTDSC son mayores que las obtenidas mediante el modelo debido al efecto de la frecuencia. De la misma forma, el área del pico correspondiente a la relajación entálpica es también mayor en la separación MTDSC. Pero si restamos el área correspondiente al efecto de la frecuencia (previamente calculado en un ensayo de enfriamiento) las áreas son muy similares. Los saltos en el flujo de calor reversing a la temperatura de transición vítrea entre las curvas estimadas y las obtenidas experimentalmente son muy parecidos. La tabla 2.4 muestra también el valor del ASE y el valor del coeficiente de determinación, R^2 , obtenidos en cada ajuste. El coeficiente de determinación se interpreta como la proporción de variación en la respuesta (variable y) que está explicada por la regresión, esto es, por la(s) variable(s) independiente(s):

$$R^2 = 1 - \frac{S_R^2}{S_y^2}$$

donde S_R^2 es la varianza residual y S_y^2 es la varianza total de y.

En todos los casos, el porcentaje de variabilidad explicado es mayor de 99.4% ($R^2 > 0.994$), indicando un buen ajuste. Se debe mencionar que las temperaturas de transición vítrea estimadas siguen las mismas tendencias que las obtenidas mediante el método propio del MTDSC.

Tabla 2.3. Valores de los parámetros térmicos obtenidos mediante MTDSC.

| Muestra | T_{gd} (°C) | Δ Flujo de calor Rev en la T_{gd} (W/g) | ΔH (J/g) | ΔH , restando el efecto de la frecuencia (J/g) | T del pico del flujo de calor nonren (°C) |
|---------|---------------|--|------------------|--|---|
| PC_0h | 145.0 | 0.01029 | 1.024 | 0.043 | 143.2 |
| PC_1h | 145.3 | 0.01197 | 2.252 | 1.271 | 144.0 |
| PC_4h | 146.1 | 0.00924 | 2.270 | 1.289 | 144.7 |
| PS_0h | 98.4 | 0.00598 | 1.631 | 0.175 | 95.7 |
| PS_24h | 97.0 | 0.00890 | 2.479 | 1.023 | 94.5 |
| PS_72h | 98.2 | 0.00575 | 4.457 | 3.000 | 96.5 |

Tabla 2.4. Parámetros térmicos, ASE y coeficiente de determinación (R^2) relativos al ajuste del modelo propuesto.

| Muestra | T_{gfit} (°C) | Δ Flujo de calor Rev en la T_{gfit} (W/g) | ΔH (J/g) | T del pico del flujo de calor nonrev (°C) | ASE | R^2 |
|---------|-----------------|--|------------------|---|----------|---------|
| PC_0h | 141.0 | 0.00888 | 0.151 | 144.3 | 2.13E-07 | 0.99911 |
| PC_1h | 142.4 | 0.01074 | 1.178 | 144.6 | 1.35E-06 | 0.99482 |
| PC_4h | 142.6 | 0.00928 | 1.283 | 145.0 | 5.97E-07 | 0.99582 |
| PS_0h | 90.6 | 0.00943 | 0.262 | 94.8 | 1.49E-07 | 0.99898 |
| PS_24h | 92.8 | 0.00879 | 1.123 | 94.6 | 6.01E-07 | 0.99800 |
| PS_72h | 94.9 | 0.00824 | 2.930 | 96.7 | 4.83E-07 | 0.99721 |

En la tabla 2.5 se muestran el valor de los parámetros de ajuste correspondientes a las funciones $y_3(t)$ e $y_4(t)$. Para los parámetros m , se muestra su valor en tiempo (utilizado en el ajuste) y la temperatura correspondiente a ese mismo instante. En un capítulo posterior de esta memoria, se estudiará en mayor profundidad la dependencia de estos parámetros con el tiempo de envejecimiento a una determinada temperatura. Por el momento y con tan solo tres niveles de envejecimiento en cada muestra, podemos observar que en el policarbonato los parámetros m_3 , m_4 y $|c|$ aumentan con el tiempo de envejecimiento y el resto de parámetros aumentan para 1 hora de envejecimiento y disminuyen para 4 horas de envejecimiento sin llegar a alcanzar los valores correspondientes a cero horas de envejecimiento. En el caso del poliestireno se observa que el valor de todos los parámetros aumenta con el tiempo de envejecimiento para los tres niveles estudiados, con la excepción del parámetro m_4 , con la excepción del parámetro m_4 (valores muy similares para 0 y 24 horas, y un valor mayor para 72 horas de envejecimiento). En el caso del poliestireno se

debe de tener en cuenta que, además del tiempo de envejecimiento, hay otro factor influyente: la temperatura de envejecimiento, que también varía.

Tabla 2.5. Parámetros de ajuste del modelo para las funciones $y_3(t)$ e $y_4(t)$.

| Muestra | $y_3(t) = 1 - \frac{1}{[1 + \tau_3 \cdot \exp(-b_3 \cdot (t - m_3))]^{1/\tau_3}}$ | | | $y_4(t) = \frac{c \cdot b_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))}{[1 + \tau_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))]^{(1+\tau_4)/\tau_4}}$ | | | |
|---------------|---|-------|----------------------|---|----------|-------|----------------------|
| | τ_3 | b_3 | m_3 | c | τ_4 | b_4 | m_4 |
| PC_0h | 0.912 | 0.034 | 987.56 141.04 °C | -1.25 | 0.377 | 0.039 | 1053.38 144.33 °C |
| PC_1h | 7.045 | 0.149 | 4734.01 142.38 °C | -7.41 | 4.300 | 0.074 | 4777.78 144.55 °C |
| PC_4h | 4.513 | 0.105 | 15628.3 142.62 °C | -8.75 | 3.310 | 0.068 | 15674.3 145.00 °C |
| PS_0h | 0.694 | 0.008 | 19409.9 90.56 °C | -1.45 | 0.471 | 0.013 | 19663.5 94.79 °C |
| PS_24h | 1.479 | 0.015 | 1974.52 92.83 °C | -11.65 | 2.752 | 0.026 | 2028.86 94.65 °C |
| PS_72h | 3.999 | 0.103 | 2042.21 94.94 °C | -21.94 | 3.363 | 0.049 | 2095.6 96.70 °C |

2.5.1. Significado físico de los parámetros

La transición vítrea se entiende como un proceso de relajación que ocurre en un rango relativamente ancho de temperaturas. La T_g dinámica se calcula normalmente a partir de la curva de flujo de calor reversing o de la curva de capacidad calorífica como el punto medio entre las temperaturas “onset” y “endset” de la transición. Las temperaturas “onset” y “endset” se localizan en las intersecciones de las líneas base extrapoladas, antes y después de la transición, con la tangente en el punto de máxima pendiente de la curva. El salto en el flujo de calor en la transición vítrea se mide normalmente entre los puntos “onset” y “endset” o como la distancia entre las líneas extrapoladas del líquido y del vidrio en la T_g . Los resultados presentados indican que el flujo de calor reversing se representa adecuadamente mediante dos líneas rectas, relacionadas con la línea base de flujo de calor antes y después de la transición vítrea y por un función logística generalizada. La diferencia entre esas dos líneas (un línea recta) es multiplicada por la función logística reproduciendo así el salto que se produce en la transición vítrea. Las líneas rectas están relacionadas con las capacidades caloríficas del estado vítreo y gomoso, mientras que la logística representa la conversión del proceso de transición vítrea. De acuerdo con esto, se podría tomar la temperatura de transición vítrea, T_{gfit} , como la temperatura correspondiente al punto de inflexión de dicha función logística, m_3 . El cambio en el flujo de calor reversing en la transición vítrea podría representarse como la diferencia entre las líneas base extrapoladas correspondientes al estado vítreo y no-vítrea en la T_g , es decir, vendría dado por el valor de $y_2(t)$ en el punto m_3 . Dado que las funciones logísticas presentan asíntotas tanto al comienzo como al final, no existe en el modelo un parámetro que indique el comienzo o el final del proceso. Los parámetros de asimetría τ y el de velocidad de cambio, b , determinan como evoluciona la transición vítrea a ambos lados del punto de inflexión a lo largo del eje de tiempo o temperatura.

2.5.2. Relación de los procesos implicados con la conversión

Para el estudio del significado físico del modelo, puede ser interesante considerar las ecuaciones incluidas en el modelo propuesto en función de la conversión, α , de cada uno de los procesos, transición vítrea y recuperación entálpica.

La función $y_3(t)$ representa en sí misma la conversión o grado de avance de la transición vítrea, el paso de una estructura vítrea a una estructura no-vítrea. En el caso de $y_4(t)$, que representa la recuperación entálpica, la conversión, α , puede obtenerse mediante integración y escalando entre los valores 0 y 1, obteniendo:

$$\alpha = \frac{1}{\left[1 + \tau_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))\right]^{1/\tau_4}}$$

por lo que, $y_4(t)$ puede escribirse en función de α como:

$$y_4(t, \alpha) = c \cdot b_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4)) \cdot \alpha^{1+\tau_4}$$

2.6. Conclusiones

El modelo propuesto para el flujo de calor total en el rango de la transición vítrea reproduce correctamente las curvas obtenidas experimentalmente, proporcionando además una buena estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing.

La separación en reversing y nonreversing concuerda bien con la separación obtenida mediante MTDSC, teniendo en cuenta que las curvas estimadas no se ven afectadas por el denominado “efecto de la frecuencia”, consiguiéndose una temperatura de transición vítrea y de recuperación entálpica libres de ese efecto.

Además, el modelo proporciona un nuevo enfoque en el estudio del “envejecimiento” y la transición vítrea mediante el análisis de los distintos parámetros de ajuste. En el capítulo 4 de esta memoria se aborda el estudio del envejecimiento en el poliestireno.

El modelo también puede expresarse de forma sencilla en función de la conversión de los dos procesos implicados, transición vítrea y recuperación entálpica.

Hasta el momento, el modelo propuesto es el único que permite estimar la temperatura de transición vítrea (no dinámica) en situaciones en las que existe una considerable relajación entálpica, sin necesidad de suprimir previamente la historia térmica de la muestra (lo cual alteraría la T_g).

Además de las ventajas comentadas del modelo propuesto, el poder realizar una medida de la temperatura de transición vítrea (en este caso, T_{gfit}) en un único ensayo no modulado supone un considerable ahorro de tiempo.

Capítulo 3

3. Diagnósis del modelo propuesto

3.1. Resumen

En el capítulo anterior se ha propuesto un modelo matemático para ajustar el flujo de calor obtenido en un ensayo DSC estándar. El modelo permite obtener una estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing similares a las que se obtienen en ensayos MTDSC, en el rango de temperaturas en el que se produce la transición vítrea, cuando los únicos fenómenos que ocurren son la propia transición vítrea y la recuperación entálpica. El modelo propuesto conlleva la ventaja de que las curvas reversing y nonreversing obtenidas no se ven afectadas por el denominado efecto de la frecuencia y como lo que se ajusta es la curva de flujo de calor total esta se puede obtener en ensayos DSC estándar, más rápidos que los ensayos MTDSC y sin la necesidad de disponer de un aparato MTDSC.

Para realizar el ajuste se utiliza un modelo de regresión no-lineal, por lo que deben de cumplirse una serie de hipótesis: los residuos deben de ser independientes, normales y homocedásticos. Se estudia en este capítulo la diagnosis del modelo, es decir, el cumplimiento de estas hipótesis y las acciones necesarias para validar el modelo: reducción y elección de los puntos que mejor caracterizan los datos.

Se estudiarán los residuos correspondientes al ajuste de dos curvas de flujo de calor obtenidas con modulación, ya que hasta el momento se están analizando curvas de flujo de calor totales provenientes de ensayos MTDSC, con el objeto de poder comparar la separación del modelo con la que se obtiene en un ensayo con modulación. Estas dos curvas fueron obtenidas con PS sin envejecer y con una hora de envejecimiento. También se analizarán los residuos en el caso de que la curva de flujo de calor que se ajusta provenga de un ensayo DSC estándar, para comprobar si este hecho tiene alguna influencia. En este último caso, también se ensayó una muestra de PS sin envejecer y con 10 minutos de envejecimiento.

3.2. Introducción

El análisis de regresión estudia las asociaciones cuantitativas entre una o varias variables explicativas (X_1, X_2, \dots, X_k) (aleatorias o no), y una variable aleatoria respuesta Y , de modo que, observada la variable $(X_1, X_2, \dots, X_k) = (x_1, x_2, \dots, x_k)$, la función de regresión $m(x)$ proporciona el valor esperado de la variable Y :

$$m(x) = E(Y | (X_1 = x_1, X_2 = x_2, \dots, X_k = x_k))$$

A la variable aleatoria Y se le denomina *variable explicada, endógena, respuesta o dependiente*, mientras que la variable o variables (X_1, X_2, \dots, X_k) son las *explicativas, exógenas, regresoras o independientes*.

Existen distintos tipos de modelos de regresión:

- **Modelo de diseño fijo:**

$Y_i = m(x_i) + \varepsilon_i$, $i = 1, 2, \dots, n$, siendo n el número de realizaciones muestrales de ambas variables y los valores muestrales x_i son puntos no aleatorios que, sin pérdida de generalidad, pueden suponerse ordenados del modo $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$

- **Modelo de diseño aleatorio:**

$Y_i = m(X_i) + \varepsilon_i$, $i = 1, 2, \dots, n$, siendo $\{(X_i, Y_i)\}_{i=1}^n$ variables aleatorias, que supondremos independientes e idénticamente distribuidas. En este modelo la curva de regresión estará bien definida siempre y cuando $E(|Y|) < \infty$, además, si existe la densidad conjunta $f(x, y)$, entonces:

$$m(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} yf(y/x)dy = (f_x(x))^{-1} \int yf(x, y)dy$$

En ambos modelos será de interés en la práctica obtener una aproximación “razonable” a la función desconocida $m(x)$. Este objetivo puede realizarse siguiendo dos caminos:

- **Paramétrico:** Se supone que la curva de regresión teórica $m(x)$ pertenece a una familia indexada por un parámetro finito-dimensional. El objetivo se centra en estimar los valores de aquellos parámetros que mejor ajustan la nube de puntos. Este es el caso del modelo que se ha presentado en el capítulo anterior.
- **No Paramétrico:** Estos métodos buscan localizar una curva suave que describa razonablemente bien la estructura dependiente entre la variable respuesta y la variable explicativa. En esencia, los métodos de regresión no paramétrica, consisten en obtener promedios locales ponderados, representando la idea de *suavizar* y, de hecho, muchos autores, hablan de procedimientos de suavización.

El modelo de regresión utilizado en esta memoria es un modelo de diseño fijo, con una única variable regresora en la que la función $m(x)$ está compuesta por la suma de una serie de funciones, algunas de ellas no lineales, por lo que el *modelo de regresión es no lineal y paramétrico*. En el modelo propuesto definíamos:

$$y_{total}(t) = y_1(t) + [y_2(t) \cdot y_3(t)] + y_4(t)$$

siendo:

$$y_1(t) = a_1 \cdot t + b_1$$

$$y_2(t) = a_2 \cdot t + b_2$$

$$y_3(t) = 1 - \frac{1}{\left[1 + \tau_3 \cdot \exp(-b_3 \cdot (t - m_3))\right]^{1/\tau_3}}$$

$$y_4(t) = \frac{c \cdot b_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))}{\left[1 + \tau_4 \cdot \exp(-b_4 \cdot (t - m_4))\right]^{(1 + \tau_4)/\tau_4}}$$

Una explicación más completa del modelo puede verse en el punto 2.4 de esta memoria.

3.2.1. Regresión no lineal

Los modelos de regresión no lineal como es el propuesto en esta memoria presentan la dificultad añadida de que no es posible, en algunos casos, encontrar sus parámetros de forma exacta (usando el método de mínimos cuadrados) y es necesario recurrir a un proceso iterativo que converge hacia una determinada solución, hacia unos determinados

valores de los parámetros del modelo. Siendo preciso establecer previamente los criterios de convergencia. Existen diversos métodos para el ajuste no lineal. Algunos de ellos son: el método del gradiente, de Gauss-Newton, de Levenberg-Marquadt y el de Nelder-Mead. Éste último fue el utilizado para realizar todos los ajustes de esta memoria, ya que es uno de los disponibles en el software de ajuste Fityk y el más robusto, ya que a diferencia de otros, no daba errores de convergencia o de cálculo en alguna de las iteraciones.

Los resultados que se obtienen mediante un modelo, precisan el cumplimiento de ciertas hipótesis como las siguientes:

1. El modelo propuesto ajusta suficientemente los datos experimentales.
2. La variable x es conocida con precisión o cuando menos la imprecisión de la medida en x es muy pequeña en comparación con la variabilidad en y .
3. La variabilidad del valor de y para un x dado sigue una distribución normal.
4. La variabilidad de los errores del modelo es homogénea, independiente del valor de x . Esta suposición se denomina homocedasticidad. En caso de que la desviación estándar no sea constante pero sea proporcional al valor de y , se debería ponderar los datos para reducir al mínimo la suma de cuadrados de las distancias relativas.
5. Los errores son independientes. La desviación de cada valor de la curva debería ser aleatorio, y no debería estar correlado con la desviación del punto anterior o siguiente.

Existen diversas formas y distintos tests estadísticos para verificar si se cumplen las hipótesis anteriores. Utilizaremos algunas de estas herramientas para determinar si el modelo empleado es adecuado.

3.2.2. Método simplex de Nelder-Mead

Este método, como su nombre indica se basa en la aplicación del algoritmo del simplex. Para la minimización de una función de k variables, donde $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ es el valor observado de la función en x_1, x_2, \dots, x_k y considerando que P_0, P_1, \dots, P_k son los $k+1$ vértices de un simplex k -dimensional, se inicializa un simplex de $n+1$ puntos, por ejemplo un triángulo en un espacio bidimensional o un tetraedro en un espacio tridimensional. Una forma de aplicar el método es comenzar con un punto inicial P_0 , los otros n puntos P_i se pueden tomar como $P_i = P_0 + \lambda_i e_i$, $i=1, \dots, n$, donde los e_i son vectores unitarios que forman la base del espacio n -dimensional y λ_i es una constante que refleja la longitud de la escala del problema de optimización. Se denota la función en el punto P_i por $y_i = f(P_i)$ y se definen $y_h = \max_i(y_i)$ e $y_l = \min_i(y_i)$. Se considera \bar{P} como el promedio (centroide) de los $n+1$ puntos, con $i \neq j$, $(P_i P_j)$ representa la distancia de P_i a P_j . Cada ciclo del método inicia reflejando P_h y al punto que se obtiene se le llama P^* (punto de reflexión). A partir del valor de la función en P^* , se tienen cuatro posibles operaciones que cambian el estado del simplex [105]. Estas cuatro operaciones son:

1. La reflexión más allá de P_h .
2. Reflexión y expansión más allá de P_h .
3. Contracción de la línea conectando P_h y \bar{P} .
4. Encogimiento hacia P_l a lo largo de toda la dimensión.

En la figura 3.1 se ilustran estos procedimientos.

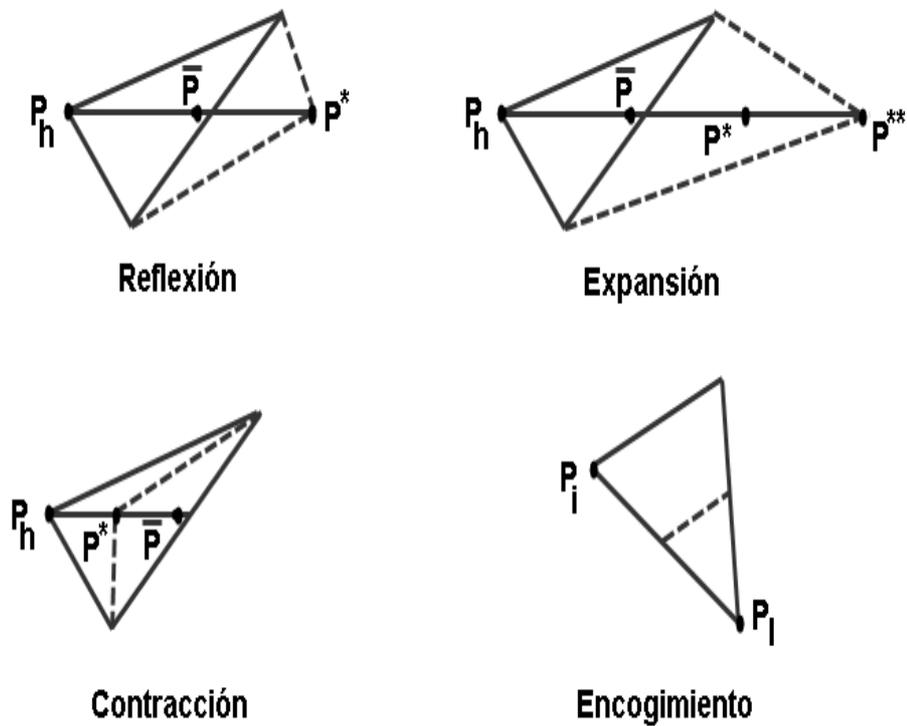


Figura 3.1. Las cuatro operaciones básicas para el método simplex. Esquema basado en la referencia [105].

A continuación se describe el ciclo completo del método [97]. Se definen cuatro intervalos:

$$I_1: \{y / y \leq y_l\},$$

$$I_2: \{y / y_l \leq y \leq \max_i(y_i), i \neq h\},$$

$$I_3: \{y / \max_i(y_i) < y \leq y_h, i \neq h\},$$

$$I_4: \{y / y_k < y\}.$$

El ciclo completo requiere de los siguientes pasos:

1.- Reflexión: Se define el punto de reflexión P^* y su valor y^* como

$$P^* = \bar{P} + \alpha (\bar{P} - P_h)$$

$$y^* = f(P^*),$$

donde el coeficiente de reflexión α es una constante positiva. Así P^* está en la línea que une P_h y \bar{P} , en el lado opuesto a \bar{P} de P_h . Dependiendo del valor y^* , se tienen las siguientes acciones:

- a) Si $y^* \in I_1$, hace expansión.
- b) Si $y^* \in I_2$, se reemplazará P_h con P^* y se finaliza un ciclo.
- c) Si $y^* \in I_3$, se reemplazará P_h con P^* y se va a contracción.
- d) Si $y^* \in I_4$, va a contracción.

2.- Expansión: Se define el punto expansión P^{**} y su valor y^{**} como

$$P^{**} = \bar{P} + \delta(P^* - \bar{P})$$

$$y^{**} = f(P^{**})$$

siendo el coeficiente de expansión δ mayor que la unidad. Si y^{**} está en I_1 se reemplaza P_h con P^{**} y finaliza el ciclo. En otro caso, se reemplaza P_h con el punto P^{**} de la reflexión original y finaliza el ciclo.

3.- Contracción: Se define el punto de contracción P^{**} y su valor y^{**} como

$$P^{**} = \bar{P} + \beta(P_h - \bar{P})$$

$$y^{**} = f(P^{**})$$

donde el coeficiente de contracción β está entre 0 y 1. Si y^{**} está en I_1 , I_2 o I_3 se reemplaza P_h con P^{**} y finaliza el ciclo. En otro caso, sigue en encogimiento.

4.- Encogimiento: Se reemplaza cada P_i con $(P_i + P_j)/2$ y finaliza el ciclo.

3.2.3. Métodos de diagnóstico utilizados

Para verificar el cumplimiento de las suposiciones que involucra un modelo de regresión no lineal como el propuesto se utilizaron diversos métodos.

Para comprobar la bondad de ajuste, es decir, que el modelo propuesto ajusta suficientemente los datos experimentales se realizará una prueba no paramétrica desarrollada por Cao y Naya [99], basada en comparar el ajuste paramétrico con un ajuste no-paramétrico y verificar si existen diferencias significativas entre un ajuste y otro.

Para contrastar la normalidad de los residuos se utilizó el test de Shapiro-Wilk [106] y el test de Lillefors [107]. El test de Shapiro-Wilk se utiliza cuando la muestra es pequeña (en torno a $n=30$). Este test mide el ajuste de la muestra a una recta, al dibujarla en papel probabilístico normal; se representa en el eje horizontal, para cada valor observado en los datos, la función de distribución o probabilidad acumulada observada, y en el eje vertical la prevista por el modelo de distribución normal. Si el ajuste es bueno, los puntos se deben distribuir aproximadamente según una recta a 45°. El test de Lillefors es una adaptación del test de Kolmogorov-Smirnov, el test de Lillefors evalúa la hipótesis que los datos siguen una distribución normal, contra la alternativa de que no la sigan. Para probar esto, se selecciona aleatoriamente una muestra a partir de la población y de la función de

distribución empírica de los datos de esa misma muestra y se compara con la función de distribución normal teórica que está siendo contrastada. Si existe una concordancia razonable se puede concluir que la muestra posiblemente proceda de una población normal.

El contraste de Ljung-Box [108] es el contraste de independencia más utilizado. Se basa en un análisis de significación de un conjunto de retardos de los residuos, contrasta si las primeras m (n° arbitrario, se recomienda $m \leq N/4$) autocorrelaciones son cero. La autocorrelación de los residuos denotaría que los términos de error del modelo no son independientes entre sí.

La hipótesis de homocedasticidad puede verificarse de forma gráfica, representando los residuos frente a la variable independiente o bien los residuos frente a los valores ajustados y comprobando si existe alguna relación de dependencia, es decir, si se observa alguna tendencia [109]. También sería posible la aplicación de test estadísticos como por ejemplo el de Levene o el de Bartlett.

3.3. Experimental

Los ensayos se realizaron en un aparato MDSC Q2000 de TA Instruments con sistema de refrigeración (RCS90). Se realizaron dos ensayos en modo modulado con un poliestireno comercial, sin envejecimiento y con 1 hora de envejecimiento a 75 °C. Las condiciones de modulación utilizadas fueron las siguientes: +/- 1°C de amplitud, 100 segundos de período y una velocidad de 1°C/min. También se realizaron dos ensayos en modo DSC estándar con poliestireno sin envejecer y con 10 minutos de envejecimiento a 75°C. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min.

Las curvas de flujo de calor total obtenidas en los ensayos anteriores se ajustan de acuerdo al modelo propuesto en el capítulo 2 de esta memoria. Una vez construido el modelo se efectúa la diagnosis del mismo mediante la aplicación de los contrastes estadísticos antes mencionados: bondad de ajuste, independencia, normalidad y homocedasticidad de los residuos. Para ello se ha empleado el paquete estadístico R [110]. En el anexo de este capítulo de la memoria se muestra todo el código R utilizado (apartado 3.7.1.).

3.4. Estimación paramétrica del flujo de calor obtenido en ensayos modulados

Siguiendo el procedimiento de ajuste propuesto en el capítulo 2 de esta memoria, se ajustan las curvas de flujo de calor total obtenidas en los distintos ensayos. En la figura 3.2 se observa gráficamente los distintos ajustes obtenidos en los ensayos modulados.

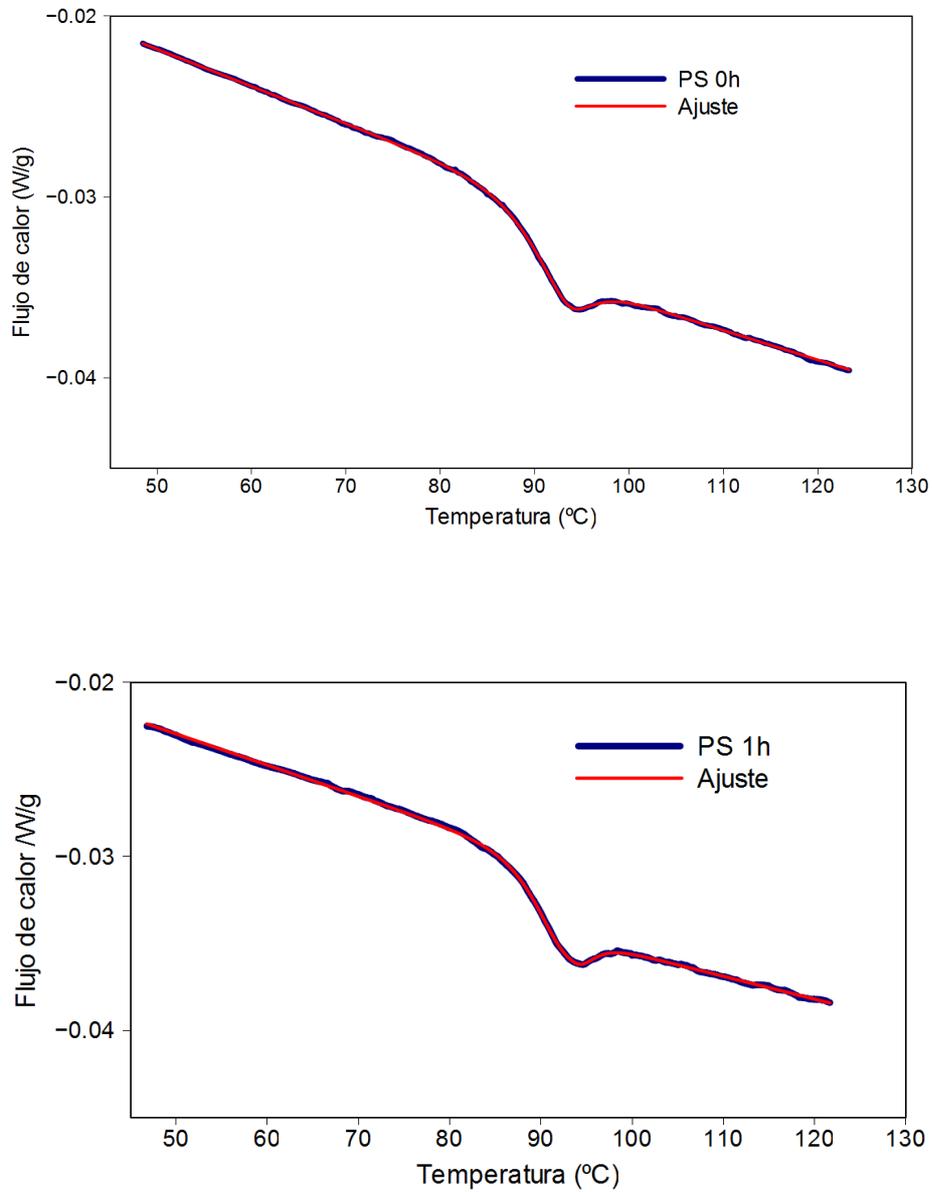


Figura 3.2. Ajuste de las curvas de flujo de calor total obtenidas en ensayos MTDSC con PS para 0 y 1 hora de envejecimiento.

Los parámetros de ajuste se muestran, junto con el ASE, en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos MTDSC y error cuadrático medio (ASE) del ajuste.

| | | 0 horas | 1 hora |
|------------|-----------|------------|------------|
| $y_1(t)$ | a1 | -0.000163 | -0.000131 |
| | b1 | 0.005342 | 0.057460 |
| $y_2(t)$ | a2 | -4.20E-005 | -4.80E-005 |
| | b2 | 0.0142 | 0.0376 |
| $y_3(t)$ | m3 | 244.32 | 701.61 |
| | b3 | 1.6689 | 1.8971 |
| | τ_3 | 5.4500 | 5.2032 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0183 | -0.0221 |
| | m4 | 243.95 | 700.19 |
| | b4 | 0.5559 | 0.6795 |
| | τ_4 | 1.8678 | 1.9789 |
| ASE | | 6.09E-006 | 4.08E-006 |

3.4.1. Diagnósis del modelo

Si se observa el gráfico correspondiente a los residuos frente a la variable independiente, se observa cierta estructura de dependencia (ver figura 3.3). Esta es debida a las condiciones de ensayo de la maquina: la variación de la temperatura de una forma sinusoidal provoca una relación adicional de dependencia en los datos. Para completar la diagnósis, se ha realizado una prueba no paramétrica de bondad de ajuste desarrollada por Cao y Naya [99], además del test de Shapiro-Wilk [106], Lilliefors [107] y el de Ljung-Box [108]. Los resultados se muestran en la tabla 3.2. Además de ser dependientes, los residuos del modelo así ajustado no cumplen la hipótesis de normalidad. El único test en que se cumple la hipótesis de partida es el test de Cao-Naya.

Tabla 3.2. Diagnósis del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad.

| TEST | Muestra envejecida 0 horas (p-valores) | Cumplimiento H_0 | Muestra envejecida 1 hora (p-valores) | Cumplimiento H_0 |
|--------------|---|-----------------------|--|-----------------------|
| Cao-Naya | 0.5652706 | Se cumple | 0.5489851 | Se cumple |
| Ljung-Box | <2.20E-016 | No se cumple | <2.2E-016 | No se cumple |
| Shapiro-Wilk | 7.10E-007 | No se cumple | 2.00E-005 | No se cumple |
| Lilliefors | 1.30E-008 | No se cumple | 1.10E-005 | No se cumple |

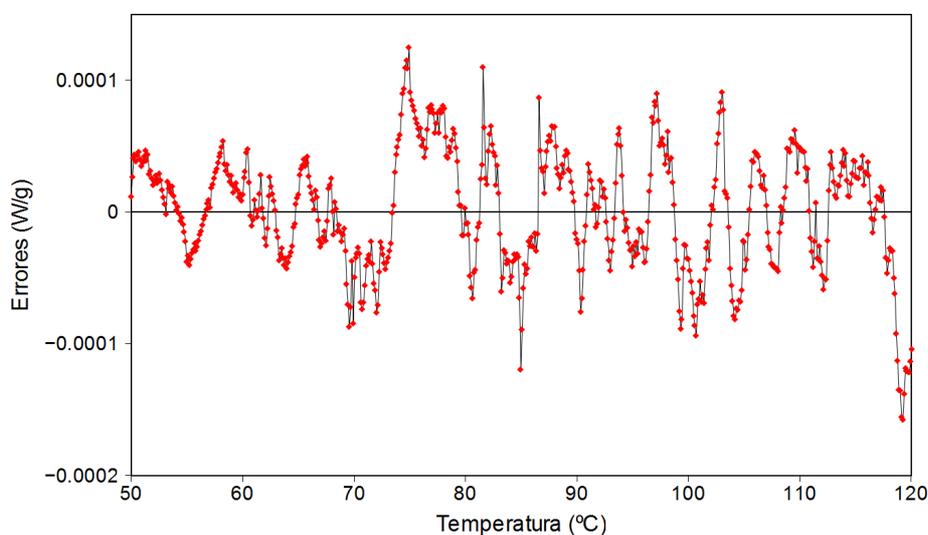


Figura 3.3. Errores resultantes del ajuste correspondiente a la muestra de PS sin envejecer.

3.4.2 Reducción del número de datos

La opción elegida para sortear esta dependencia originada por la modulación es una reducción del número de puntos, seleccionándolos de forma que estén separados por un tiempo igual al periodo utilizado en el ensayo MTDS (en este caso 100 segundos). Se aplica nuevamente el modelo y se efectúa de nuevo la diagnóstico. Como se muestra en la tabla 3.3, en este caso sí se cumplen todas las hipótesis. Además en la figura 3.4 se observa que los errores son homocedásticos.

Tabla 3.3. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad.

| TEST | Muestra envejecida 0 horas (p-valores) | Cumplimiento H_0 | Muestra envejecida 1 hora (p-valores) | Cumplimiento H_0 |
|--------------|---|-----------------------|--|-----------------------|
| Cao-Naya | 0.5652736 | Se cumple | 0.5489903 | Se cumple |
| Ljung-Box | 0.458 | Se cumple | 0.086 | Se cumple |
| Shapiro-Wilk | 0.994 | Se cumple | 0.381 | Se cumple |
| Lilliefors | 0.876 | Se cumple | 0.056 | Se cumple |

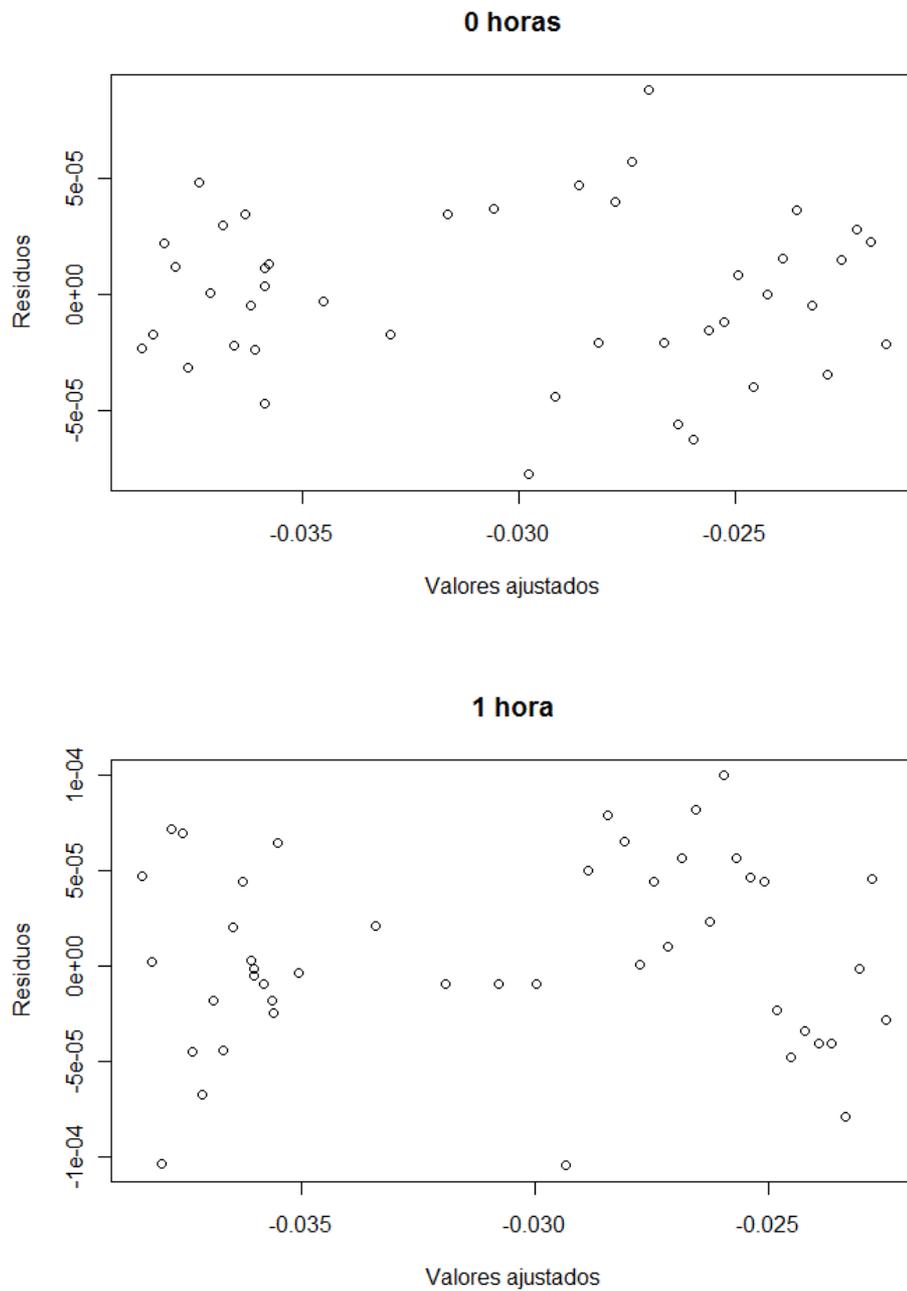


Figura 3.4. Residuos frente a los valores ajustados para 0 y 1 hora con reducción del número de puntos.

Los parámetros de ajuste obtenidos reduciendo el número de puntos se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos MTDSC y ASE del ajuste después de reducir el número de puntos.

| | | 0 horas | 1 hora |
|------------|-----------|----------------|---------------|
| $y_1(t)$ | a1 | -0.000161 | -0.000131 |
| | b1 | 0.004683 | 0.057210 |
| $y_2(t)$ | a2 | -4.38E-005 | -4.28E-005 |
| | b2 | 0.0147 | 0.0341 |
| $y_3(t)$ | m3 | 244.71 | 701.94 |
| | b3 | 2.1705 | 2.0491 |
| | τ_3 | 7.6576 | 6.4638 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0179 | -0.0232 |
| | m4 | 243.95 | 700.37 |
| | b4 | 0.6003 | 0.7570 |
| | τ_4 | 1.9858 | 2.4969 |
| ASE | | 5.10E-008 | 1.10E-007 |

Al comparar la tabla 3.1 y la 3.4 vemos que existen ligeras diferencias en los valores de los parámetros de ajuste. Para evaluar visualmente la significación de estas diferencias se muestra en las figuras 3.5 y 3.6 la separación proporcionada por el modelo con todos los puntos y con la reducción impuesta. También se realizó un contraste de hipótesis (test-t) sobre la igualdad de los parámetros antes y después de reducir el número de puntos resultando que no existen diferencias significativas. Los resultados de este test se muestran en el anexo de este capítulo de la memoria (apartado 3.7.2.).

Los residuos del modelo así ajustado, para las dos muestras, han resultado independientes, normales (tabla 3.3) y homocedásticos (figura 3.4). Las componentes reversing y nonreversing obtenidas son muy similares a las conseguidas utilizando todos datos disponibles (figuras 3.5 y 3.6). Además como se comentó anteriormente no existen diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros obtenidos con todos los puntos y los obtenidos después de reducir el número de puntos.

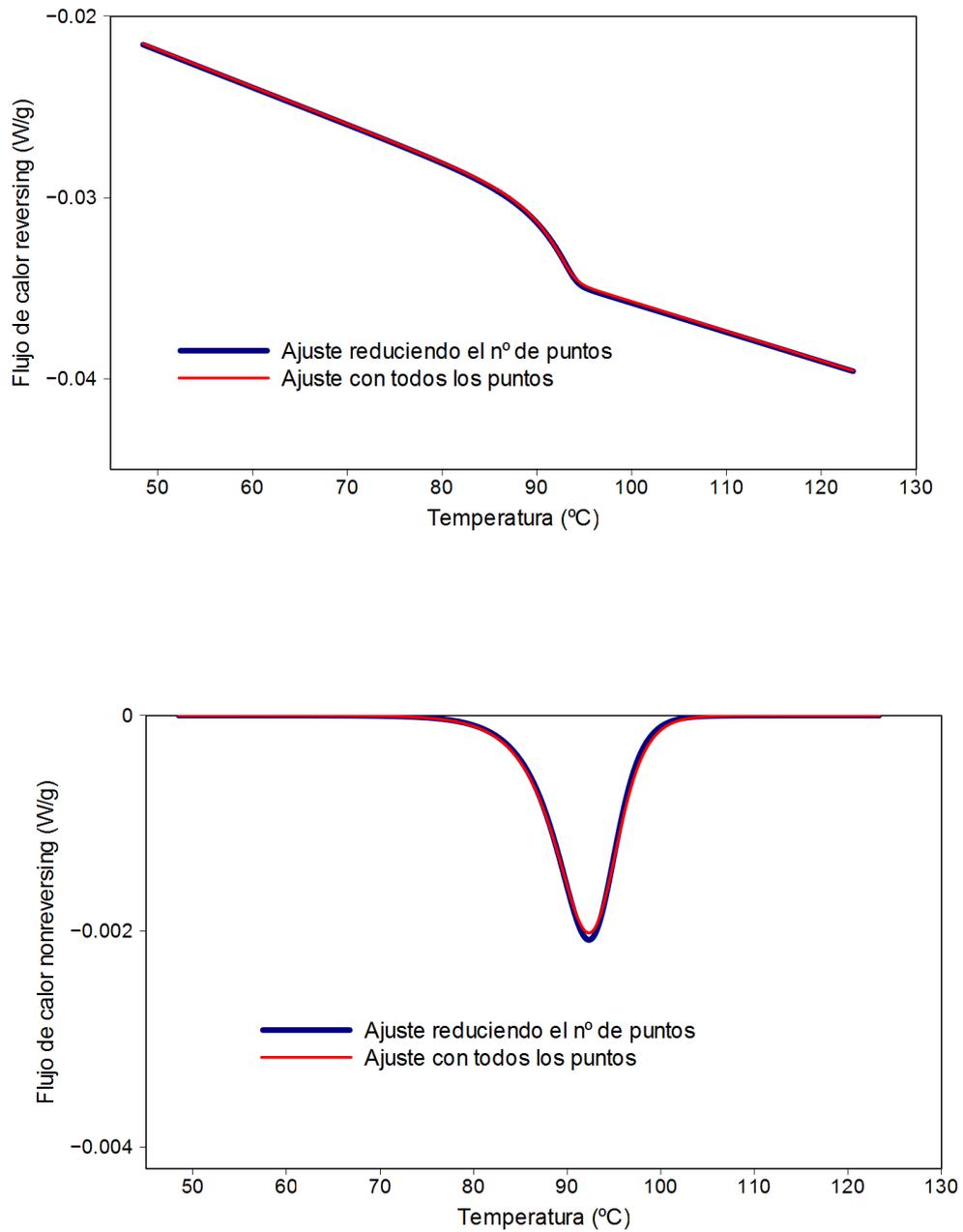


Figura 3.5. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS sin envejecimiento.

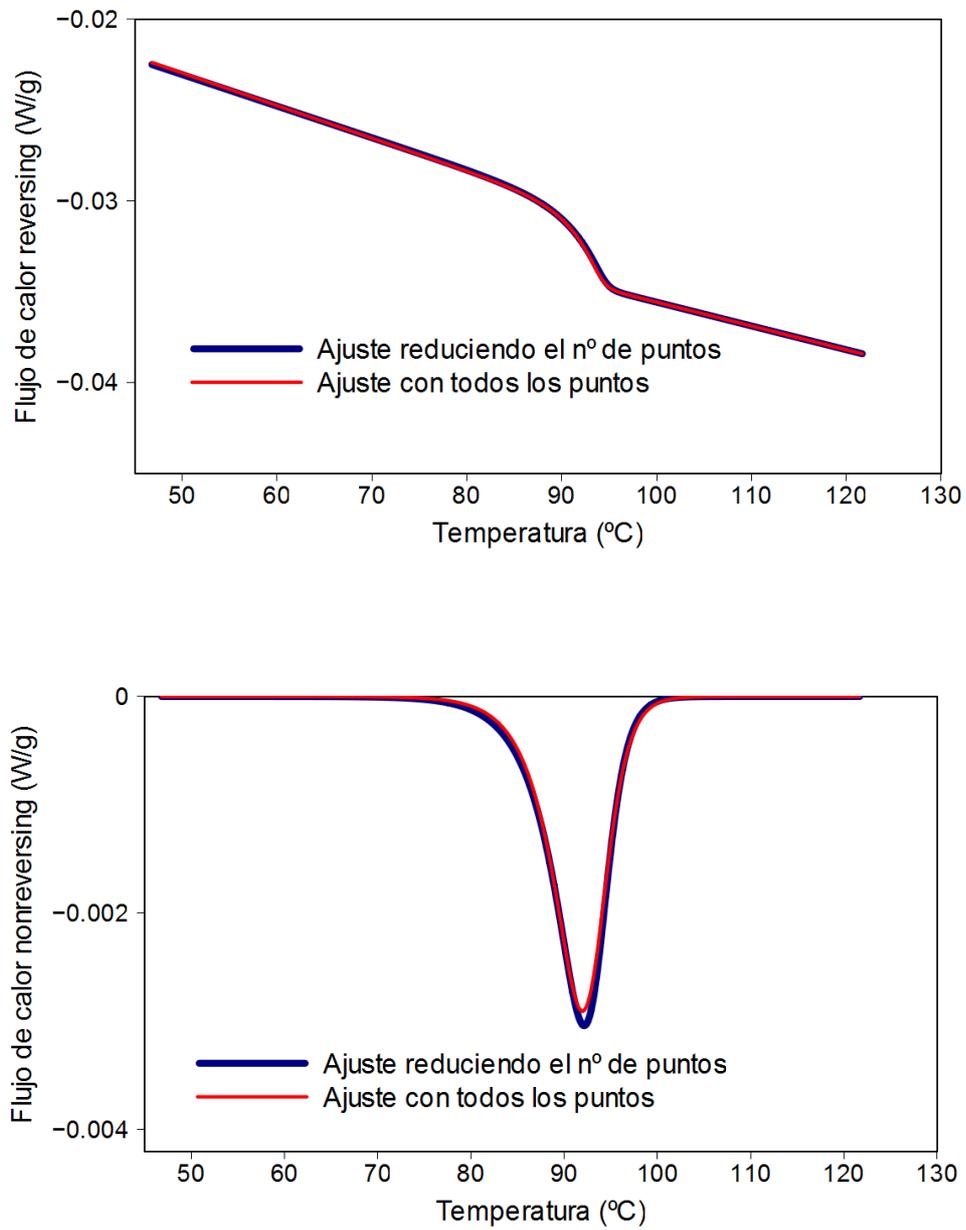


Figura 3.6. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número los puntos y con todos los puntos en el caso del PS con 1 hora de envejecimiento.

3.5. Estimaci3n param3trica del flujo de calor total obtenido en ensayos no modulados

Se ha demostrado que la dependencia observada en los residuos procedentes del ajuste de curvas de flujo de calor procedentes de ensayos modulados posiblemente debida a la modulaci3n empleada, no es 3bice para realizar la regresi3n no lineal requerida para aplicar el modelo propuesto. En este apartado se realizar3 la misma diagn3sis del modelo que en la secci3n anterior, con la salvedad, de que ahora las curvas de flujo de calor se obtuvieron en ensayos DSC est3ndar.

Siguiendo el procedimiento de ajuste propuesto en el cap3tulo 2 de esta memoria se ajustan las curvas de flujo de calor total obtenidas en ensayos DSC est3ndar para una muestra de PS sometida a 0 y 10 min de envejecimiento a 75°C. En la figura 3.7 se muestran los ajustes obtenidos. Los par3metros de ajuste obtenidos en estos ajustes se muestran en la tabla 3.5.

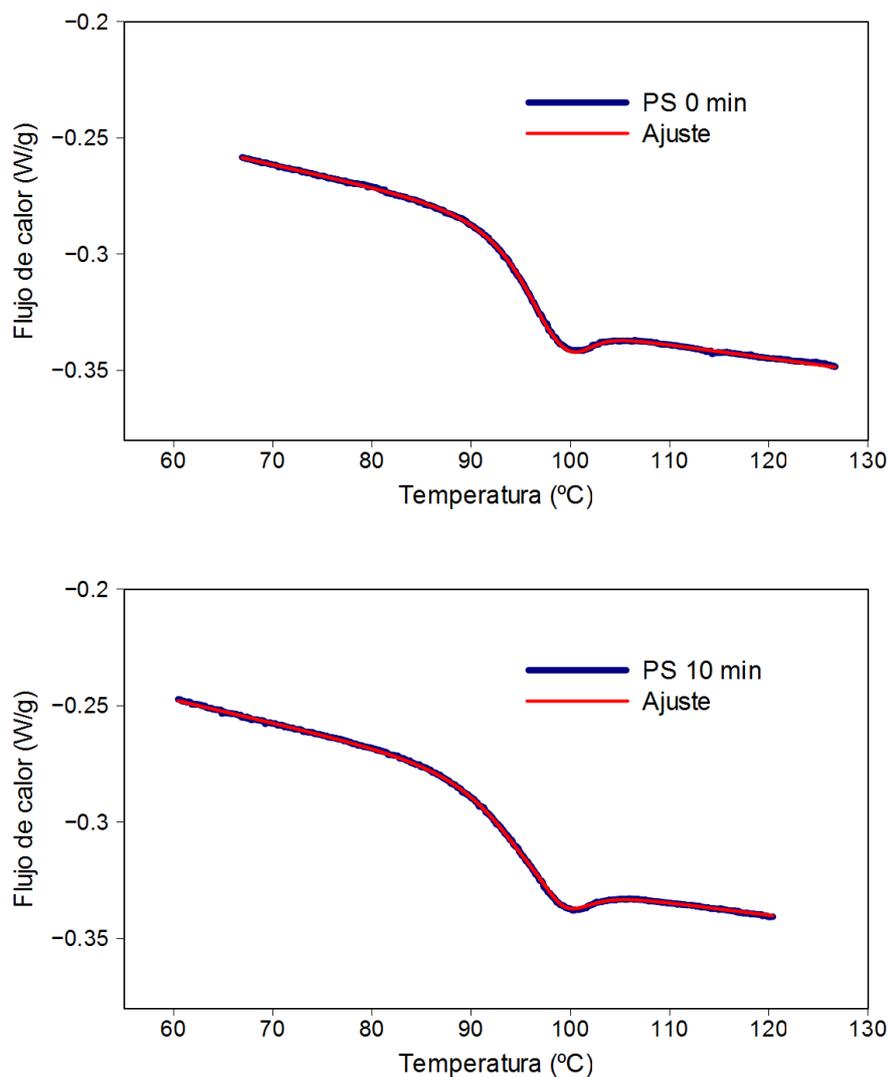


Figura 3.7. Ajuste de las curvas de flujo de calor total obtenidas en ensayos DSC con PS para 0 y 10 min. de envejecimiento.

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos DSC y error cuadrático medio (ASE) del ajuste.

| | | 0 min | 10 min |
|------------|-----------|------------|------------|
| $y_1(t)$ | a1 | -0.005702 | -0.005309 |
| | b1 | -0.246035 | -0.170268 |
| $y_2(t)$ | a2 | -3.82E-003 | -4.63E-003 |
| | b2 | 0.1018 | 0.1808 |
| $y_3(t)$ | m3 | 15.24 | 29.79 |
| | b3 | 12.6382 | 8.4908 |
| | τ_3 | 3.3388 | 0.8262 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0239 | -0.0329 |
| | m4 | 15.08 | 29.59 |
| | b4 | 6.9268 | 5.5337 |
| | τ_4 | 2.7967 | 2.4609 |
| ASE | | 1.27E-004 | 1.64E-004 |

3.5.1. Diagnóstico del modelo

Si se observa el gráfico correspondiente a los residuos frente a la variable independiente, se comprueba que existe cierta estructura de dependencia (ver figura 3.8). Se ha realizado una prueba no paramétrica de bondad de ajuste desarrollada por Cao y Naya [99], el test de Shapiro-Wilk [106], Lilliefors [107] y el de Ljung-Box [108]. Los resultados se muestran en la tabla 3.6. Además de ser dependientes, los residuos del modelo así ajustado no cumplen la hipótesis de normalidad. Probablemente la estructura de los errores está relacionada con la forma en que el equipo DSC regula la temperatura de la celda. El único test en el que se cumple la hipótesis de partida es en el de Cao-Naya.

Tabla 3.6. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad.

| TEST | Muestra envejecida 0 min. (p-valores) | Cumplimiento H_0 | Muestra envejecida 10 min. (p-valores) | Cumplimiento H_0 |
|--------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| Cao-Naya | 0.692791 | Se cumple | 0.6812222 | Se cumple |
| Ljung-Box | <2.20E+016 | No se cumple | <2.20E+016 | No se cumple |
| Shapiro-Wilk | 5.35E+015 | No se cumple | 2.75E-010 | No se cumple |
| Lilliefors | 9.72E+015 | No se cumple | 2.86E-006 | No se cumple |

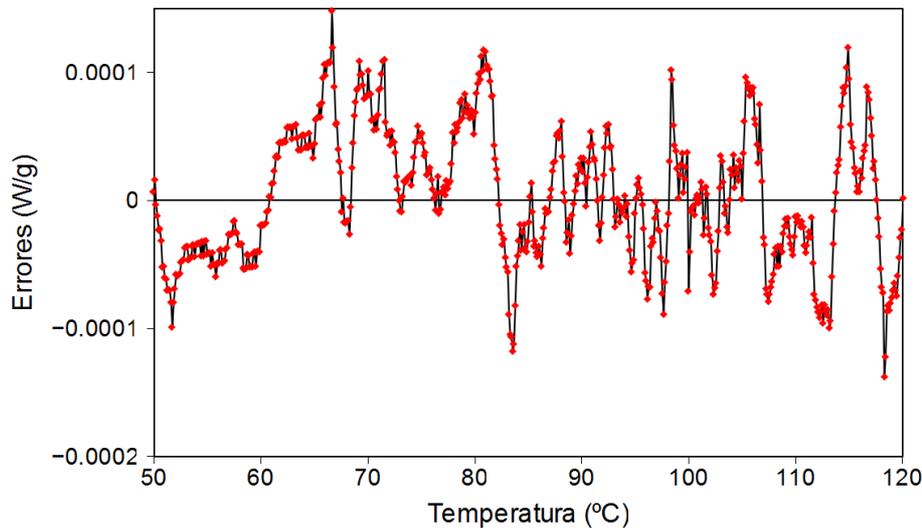


Figura 3.8. Errores resultantes del ajuste correspondiente a la muestra de PS envejecida 10 minutos.

3.5.2. Reducción del número de datos

En este caso, como los ensayos no son modulados, no podemos reducir los puntos seleccionándolos de forma que estén separados por un tiempo igual al periodo utilizado en la modulación, pero aunque en este caso no se esté utilizando modulación, el equipo, en cierta medida calienta a impulsos, de forma que existe una pequeña modulación, que será función del equipo, de la muestra y de la velocidad de calentamiento. En la figura 3.9(a) se representa la temperatura frente al tiempo, en esta gráfica no se aprecia a simple vista una desviación del programa lineal de temperatura impuesto. Sin embargo, en la figura 3.9.(b), en la que se representan los errores resultantes del ajuste de los datos a una recta, se aprecia perfectamente una modulación no programada, con una pequeña amplitud y una frecuencia elevada, presente en todo momento y otras desviaciones que se producen debido a los cambios en la capacidad calorífica de la muestra durante el ensayo.

Por lo tanto será necesario escoger una separación entre puntos que se igual o mayor al periodo de la modulación no programada y que permita seleccionar un número suficiente de datos.

Se elige entonces un periodo relativamente pequeño, en comparación con el caso modulado, y que nos proporciona un número razonable de puntos para realizar el ajuste. Se obtendrán datos separados 10 segundos, se realizará nuevamente el ajuste y la diagn3sis. En el caso de la muestra de 10 minutos se obtuvieron los datos cada 12 segundos.

La tabla 3.7 muestra que se cumplen las hipótesis para poder aplicar la regresión no lineal, considerando en el caso del test de Ljung-Box para la muestra envejecida 10 minutos un nivel de significancia $\alpha = 0.01$. La figura 3.10 muestra como ha desaparecido la dependencia de los errores al reducir los datos.

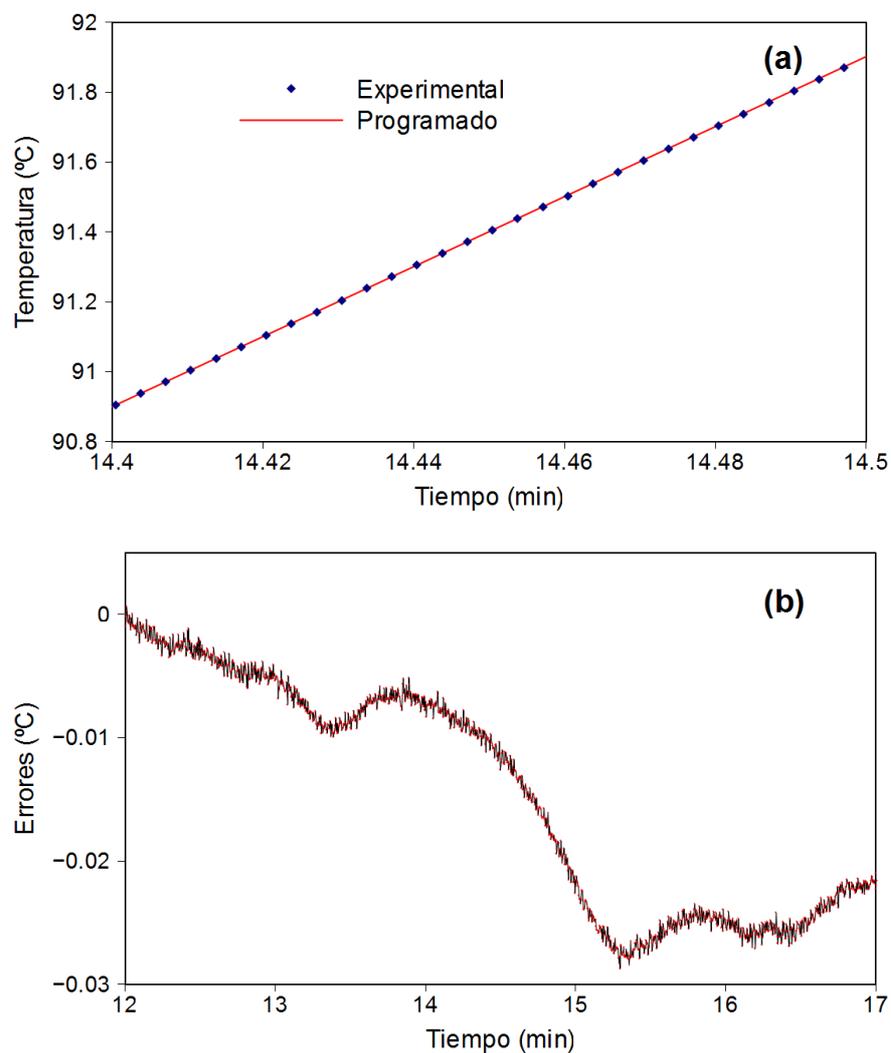


Figura 3.9. (a) Programa de temperatura experimental y el programado. (b) Desviaciones (errores) entre el programa de temperatura programado y el experimental.

Tabla 3.7. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad.

| TEST | Muestra envejecida 0 min. (p-valores) | Cumplimiento H_0 | Muestra envejecida 10min. (p-valores) | Cumplimiento H_0 |
|--------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| Cao-Naya | 0.6927918 | Se cumple | 0.6812219 | Se cumple |
| Ljung-Box | 0.190 | Se cumple | 0.039 * | No se cumple * |
| Shapiro-Wilk | 0.527 | Se cumple | 0.912 | Se cumple |
| Lilliefors | 0.543 | Se cumple | 0.892 | Se cumple |

* No se cumple al nivel de significancia $\alpha = 0.05$ pero para $\alpha = 0.01$ si se cumple.

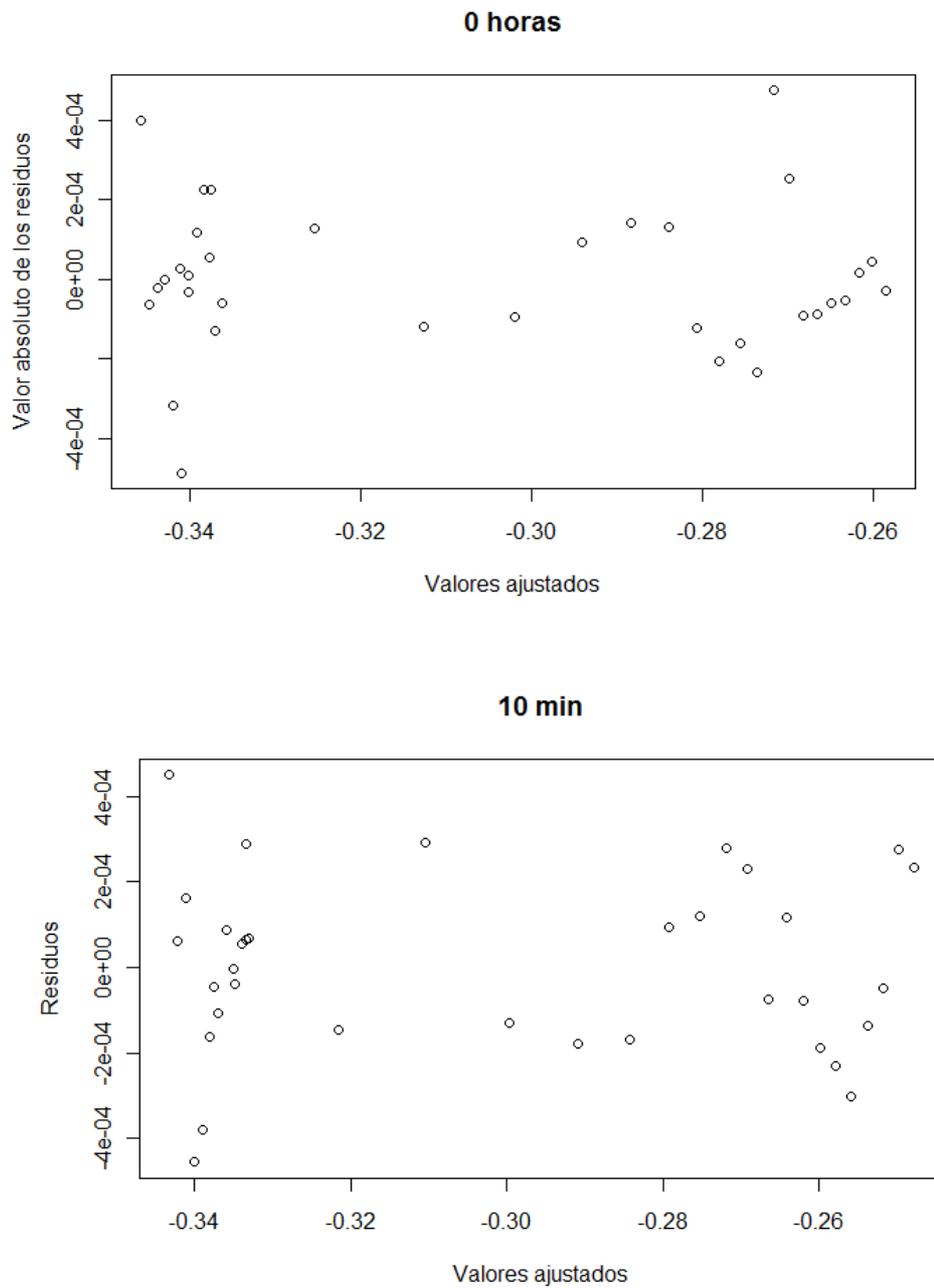


Figura 3.10. Valor absoluto de los residuos frente a los valores ajustados, después de la reducción del número de puntos.

Los parámetros de ajuste obtenidos reduciendo el número de puntos fueron los mostrados en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos DSC y ASE del ajuste después de reducir el número de puntos.

| | | 0 horas | 10 min. |
|------------|-----------|----------------|----------------|
| $y_1(t)$ | a1 | -0.005558 | -0.005186 |
| | b1 | -0.248421 | -0.174101 |
| $y_2(t)$ | a2 | -3.85E-003 | -4.66E-003 |
| | b2 | 0.1027 | 0.1823 |
| $y_3(t)$ | m3 | 15.28 | 29.79 |
| | b3 | 14.3918 | 9.4026 |
| | τ_3 | 4.1552 | 1.0229 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0242 | -0.0330 |
| | m4 | 15.09 | 29.59 |
| | b4 | 7.3308 | 5.7791 |
| | τ_4 | 3.0416 | 2.6651 |
| ASE | | 1.18E-006 | 1.43E-006 |

Al comparar la tabla 3.5 y la 3.8 se observan ligeras diferencias en los valores de los parámetros de ajuste. Para evaluar visualmente la significación de estas diferencias se muestra en las figuras 3.11 y 3.12 la separación proporcionada por el modelo utilizando todos los puntos y con la reducción propuesta. También se realizó un contraste de hipótesis (test-t) sobre la igualdad de los parámetros antes y después de reducir los datos, resultando que no existen diferencias significativas. Los resultados de este test se muestran en el anexo de este capítulo de la memoria (apartado 3.7.2.).

Los residuos del modelo así ajustado, han resultado, para las dos muestras, independientes, normales (tabla 3.6) y homocedásticos (figura 3.10). Las componentes reversing y nonreversing obtenidas son muy similares a las conseguidas utilizando todos los datos disponibles (figuras 3.11 y 3.12). Además como se comentó anteriormente no existen diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros obtenidos con todos los puntos y los obtenidos después de reducir el número de puntos.

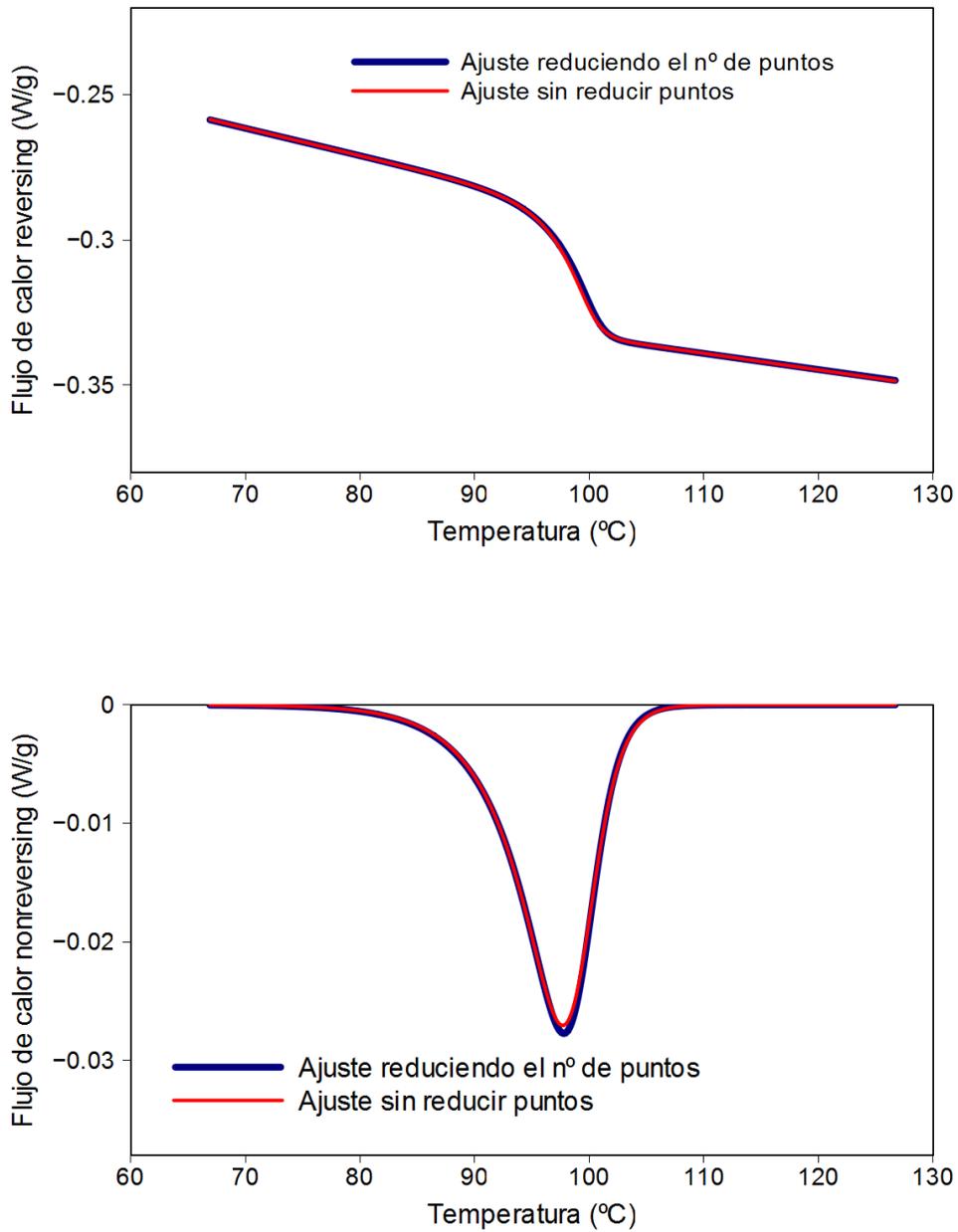


Figura 3.11. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS sin envejecimiento.

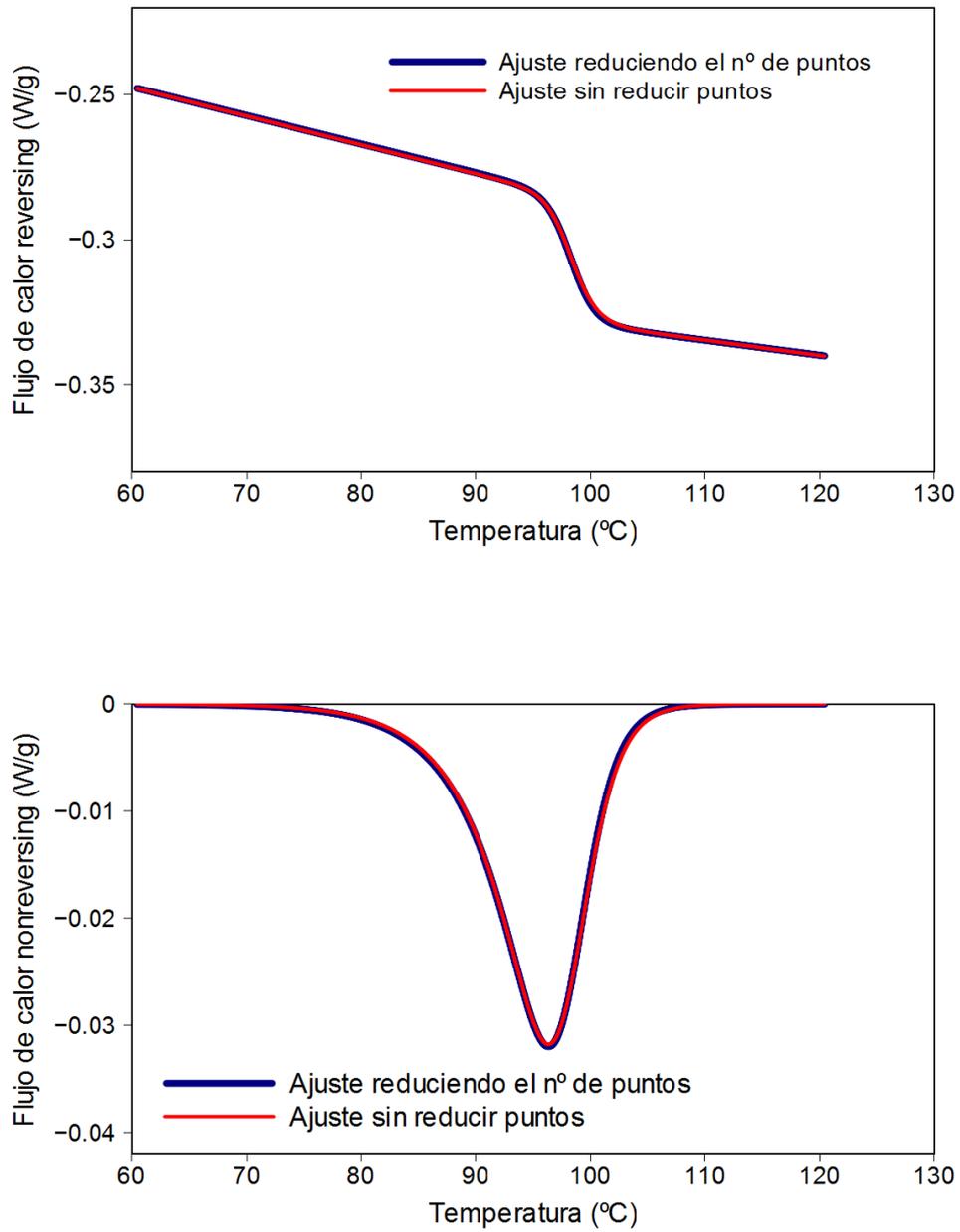


Figura 3.12. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS con 10 minutos de envejecimiento.

3.6. Conclusiones

Se ha efectuado el ajuste de la curva de flujo de calor en la zona de la transición vítrea y recuperación entálpica, tanto en el caso de curvas obtenidas en ensayos modulados como curvas obtenidas en ensayos DSC estándar. Se ha realizado la validación del modelo, resultando que en ambos casos los residuos son dependientes y no normales. Esta dependencia es atribuible a la modulación elegida en los ensayos modulados y a la forma de calentar que realiza el equipo en los ensayos DSC estándar.

Se han elegido puntos equidistantes un periodo de la señal modulada, y en el caso de los ensayos estándar se ha elegido una separación suficientemente grande como para eliminar la dependencia de la modulación “propia” del equipo. Con ello se consigue que el modelo cumpla las hipótesis de partida necesarias para poder aplicar una regresión no lineal y los parámetros de ajuste obtenidos en ambos casos (sin y con reducción de puntos) son muy similares, no existiendo diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros obtenidos sin y con reducción de puntos. En consecuencia, no se considerará necesario reducir los puntos para realizar los ajustes ya que los resultados son prácticamente iguales.

3.7. Anexos

3.7.1. Código R utilizado

En esta apartado se explica el código R utilizado para la reducción de datos y la diagnóstico del modelo. Los comentarios van precedidos del símbolo #.

3.7.1.1. Reducción de datos

Se establece el directorio de trabajo

```
setwd("C:/Users/.../Tesis/CarpetadeTrabajo")
```

Se leen los datos de un archivo .txt con el siguiente formato:

1ª columna: tiempo (en minutos), 2º columna: temperatura (en °C)

3ª columna: flujo de calor (W/g)

```
datos=read.table("FicheroDatos.txt")
```

```
time=datos[,1]
```

```
temp=datos[,2]
```

```
hf=datos[,3]
```

En la variable ptosX almacenamos inicialmente el tiempo correspondiente al

primer punto, a este tiempo le vamos sumando en bucle la separación deseada (en

tiempo) entre un punto y otro. En este ejemplo 100 segundos (100/60 min.)

```
ptosX=0
```

```
ptosX[1]=time[1]
```

```
i=1
```

```
while (ptosX[i]<time[length(time)]){
```

```
    ptosX[i+1]=ptosX[i]+100/60
```

```
    i=i+1
```

```
}
```

Utilizando la función ksmooth, que realiza un suavizado no paramétrico de los puntos

originales, obtenemos el valor de flujo de calor correspondiente a cada uno de los

tiempos seleccionados anteriormente

```
library(stats)
```

```
x_y=ksmooth(time,hf, "normal",x.points=ptosX)
```

Para ver gráficamente los puntos seleccionados se pueden ejecutar los siguientes

comandos:

```
plot(time,hf, col=1)
points(x_y$x,x_y$y, col=3)
```

Por último se guarda en un fichero los puntos (tiempo,flujo de calor) seleccionados

```
write.table(x_y,quote=FALSE, file="DatosEspaciados.txt")
```

Estos puntos se utilizaran para realizar el ajuste mediante el software Fityk [96]

3.7.1.2. Diagnósis del modelo

Una vez realizado el ajuste según el modelo propuesto en el software Fityk, se obtiene un fichero txt con los siguientes datos ordenados en columnas: x(tiempo), y(flujo de calor), F(x) (valor del flujo de calor proporcionado por el modelo propuesto), Residuos (y-F(x)).

Lectura del fichero de datos obtenido mediante el software Fityk

```
ajuste=read.table("ajusteFityk.txt", header=TRUE)
res=ajuste[,4]
ValoresAjustados=ajuste[,3]
```

Representamos gráficamente los valores ajustados frente a los residuos

```
plot(ValoresAjustados,res,xlab="Valores ajustados", ylab="Residuos",
main="Tiempo de envejecimiento")
```

Calculamos los residuos standarizados

```
resStd=(ajuste[,4]-mean(ajuste[,4]))/sd(ajuste[,4])
```

Ejecutamos el test de normalidad Shapiro-Wilk

```
shapiro.test(resStd)
```

Ejecutamos el test Ljung-Box

```
Box.test(resStd, lag = 1, type = c("Ljung-Box"))
```

Ejecutamos el test de Lilliefors

```
library(nortest)
lillie.test(resStd)
```

Aplicación del test Cao-Naya para comparar las estimaciones paramétricas

y no paramétrica (bondad de ajuste)

```
library(MASS)
library(KernSmooth)
```

Se leen los datos originales de un archivo .txt con el siguiente formato:

1ª columna: tiempo (en minutos), 2º columna: temperatura (en °C)

3ª columna: flujo de calor (W/g)

```

datos=read.table("FicheroDatos.txt")
time=datos[,1]
temp=datos[,2]
hf=datos[,3]
# Realizamos la suavización no paramétrica con el método polinómico local y
# la llamamos sm
ventana=dpill(time,hf)
sm<-locpoly(time, hf, drv = 0, kernel =" epanechnikov ",bandwidth = ventana)
# Calculamos el valor del ajuste en los mismos puntos que locpoly. Creamos
# una función que nos proporciona el valor del ajuste en cualquier punto
# proporcionándole los parámetros de ajuste.
Dscsplit=function(a,p,tau,b,m,d1,d2,c,t1,b1,m1,V1){
split= a + p * V1 + (1+(-1/(1+tau*exp((-b)*(V1-m))))^(1/tau))*(d1+ d2*V1) +
(c*b1*exp((-b1)*(V1-m1)))/((1+t1*exp((-b1)*(V1-m1)))^((1+t1)/t1))
split
}
# a,p,tau,b,m,d1,d2,c,t1,b1,m1 deberían estar definidos previamente o bien
# introducir su valor numérico en el siguiente comando.
hf_fit=Dscsplit(a,p,tau,b,m,d1,d2,c,t1,b1,m1, sm$x)
# Ahora calculamos el ASE como diferencia entre el ajuste no lineal (realizados
# en Fityk y el ajuste polinómico local
nptos=length(sm$x)
ase<-(1/nptos)*sum((hf_fit-sm$y)^2) σ
# Se calcula la media y desviación típica de la medida de discrepancia del
# test Cao-Naya
# 
$$media = \frac{\sigma^2}{nh} \int_{-1}^1 K^2$$

# 
$$desviación\ típica = \sqrt{\frac{2\sigma^4 \int_{-1}^1 (K * K)^2}{n^2 h}}$$

# siendo σ la desviación típica de los residuos (se toma σ=0.5) [111]
# n el número de puntos (variable nptos)
# h el ancho de la ventana calculado anteriormente (variable ventana)
# K * K es la convolución del núcleo (“epanechnikov”)
# Se calcula el p-valor:
1-pnorm(ase,media,desviaciontipica)

```

3.7.2. Contraste de hipótesis sobre la igualdad de parámetros (sin y con reducción de puntos)

En este apartado se muestran los resultados de aplicar un test-t de contraste de hipótesis sobre la igualdad de los parámetros, del tipo “antes y después de reducir los datos”. Se realizan un total de 4 comparaciones:

- 1.- Ensayos modulados: 0 horas de envejecimiento, antes y después de reducir datos
- 2.- Ensayos modulados: 1 hora de envejecimiento, antes y después de reducir datos
- 3.- Ensayos no modulados: 0 minutos de envejecimiento, antes y después de reducir datos
- 4.- Ensayos no modulados: 10 minutos de envejecimiento, antes y después de reducir datos

Estas comparaciones se realizaron mediante el software estadístico Statgraphics [112].

3.7.2.1. Ensayos modulados: 0 horas de envejecimiento

Los parámetros a comparar son los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3.9. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos modulados sin y con reducción de puntos para PS sin envejecer.

| | | Muchos puntos | Pocos puntos |
|---------------------|----------|---------------|--------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.000163 | -0.000161 |
| | b_1 | 0.005342 | 0.004683 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -4.20E-05 | -4.38E-05 |
| | b_2 | 0.0142 | 0.0147 |
| $y_3(t)$ | m_3 | 244.32 | 244.71 |
| | b_3 | 1.6689 | 2.1705 |
| | τ_3 | 5.4500 | 7.6576 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0183 | -0.0179 |
| | m_4 | 243.95 | 243.95 |
| | b_4 | 0.5559 | 0.6003 |
| | τ_4 | 1.8678 | 1.9858 |
| ASE | | 6.09E-06 | 5.10E-08 |
| Nº de puntos | | 643 | 43 |

Los cálculos del programa fueron los siguientes:

Frecuencia = 11

Media = -0.296531

Varianza = 0.432586

Desviación típica = 0.657713

Mínimo = -2.2076

Máximo = 0.000659

Rango = 2.20826

Asimetría tipi. = -3.96157

Curtosis típificada = 6.06142

Intervalos de Confianza

95,0% intervalo de confianza para la media: -0.296531 +/- 0.441858 [-0.738389;0.145327]

95,0% intervalo de confianza para la desviación típica: [0.459555;1.15424]

Se muestran los intervalos de confianza al 95,0% de la media y desviación típica. La interpretación clásica de estos intervalos es que, en muestreos repetidos, estos intervalos contendrán la media real o desviación típica de la población de la que proceden los datos el 95,0% de las veces. En términos prácticos, podemos afirmar con un 95,0% de confianza que la media real se encuentra entre -0,738389 y 0,145327, mientras que la desviación típica real está entre 0,459555 y 1,15424.

Ambos intervalos asumen que la población de la que procede la muestra puede ser representada por una distribución normal. Mientras que el intervalo de confianza para la media es bastante robusto pero no muy sensible a la violación de este supuesto, el intervalo de confianza para la desviación típica es bastante sensible. Si los datos no proceden de una distribución normal, el intervalo para la desviación típica puede ser incorrecto.

Contraste de Hipótesis

Media muestral = -0.296531

Mediana muestral = -0.0005

contraste t

Hipótesis nula: media = 0.0

Alternativa: no igual

Estadístico t = -1.49531

P-valor = 0.165707

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

Contraste de los signos

 Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Número de valores inferiores a la mediana de H0: 8
 Número de valores superiores a la mediana de H0: 2

Estadístico para grandes muestras = 1.58114 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.113846

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

contraste de rangos con signo

 Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Rango medio de los valores inferiores a la mediana: 7.125
 Rango medio de los valores superiores a la mediana: 4.0

Estadístico para grandes muestras = 2.0894 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.0366711

Se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

Se muestran los resultados de tres tests. El primer test es un t-test cuya hipótesis nula es que el Muchos_0-Pocos_0 medio es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa en la que Muchos_0-Pocos_0 medio es no igual 0.0. Puesto que el P-valor para este test es superior o igual a 0.05, podemos rechazar la hipótesis nula para un nivel de confianza del 95.0%. El segundo es un test de signos cuya hipótesis nula es que la mediana de Muchos_0-Pocos_0 es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa cuya mediana es Muchos_0-Pocos_0 no igual 0.0. Está basado en el recuento del número de valores por encima y debajo de la mediana supuesta. Puesto que el P-valor para este test es superior o igual a 0.05, podemos rechazar la hipótesis nula para un nivel de confianza del 95.0%. El tercer test es un test de signo-rango cuya hipótesis nula es que la mediana de Muchos_0-Pocos_0 es igual a 0.0 frente a la hipótesis alternativa cuya mediana es Muchos_0-Pocos_0 no igual 0.0. Se basa en la comparación de rangos medios de valores por encima y por debajo de la mediana hipotética. Puesto que el P-valor para este test es inferior a 0.05, podemos rechazar la hipótesis nula para un nivel de confianza del 95.0%. Los tests de los signos y de signo-rango son menos sensibles a la presencia de valores atípicos pero algo menos potentes que el t-test si todos los datos proceden de una única distribución.

Contraste de Kolmogorov-Smirnov

 Estadístico DN estimado = 0.181818

Estadístico asintótico K-S a dos colas = 0.426401

P-Valor aproximado = 0.993356

Esta opción ejecuta el test de Kolmogorov-Smirnov para comparar las distribuciones de las dos muestras. Este test se ha realizado calculando la distancia máxima entre las distribuciones acumuladas de las dos muestras. En este caso, la máxima distancia es 0.181818, la cual se puede visualizar seleccionando Gráfico Cuantil en la lista de Opciones Gráficas. De particular interés es el p-valor aproximado para el test. Dado que el p-valor es mayor o igual a 0.05, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95.0%.

3.7.2.2. Ensayos modulados: 1 hora de envejecimiento

Los parámetros a comparar son los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3.10. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos modulados sin y con reducción de puntos para PS con 1 hora de envejecimiento.

| | | Muchos puntos | Pocos puntos |
|--------------|----------|---------------|--------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.000131 | -0.000131 |
| | b_1 | 0.05746 | 0.05721 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -4.80E-05 | -4.28E-05 |
| | b_2 | 0.0376 | 0.0341 |
| $y_3(t)$ | m_3 | 701.61 | 701.94 |
| | b_3 | 1.8971 | 2.0491 |
| | τ_3 | 5.2032 | 6.4638 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0221 | -0.0232 |
| | m_4 | 700.19 | 700.37 |
| | b_4 | 0.6795 | 0.757 |
| | τ_4 | 1.9789 | 2.4969 |
| ASE | | 4.08E-06 | 1.10E-07 |
| Nº de puntos | | 643 | 46 |

Los cálculos del programa fueron los siguientes:

Frecuencia = 11

Media = -0.228478

Varianza = 0.145364

Desviación típica = 0.381266

Mínimo = -1.2606

Máximo = 0.0035
 Rango = 1.2641
 Asimetría tipi. = -3.16635
 Curtosis típificada = 3.97143

Intervalos de Confianza

 95.0% intervalo de confianza para la media: -0.228478 +/- 0.256139 [-
 0.484616;0.0276608]
 95.0% intervalo de confianza para la desviación típica: [0.266397;0.669095]

Contraste de Hipótesis

Media muestral = -0.228478
 Mediana muestral = -0.0775

contraste t

 Hipótesis nula: media = 0.0
 Alternativa: no igual

Estadístico t = -1.98752
 P-valor = 0.0749289

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

Contraste de los signos

 Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Número de valores inferiores a la mediana de H0: 7
 Número de valores superiores a la mediana de H0: 3

Estadístico para grandes muestras = 0.948683 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.34278

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

contraste de rangos con signo

 Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Rango medio de los valores inferiores a la mediana: 7.57143
 Rango medio de los valores superiores a la mediana: 4.0

Estadístico para grandes muestras = 1.73376 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.0829601

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

3.7.2.3. Ensayos no modulados: 0 minutos de envejecimiento

Los parámetros a comparar son los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3.11. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos no modulados sin y con reducción de puntos para PS sin envejecer.

| | | Muchos puntos | Pocos puntos |
|---------------------|----------|---------------|--------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.005702 | -0.005558 |
| | b_1 | -0.246035 | -0.248421 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -3.82E-03 | -3.85E-03 |
| | b_2 | 0.1018 | 0.1027 |
| $y_3(t)$ | m_3 | 15.24 | 15.28 |
| | b_3 | 12.6382 | 14.3918 |
| | τ_3 | 3.3388 | 4.1552 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0239 | -0.0242 |
| | m_4 | 15.08 | 15.09 |
| | b_4 | 6.9268 | 7.3308 |
| | τ_4 | 2.7967 | 3.0416 |
| ASE | | 1.27E-04 | 1.18E-06 |
| N° de puntos | | 1649 | 33 |

Los cálculos del programa fueron los siguientes:

Frecuencia = 11

Media = -0.297021

Varianza = 0.299609

Desviación típica = 0.547365

Mínimo = -1.7536

Máximo = 0.002386

Rango = 1.75599

Asimetría tipi. = -3.08729

Curtosis típicada = 3.5733

Intervalos de Confianza

 95.0% intervalo de confianza para la media: -0.297021 +/- 0.367726 [-0.664746;0.070705]

95.0% intervalo de confianza para la desviación típica: [0.382453;0.960588]

Contraste de Hipótesis

Media muestral = -0.297021

Mediana muestral = -0.01

contraste t

 Hipótesis nula: media = 0.0

Alternativa: no igual

Estadístico t = -1.79972

P-valor = 0.102098

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

Contraste de los signos

 Hipótesis nula: mediana = 0.0

Alternativa: no igual

Número de valores inferiores a la mediana de H_0 : 8

Número de valores superiores a la mediana de H_0 : 3

Estadístico para grandes muestras = 1.20605 (aplicada la corrección por continuidad)

P-valor = 0.227799

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

contraste de rangos con signo

 Hipótesis nula: mediana = 0.0

Alternativa: no igual

Rango medio de los valores inferiores a la mediana: 7.125

Rango medio de los valores superiores a la mediana: 3.0

Estadístico para grandes muestras = 2.0894 (aplicada la corrección por continuidad)

P-valor = 0.0366711

Se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

3.7.2.4. Ensayos no modulados: 10 minutos de envejecimiento

Los parámetros a comparar son los mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 3.12. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos no modulados sin y con reducción de puntos para PS con 10 minutos de envejecimiento.

| | | Muchos puntos | Pocos puntos |
|--------------|----------|---------------|--------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.005309 | -0.005186 |
| | b_1 | -0.170268 | -0.174101 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -4.63E-03 | -4.66E-03 |
| | b_2 | 0.1808 | 0.1823 |
| $y_3(t)$ | m_3 | 29.79 | 29.79 |
| | b_3 | 8.4908 | 9.4026 |
| | τ_3 | 0.8262 | 1.0229 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0329 | -0.033 |
| | m_4 | 29.59 | 29.59 |
| | b_4 | 5.5337 | 5.7791 |
| | τ_4 | 2.4609 | 2.6651 |
| ASE | | 1.64E-04 | 1.43E-06 |
| Nº de puntos | | 1949 | 34 |

Los cálculos del programa fueron los siguientes:

Frecuencia = 11
 Media = -0.141433
 Varianza = 0.0751971
 Desviación típica = 0.274221
 Mínimo = -0.9118
 Máximo = 0.003833
 Rango = 0.915633
 Asimetría tipi. = -3.52137
 Curtosis típicada = 4.97512

Intervalos de Confianza

 95.0% intervalo de confianza para la media: -0.141433 +/- 0.184224 [-0.325657;0.0427917]
 95.0% intervalo de confianza para la desviación típica: [0.191603;0.481239]

Contraste de Hipótesis

Media muestral = -0.141433
 Mediana muestral = -0.000123

contraste t

Hipótesis nula: media = 0.0
 Alternativa: no igual

Estadístico t = -1.71059
 P-valor = 0.117945

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0,05$.

Contraste de los signos

Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Número de valores inferiores a la mediana de H_0 : 6
 Número de valores superiores a la mediana de H_0 : 3

Estadístico para grandes muestras = 0.666667 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.504983

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

contraste de rangos con signo

Hipótesis nula: mediana = 0.0
 Alternativa: no igual

Rango medio de los valores inferiores a la mediana: 8.16667
 Rango medio de los valores superiores a la mediana: 4.66667

Estadístico para grandes muestras = 1.3788 (aplicada la corrección por continuidad)
 P-valor = 0.167956

No se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

3.7.2.5. Cuadro resumen

En la tabla 3.12 se muestran los distintos P-valores que se obtuvieron en los contrastes de hipótesis realizados.

Tabla 3.13. P-valores obtenidos en los contrastes de hipótesis realizados.

| | Tiempo de envejecimiento | Contraste t (P-valor) | Contraste de los signos (P-valor) | Contraste de rango con signo (P-valor) |
|--------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|
| MTDSC | 0 horas | 0.165705 | 0.113846 | 0.0366711 |
| | 1 hora | 0.0749289 | 0.342780 | 0.0829601 |
| DSC | 0 minutos | 0.102098 | 0.227799 | 0.0366711 |
| | 10 minutos | 0.117945 | 0.504983 | 0.167956 |

En todos los casos, excepto para el contraste de rango con signo y para el caso de muestra sin envejecer, los P-valores son mayores que 0.05 por lo que se considera que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros de ajuste calculados con y sin reducción del número de puntos.

En el caso de la muestra sin envejecer en la que el P-valor es menor que 0.05 en el contraste de rango con signo, se realizó un nuevo contraste para este caso. El contraste de Kolmogorov-Smirnov se utiliza para comparar las distribuciones de dos muestras. Este test se realiza calculando la distancia máxima entre las distribuciones acumuladas de las dos muestras. El P-valor obtenido en este test (0.993356) es mayor que 0.05, por lo que no existe diferencia estadísticamente significativa entre las dos distribuciones para un nivel de confianza del 95.0%.

En consecuencia se puede considerar que no existen diferencias significativas entre los parámetros de ajuste obtenidos con y sin reducción del número de puntos.

Capítulo 4

4. Estudio del envejecimiento según el modelo propuesto

4.1. Resumen

En este capítulo se aplicará el modelo propuesto para ajustar la curva de flujo de calor total obtenida en ensayos de calorimetría diferencial de barrido a un conjunto de curvas obtenidas ensayando repetidamente una misma muestra, en este caso poliestireno (PS), sometiéndola a distintos tiempos de envejecimiento a una determinada temperatura por debajo de la T_g .

Se estudiarán posibles tendencias en los parámetros con el tiempo de envejecimiento y se comprobará que los valores de algunos de los parámetros son congruentes con la literatura.

4.2. Experimental

Los ensayos fueron realizados en un MDSC Q2000 de la marca TA Instruments acoplado a un sistema de refrigeración (RCS90). Se realizó la calibración según se describió en el capítulo 2.

La muestra de poliestireno fue calentada por encima de la T_g con el objeto de eliminar toda su historia térmica anterior. A continuación se enfrió hasta una temperatura T_a , inferior a su temperatura de transición vítrea y se mantuvo a dicha temperatura distintos tiempos (tiempo de envejecimiento, t_a) para, a continuación, someterla a una rampa de calentamiento hasta una temperatura superior a su T_g .

Con objeto de realizar una comparación posterior entre las curvas estimadas por el modelo propuesto y las obtenidas mediante el método MTDSC, todos los ensayos se han realizado con modulación de temperatura.

Se realizaron ensayos de envejecimiento sobre la misma muestra de PS con una masa de 6.07 mg y con una temperatura de envejecimiento de 75°C y tiempos de envejecimiento de 0, 0.5, 1, 2, 4 y 8 horas. Inicialmente la muestra se calienta hasta 130°C, temperatura a la cual se mantiene durante 3 minutos para eliminar toda la historia térmica previa. En la figura 4.1 se observa el programa de temperatura utilizado indicándose en rojo las rampas que se utilizaron para obtener datos de flujo de calor. La rampa de calentamiento marcada como 1 se corresponde con un tiempo de envejecimiento nulo, la 2 se corresponde con un tiempo de envejecimiento de 30 min, y las marcadas como 3, 4, 5 y 6 se corresponden con tiempos de envejecimiento de 1, 2, 4 y 8 horas. Para evaluar el efecto de la frecuencia se utilizó la última rampa, que fue de enfriamiento, la número 7. A mayores también se realizó otro ensayo con un tiempo de envejecimiento de 24 horas, aunque en este caso dicho envejecimiento se llevo a cabo en estufa a la misma temperatura que los ensayos anteriores.

Las condiciones de modulación utilizadas fueron las siguientes: +/- 1°C de amplitud, 100 segundos de período y una velocidad media de 1°C/min. Conviene recordar que, aunque el ensayo se realizó en modo modulado, el modelo de ajuste propuesto utiliza únicamente las curvas de flujo de calor total. El motivo de hacerlo en modulado es que así se podrán comparar a posteriori las curvas estimadas mediante el modelo propuesto con las obtenidas mediante MTDSC.

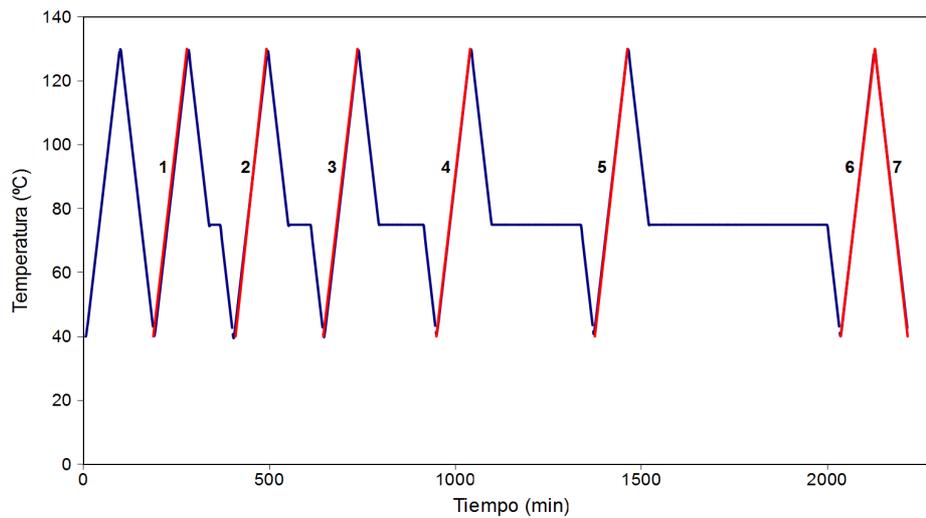


Figura 4.1. Programa de temperatura de los ensayos.

4.3. Resultados

4.3.1. MTDSC

El flujo de calor total obtenido en dicho ensayo se representa en la figura 4.2 donde las curvas han sido desplazadas verticalmente para facilitar la observación.

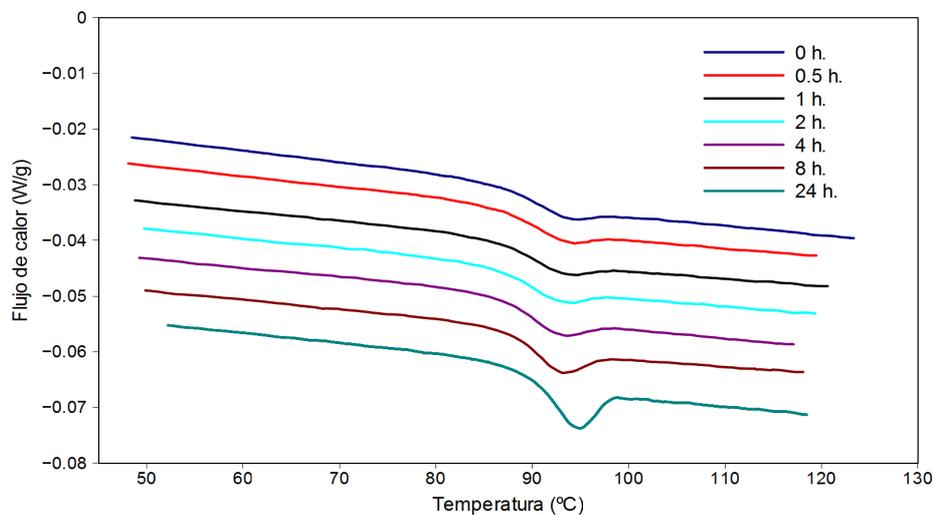


Figura 4.2. Curvas de flujo de calor total obtenidas en los ensayos MTDSC sobre una muestra de PS con distintos tiempos de envejecimiento.

A partir de las curvas reversing y nonreversing proporcionadas por el equipo se obtienen una serie de parámetros que se utilizan posteriormente para su comparación con los que se obtengan mediante el procedimiento de ajuste. En las tablas 4.1 y 4.2 se muestran los distintos parámetros obtenidos a partir de las curvas reversing y nonreversing obtenidas mediante modulación para los distintos tiempos de envejecimiento ensayados.

Tabla 4.1. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | ΔHF Rev en la Tg (W/g) |
|---------|--|-----------------|---------------|-------------------------|---------------------------|
| PS_0h | 95.05 | 90.29 | 97.78 | 7.49 | 0.005588 |
| PS_0.5h | 94.67 | 90.02 | 97.86 | 7.84 | 0.005755 |
| PS_1h | 94.57 | 90.61 | 97.60 | 6.99 | 0.005330 |
| PS_2h | 95.56 | 90.34 | 98.09 | 7.75 | 0.005645 |
| PS_4h | 94.42 | 90.3 | 97.80 | 7.50 | 0.005916 |
| PS_8h | 94.12 | 90.71 | 97.89 | 7.18 | 0.005745 |
| PS_24h | 95.26 | 92.31 | 97.75 | 5.44 | 0.005732 |

Tabla 4.2. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC.

| Muestra | ΔH (J/g) | ΔH, sin el efecto de la frecuencia (J/g) (0.837 J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing (°C) | Altura pico (W/g) |
|---------|----------|---|---|----------------------|
| PS_0h | 1.795 | 0.959 | 93.01 | 0.003745 |
| PS_0.5h | 1.908 | 1.072 | 92.86 | 0.003948 |
| PS_1h | 1.971 | 1.135 | 93.11 | 0.004090 |
| PS_2h | 2.231 | 1.395 | 92.65 | 0.004461 |
| PS_4h | 2.401 | 1.565 | 92.37 | 0.005261 |
| PS_8h | 2.533 | 1.697 | 92.89 | 0.006310 |
| PS_24h | 3.219 | 2.383 | 94.25 | 0.008882 |

4.3.2. Ajustes

Siguiendo el procedimiento de ajuste propuesto en el capítulo 2 de esta memoria se obtienen los parámetros de ajuste mostrados en la tabla 4.3.

A partir de las curvas reversing y nonreversing estimadas mediante el modelo propuesto se calculan los mismos parámetros que se calcularon anteriormente para las curvas reversing y nonreversing obtenidas mediante modulación. Los resultados se muestran en las tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste para el PS con las siguientes condiciones de ensayo: 1°C de amplitud, 100 segundos de periodo y 1°C/min. Se muestra también la temperatura correspondiente a los parámetros m_3 y m_4 .

| | | 0 h. | 0.5 h. | 1 h. | 2 h. | 4 h. | 8 h. | 24 h. |
|------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.000163 | -0.000135 | -0.000131 | -0.000139 | -0.000161 | -0.000121 | -0.027977 |
| | b_1 | 0.005342 | 0.025603 | 0.057460 | 0.105234 | 0.194148 | 0.217502 | -0.000153 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -4.20E-005 | -5.42E-005 | -4.80E-005 | -4.10E-005 | -3.69E-006 | -4.70E-005 | -2.46E-005 |
| | b_2 | 0.0142 | 0.0293 | 0.0376 | 0.0451 | 0.0098 | 0.1027 | 0.0063 |
| $y_3(t)$ | m_3 | 244.32 92.69 | 459.13 93.64 | 701.61 93.38 | 1004.07 93.77 | 1426.55 93.67 | 2090.93 94.28 | 60.52 92.7 |
| | b_3 | 1.6689 | 2.9891 | 1.8971 | 3.6329 | 2.3857 | 3.3763 | 2.7508 |
| | τ_3 | 5.4500 | 8.7176 | 5.2032 | 9.4300 | 8.2463 | 9.1102 | 6.3565 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0183 | -0.0203 | -0.0221 | -0.0234 | -0.0280 | -0.0336 | -0.0398 |
| | m_4 | 243.95 92.31 | 457.43 91.93 | 700.19 91.94 | 1002.26 91.95 | 1425.04 92.14 | 2089.25 92.61 | 62.67 94.86 |
| | b_4 | 0.5559 | 0.7923 | 0.6795 | 0.7630 | 0.8018 | 0.9253 | 1.2903 |
| | τ_4 | 1.8678 | 2.6521 | 1.9789 | 2.1407 | 2.3538 | 2.4565 | 4.7863 |
| ASE | | 1.72E-009 | 3.51E-009 | 4.73E-009 | 4.03E-009 | 2.01E-009 | 3.01E-009 | 4.98E-009 |

Tabla 4.4. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante la separación proporcionada por el modelo propuesto.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | Δ HF Rev en la Tg (W/g) |
|---------|--|-----------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| PS_0h | 91.47 | 88.67 | 94.28 | 5.61 | 0.004001 |
| PS_0.5h | 92.42 | 90.21 | 94.62 | 4.41 | 0.004480 |
| PS_1h | 92.37 | 88.99 | 94.74 | 5.75 | 0.004012 |
| PS_2h | 92.71 | 90.83 | 94.59 | 3.76 | 0.003937 |
| PS_4h | 92.34 | 88.79 | 94.89 | 6.10 | 0.004550 |
| PS_8h | 93.18 | 91.23 | 95.13 | 3.90 | 0.004373 |
| PS_24h | 92.03 | 90.68 | 93.39 | 2.71 | 0.004804 |

Tabla 4.5. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante la separación proporcionada por el modelo propuesto.

| Muestra | Área del pico, ΔH (J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing ($^{\circ}\text{C}$) | Altura pico (W/g) |
|---------|------------------------------------|--|----------------------|
| PS_0h | 1.0971 | 92.31 | 0.002016 |
| PS_0.5h | 1.2171 | 91.93 | 0.002700 |
| PS_1h | 1.3267 | 91.94 | 0.002905 |
| PS_2h | 1.4057 | 91.95 | 0.003335 |
| PS_4h | 1.7169 | 92.14 | 0.004008 |
| PS_8h | 2.0140 | 92.61 | 0.005422 |
| PS_24h | 2.3892 | 94.86 | 0.006144 |

4.3.3. Comparativa MTDSC - Ajustes

Comparando los parámetros calculados en las tablas 4.1 y 4.4 relativos al flujo de calor reversing se observa que el valor de la temperatura de transición vítrea es siempre menor en la separación obtenida mediante el ajuste del modelo, calculándola como el punto de inflexión de la separación reversing obtenida. Esto concuerda con la influencia que tiene el efecto de la frecuencia en la separación modulada, ya que produce un aumento en el valor de T_{gd} . Si se considera como temperatura de transición vítrea el valor en temperatura correspondiente al parámetro m_3 , T_{gfit} , el valor obtenido es inferior a la T_{gd} excepto para el caso de 8 horas de envejecimiento. La anchura de la transición vítrea sigue la misma tendencia general en los dos casos, disminuyendo al aumentar el tiempo de envejecimiento. También se observan tendencias similares en el salto que se produce en el flujo de calor en la transición vítrea. En las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se observan las variaciones de estos parámetros en ambos casos.

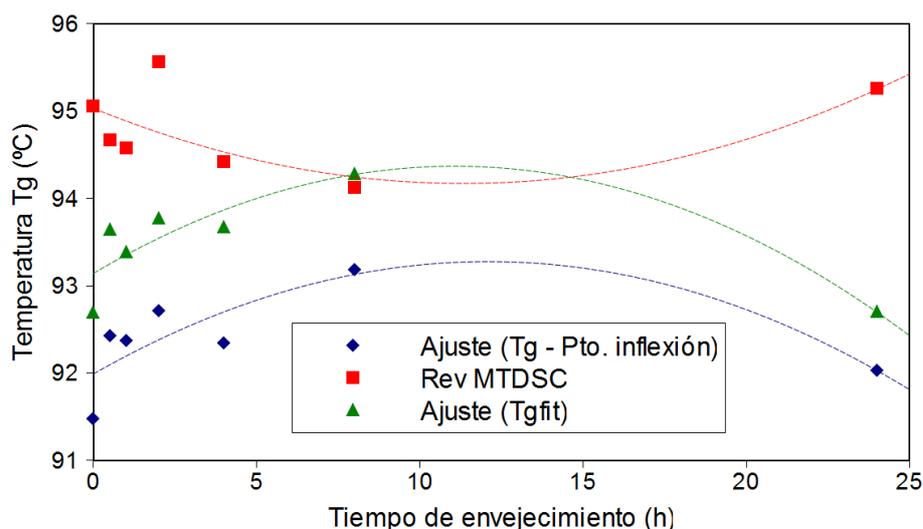


Figura 4.3. Temperatura de transición vítrea obtenida en los ensayos modulados y la obtenida a partir de los ajustes. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , T_{gfit} . En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC.

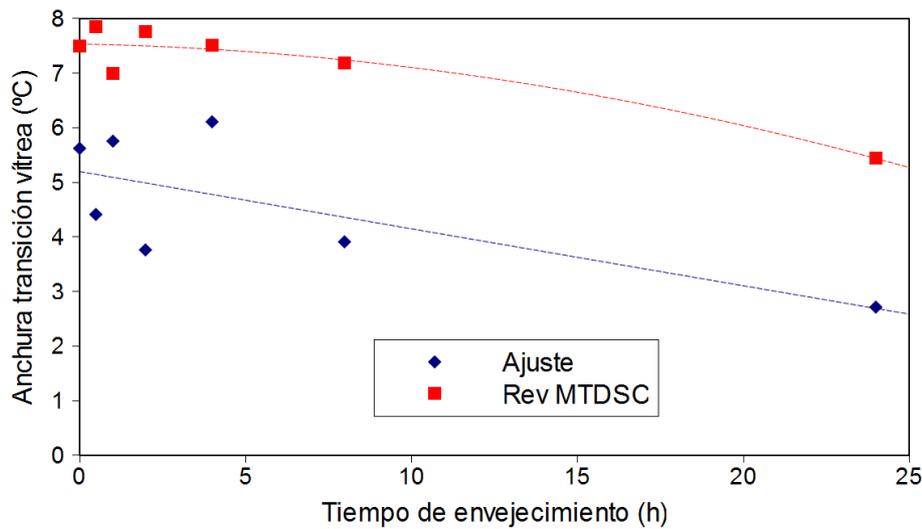


Figura 4.4. Anchura de la transición vítrea obtenida en los ensayos modulados y la obtenida a partir de los ajustes.

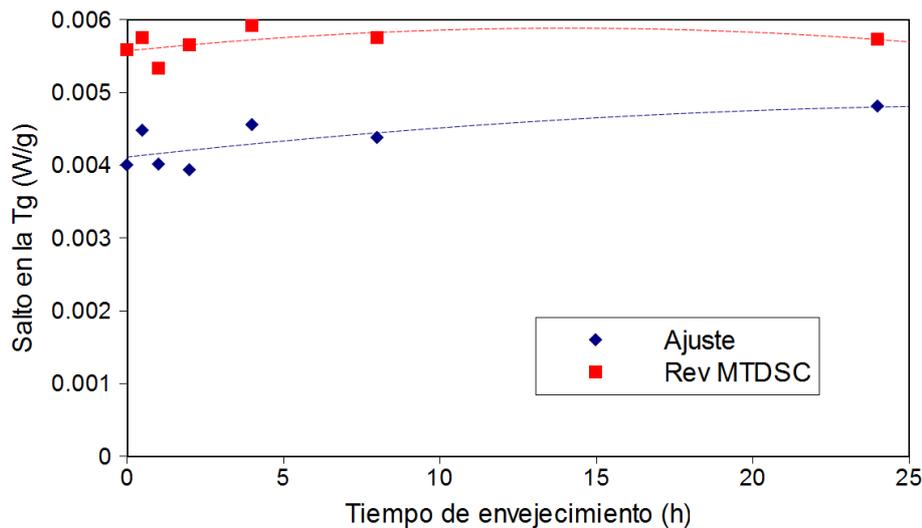


Figura 4.5. Salto en el flujo de calor en la temperatura de transición vítrea calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing.

En cuanto a los parámetros relacionados con el flujo de calor nonreversing correspondientes a la separación MTDSC y a la separación matemática (tablas 4.2 y 4.5) se puede observar que el área del pico (ΔH) que se obtiene mediante el ajuste es muy similar a la que se obtiene mediante MTDSC restando el efecto de la frecuencia (figura 4.6). La temperatura a la cual se produce el mínimo del pico correspondiente a la recuperación entálpica y la altura del pico siguen tendencias muy parecidas en ambos casos (figuras 4.7 y 4.8).

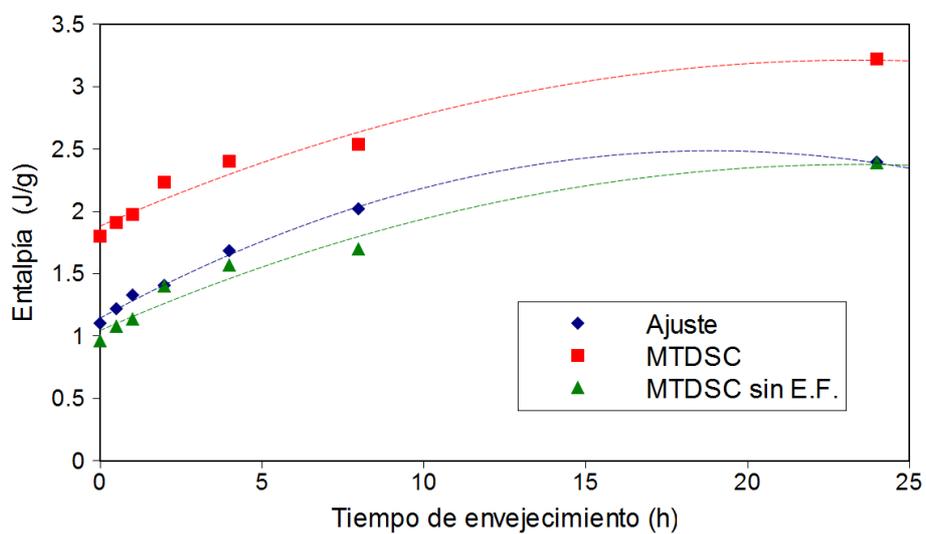


Figura 4.6. Entalpía correspondiente a la relajación entálpica calculada mediante el ajuste y mediante MTDSC con y sin efecto de la frecuencia.

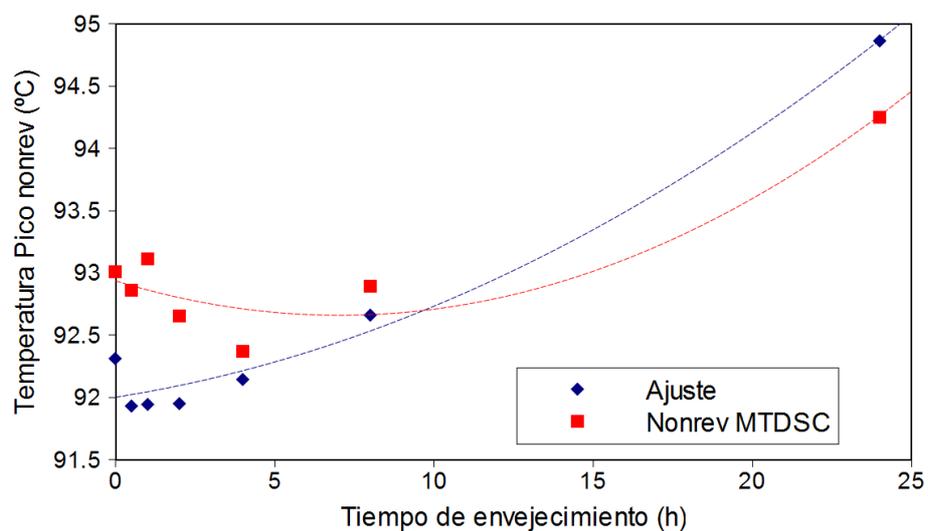


Figura 4.7. Temperatura a la cual se produce el mínimo de la curva de flujo de calor nonreversing mediante el ajuste y mediante la separación MTDSC.

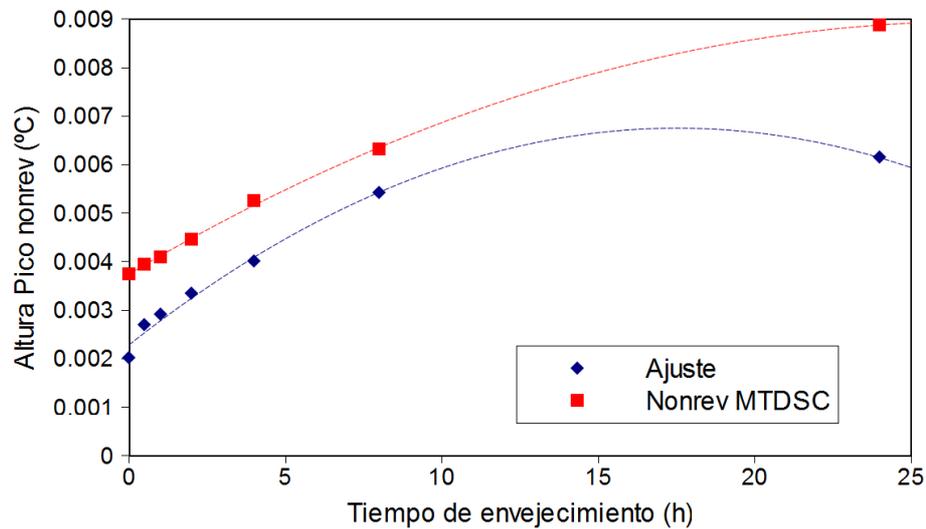


Figura 4.8. Altura del pico que se produce en el flujo de calor nonreversing mediante el ajuste y mediante la separación MTDSC.

Las líneas de puntos mostradas en las figuras anteriores (4.3 hasta 4.8) son solamente guías visuales.

En las figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se muestra el flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para muestras de PS con distintos tiempos de envejecimiento.

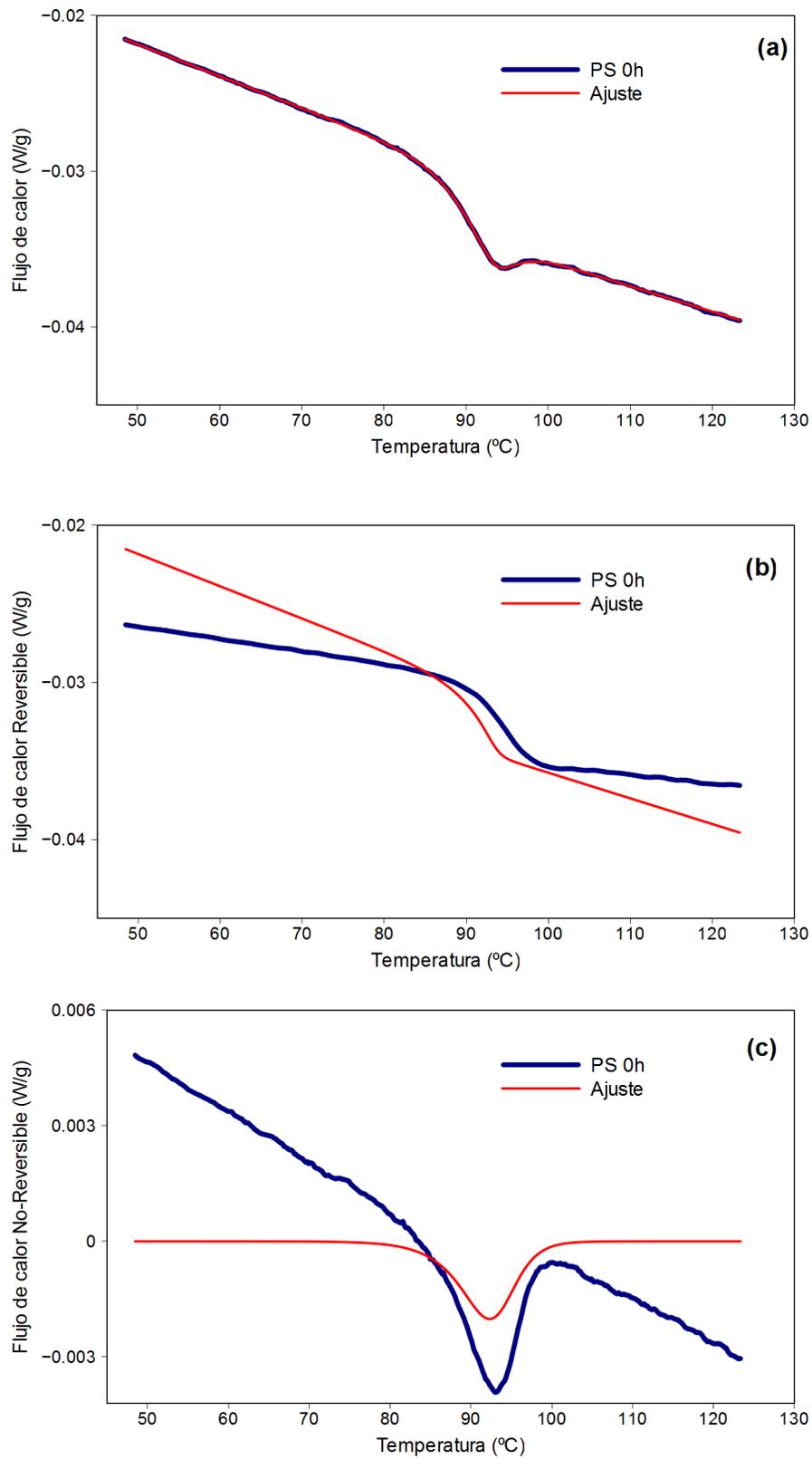


Figura 4.9. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 0 h. de envejecimiento.

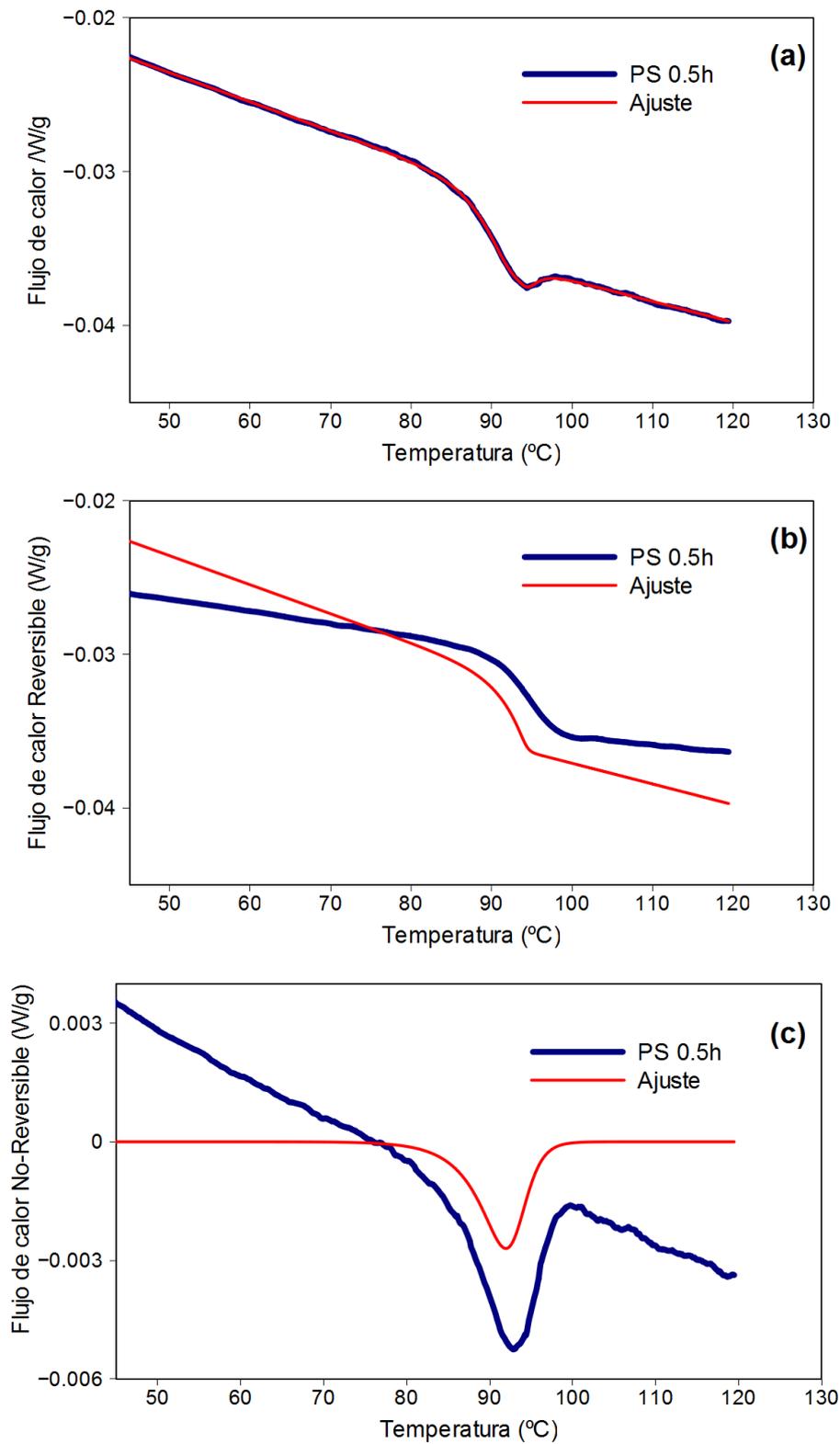


Figura 4.10. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 0.5 h. de envejecimiento.

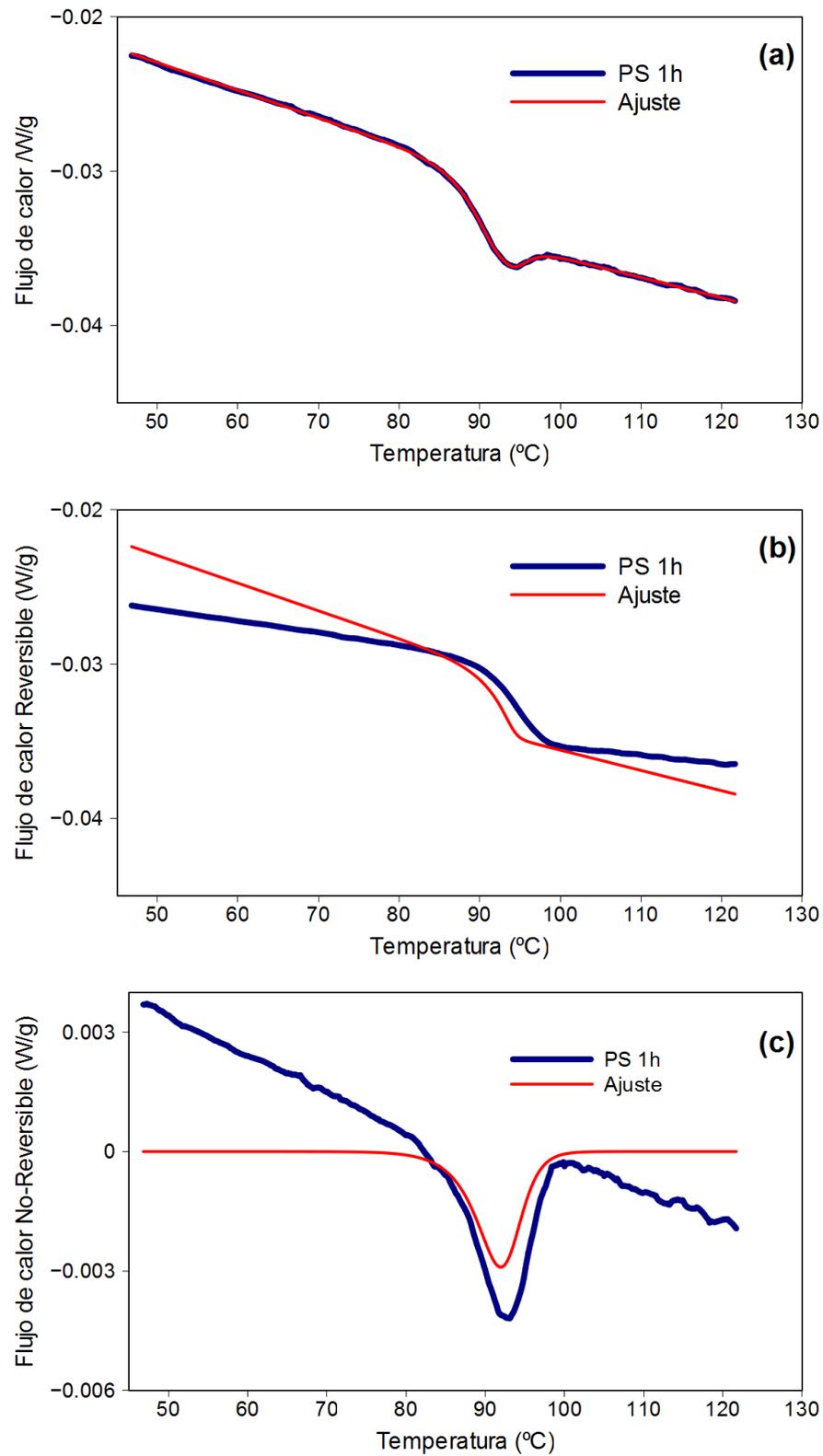


Figura 4.11. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 1 h. de envejecimiento.

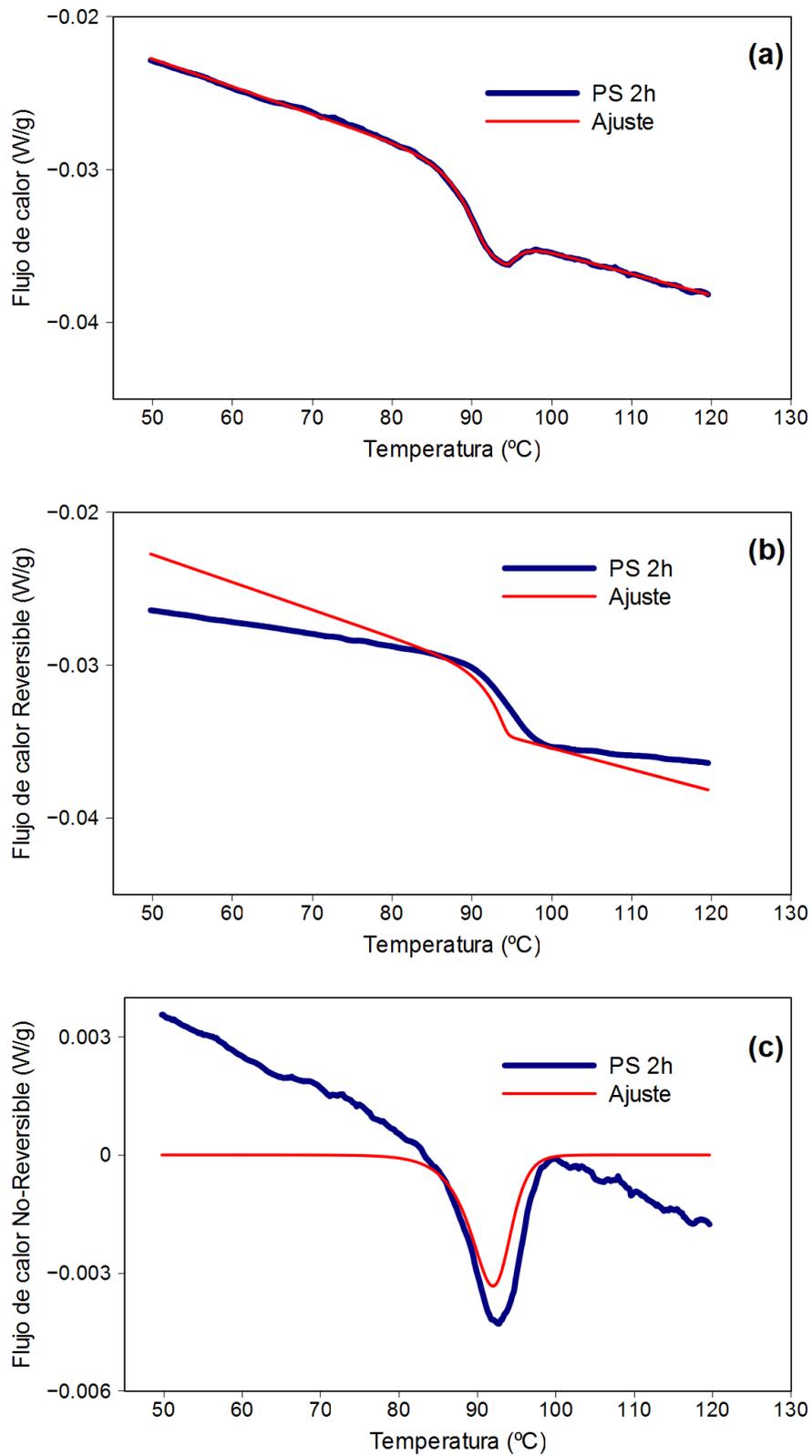


Figura 4.12. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 2 h. de envejecimiento.

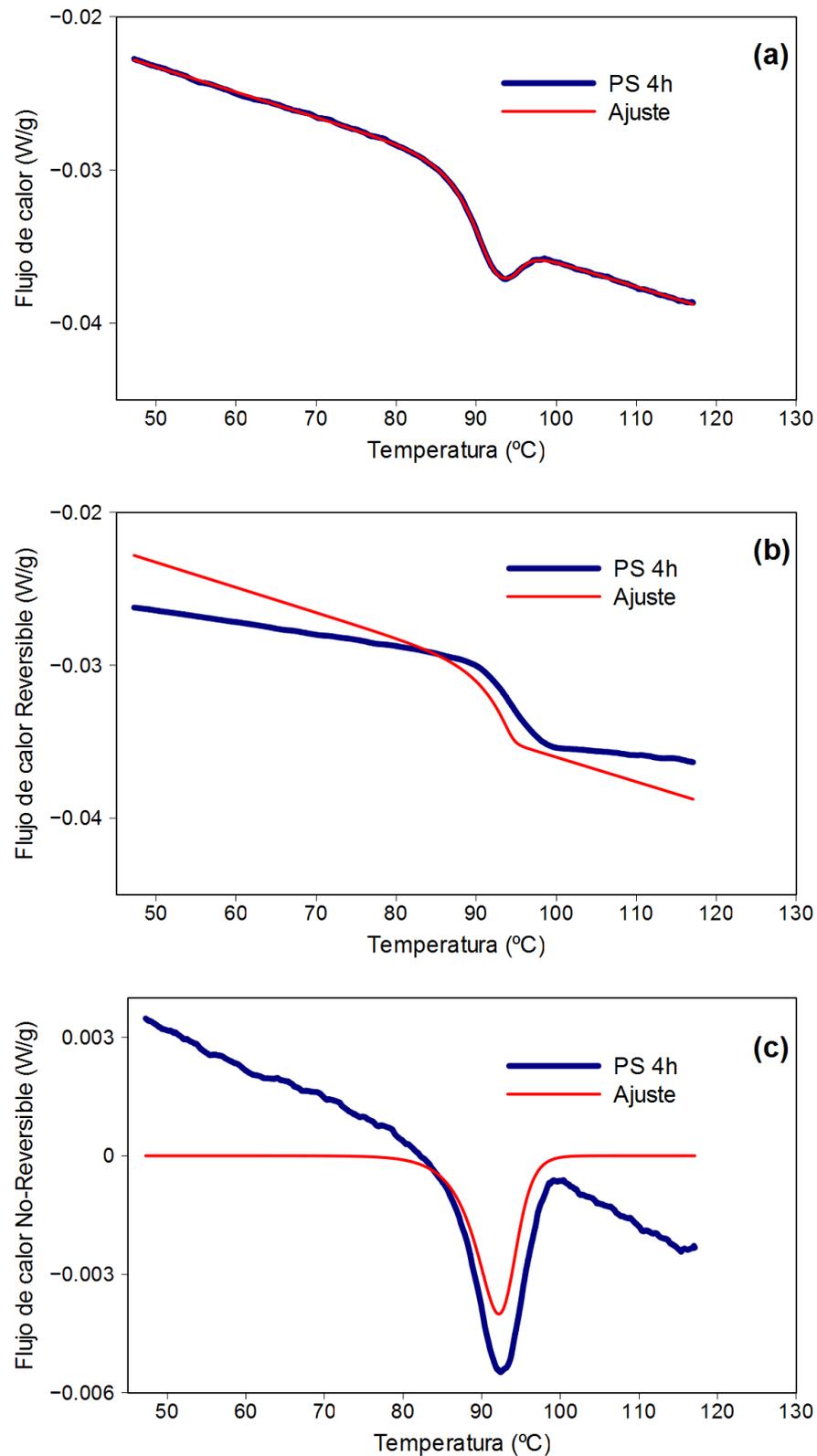


Figura 4.13. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 4 h. de envejecimiento.

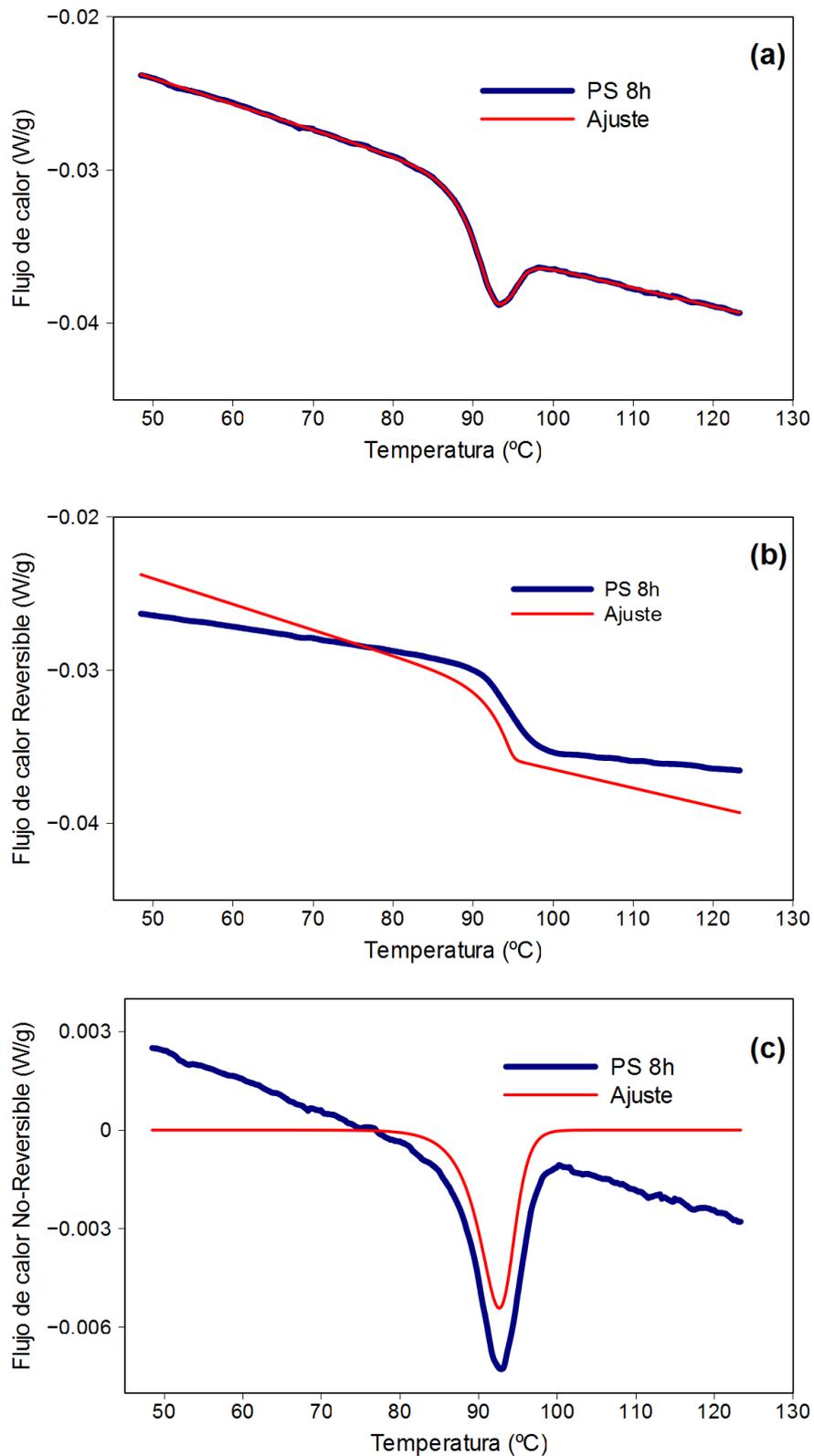


Figura 4.14. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 8 h. de envejecimiento.

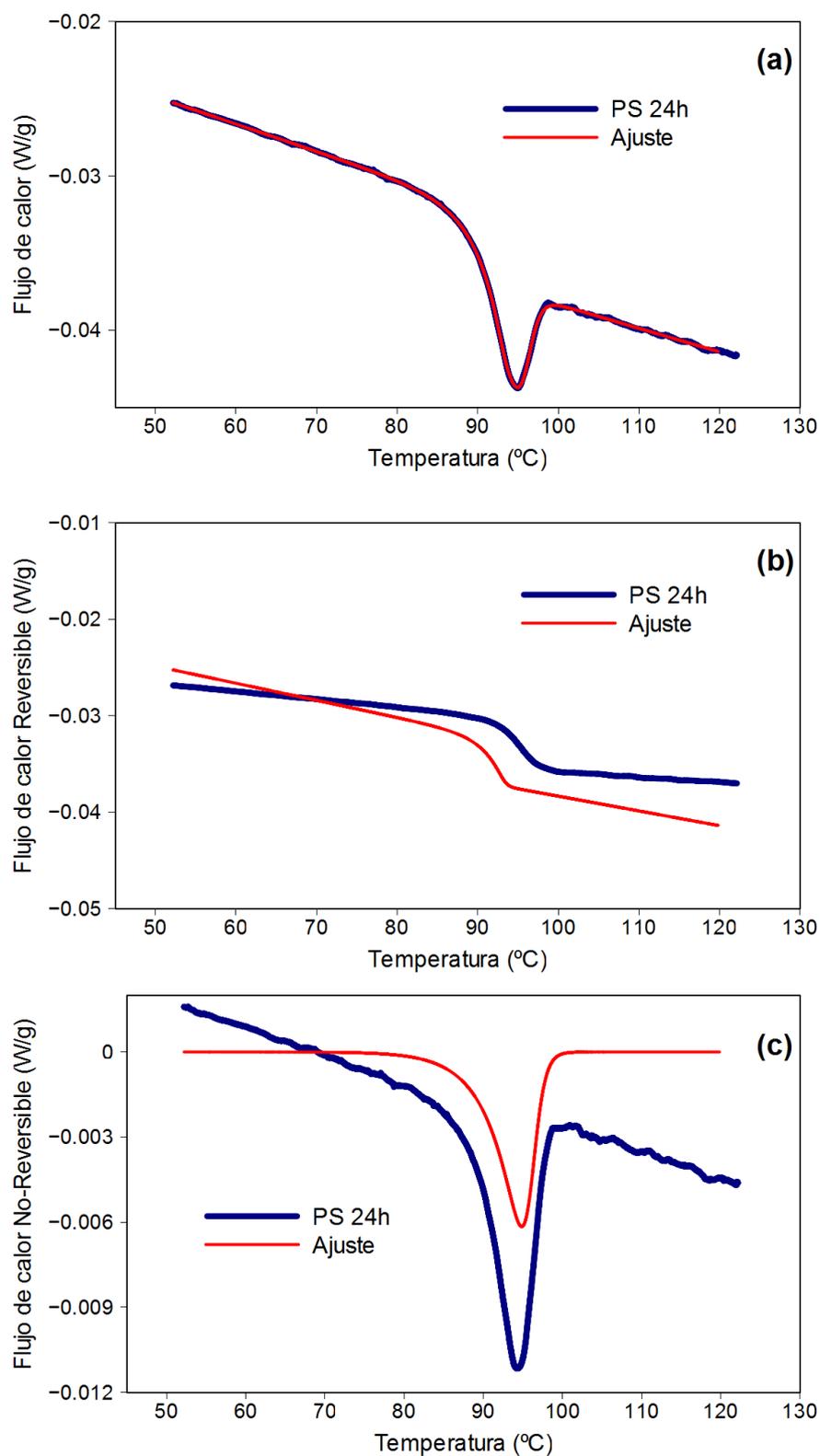


Figura 4.15. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 24 h. de envejecimiento.

Además de las diferencias ya comentadas, se observa una importante diferencia en las líneas base del flujo de calor reversing y nonreversing. Como se explicó en el capítulo 2, esta diferencia es atribuible a que el modelo propuesto no considera otros posibles fenómenos nonreversing aparte de la recuperación entálpica, y a que en la práctica pequeñas variaciones en la colocación de la muestra pueden ocasionar cambios en la línea base, incluso entre réplicas sin sacar la capsula portamuestras de la celda del equipo. También influye el hecho de utilizar un único punto para la calibración para la constante de la capacidad calorífica puede originar desviaciones en las líneas base [104]. Estos efectos de alteración de la línea base del flujo de calor de total se transmiten en el caso del MTDSC al flujo de calor nonreversing mientras que en el caso del ajuste se transmiten al flujo de calor reversing. De este modo es más realista la pendiente de la señal nonreversing estimada y la del flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC.

4.3.4. Influencia del envejecimiento en los parámetros

En este apartado se analizarán las tendencias que presentan los distintos parámetros de ajuste en función del tiempo de envejecimiento (tabla 4.3). Se analizará gráficamente la forma en que varían las componentes del modelo $y_3(t)$ e $y_4(t)$. La función $y_3(t)$ representa la conversión de la transición vítrea y la función $y_4(t)$ representa la relajación entálpica.

En las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se muestra la variación de los distintos parámetros de ajuste de la función $y_3(t)$. En general no se aprecia una tendencia clara y es complicado sacar conclusiones. Sin embargo, representando (figuras 4.19, 4.20 y 4.21) de igual forma los parámetros de ajuste de la función $y_4(t)$, sí que se aprecia cierta tendencia en los parámetros, apareciendo un único punto atípico, concretamente el correspondiente a un tiempo de envejecimiento de 0.5 horas.

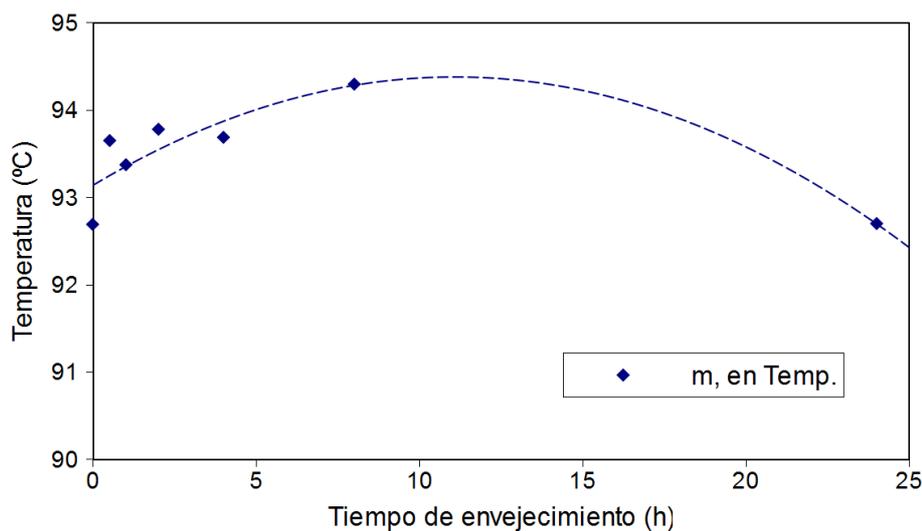


Figura 4.16. Variación del parámetro de ajuste m_3 (en temperatura, $T_{g^{fit}}$) en función del tiempo de envejecimiento.

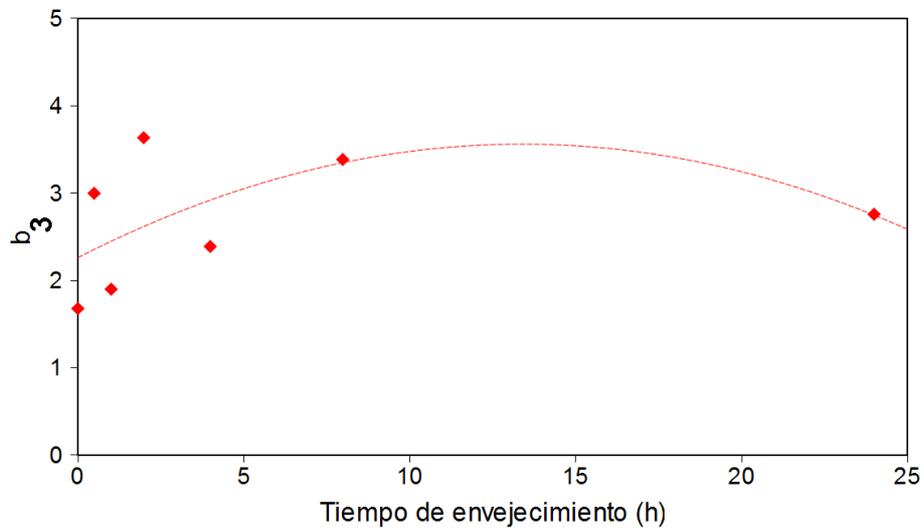


Figura 4.17. Variación del parámetro de ajuste b_3 en función del tiempo de envejecimiento.

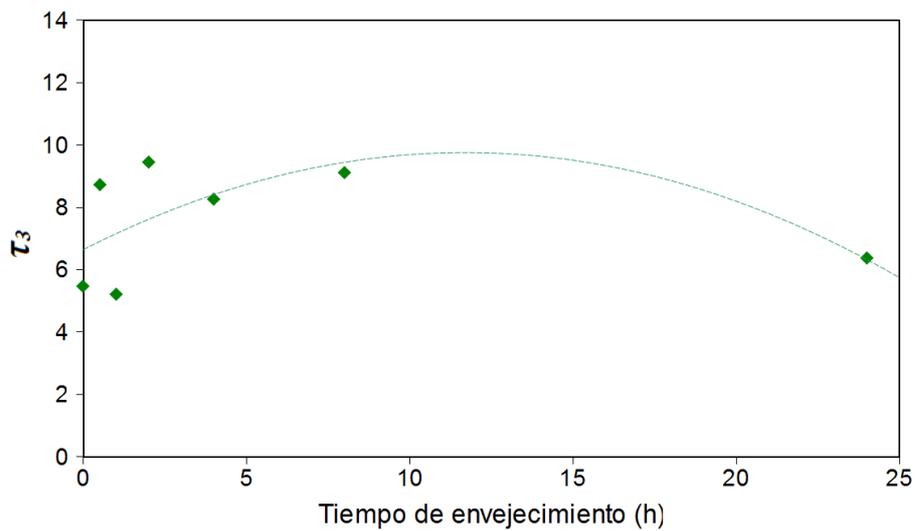


Figura 4.18. Variación del parámetro de ajuste τ_3 en función del tiempo de envejecimiento.

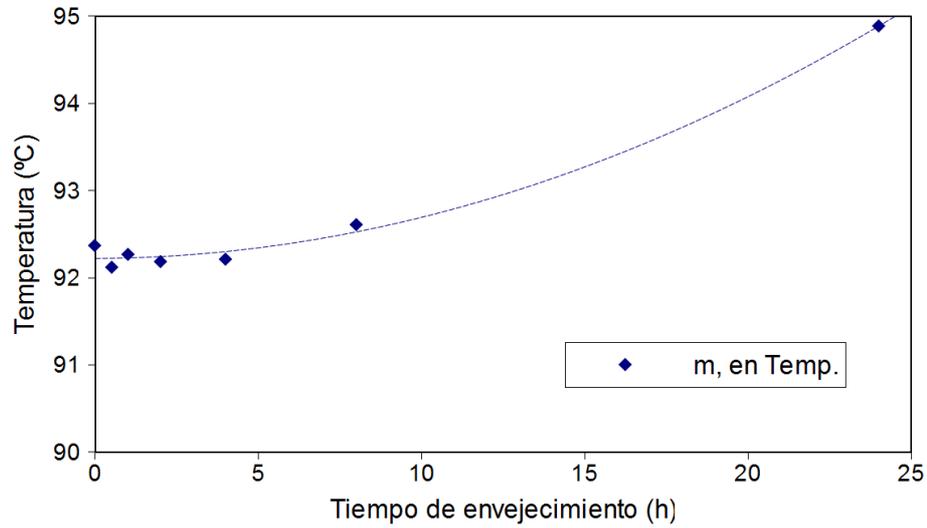


Figura 4.19. Variación del parámetro de ajuste m_4 (en temperatura) en función del tiempo de envejecimiento.

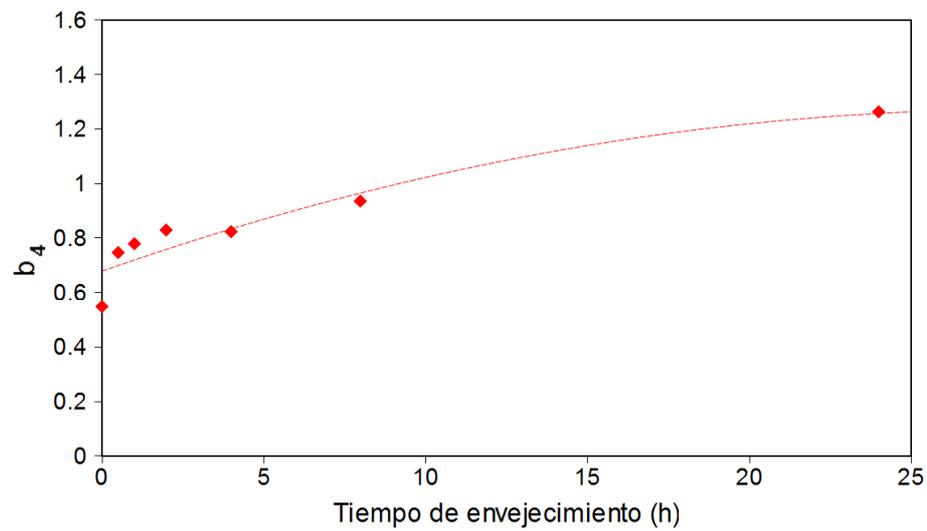


Figura 4.20. Variación del parámetro de ajuste b_4 en función del tiempo de envejecimiento.

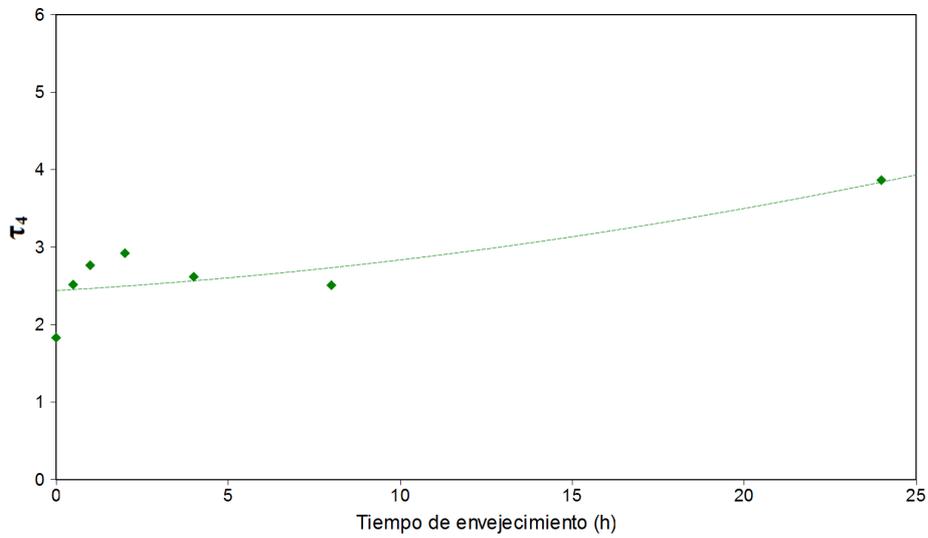


Figura 4.21. Variación del parámetro de ajuste τ_3 en función del tiempo de envejecimiento.

Las líneas de puntos mostradas en las figuras anteriores (4.16 hasta 4.21) son solamente guías visuales.

En la figura 4.22 se representa la componente $y_3(t)$, que como ya se mencionó representa la conversión o progreso de la transición vítrea, en función del tiempo de envejecimiento para observar su evolución. No se aprecia ninguna tendencia. En la figura 4.23 se representa la componente $y_4(t)$ y su variación en función del tiempo de envejecimiento. En este caso sí que se aprecia cierta tendencia.

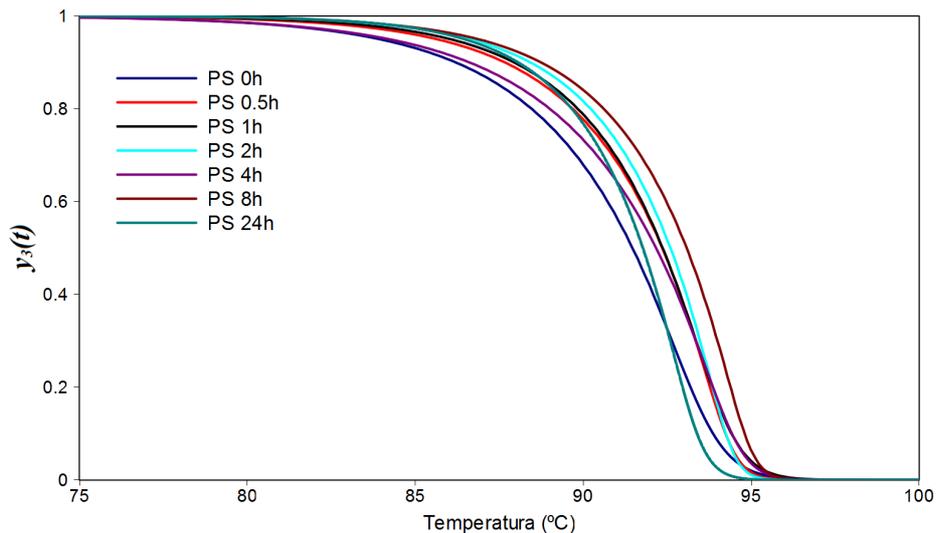


Figura 4.22. Representación de la componente $y_3(t)$ en función del tiempo de envejecimiento.

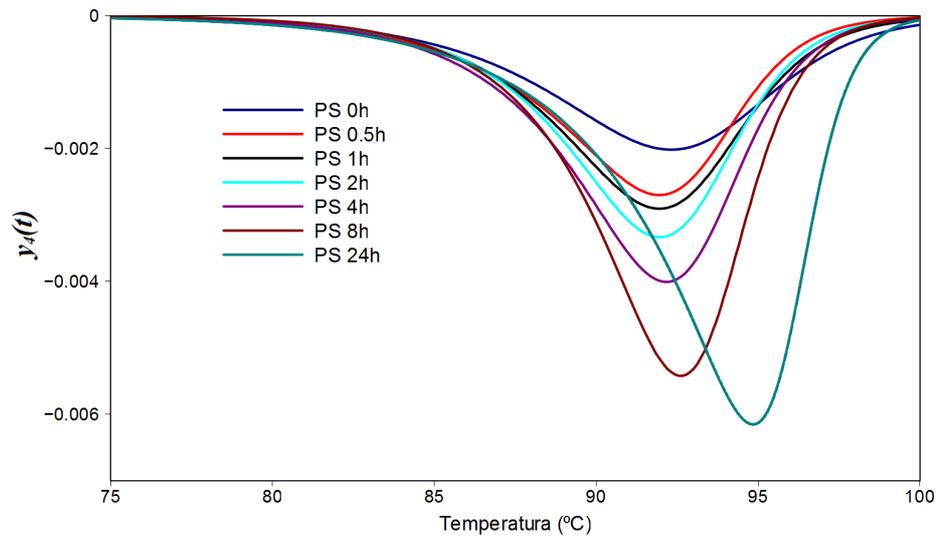


Figura 4.23. Representación de la componente $y_4(t)$ en función del tiempo de envejecimiento.

4.5. Conclusiones

El modelo permite obtener estimaciones razonables de las curvas reversing y nonreversing. Cuando se analizan conjuntamente las curvas correspondientes a distintos niveles de envejecimiento se observan ciertas tendencias en la variación de los parámetros de ajuste relacionados con el flujo de calor nonreversing aunque no se aprecia ninguna tendencia en los parámetros de ajuste relacionados con el flujo de calor reversing. Esto puede deberse a varios motivos: incertidumbre en los resultados de forma que la tendencia quede enmascarada o bien, que en alguno de los ajustes nos encontramos en un óptimo local o bien el modelo es demasiado flexible permitiendo encontrar distintas soluciones (distintas combinaciones de flujo de calor reversing y nonreversing) con errores muy similares dentro del mismo nivel de envejecimiento. En el siguiente capítulo de esta memoria se propone una modificación del modelo tratando de restringir su flexibilidad.

Capítulo 5

5. Simplificación del modelo y aplicación al estudio del envejecimiento del PS

5.1. Resumen

En este capítulo se propone una modificación del modelo buscando reducir su “flexibilidad” y encontrar posibles tendencias en función del tiempo de envejecimiento en los parámetros de ajuste. La modificación propuesta consiste en considerar que las conversiones de los procesos implicados (transición vítrea y recuperación entálpica) son iguales. Aunque se trata de procesos diferentes, uno reversing y otro nonreversing, también es cierto que la recuperación entálpica se produce gracias a la relajación que experimenta el material en la transición vítrea. Se realizaron ensayos MTDSC con objeto de realizar los ajustes sobre la curva de flujo de calor total y poder comparar la separación estimada con la separación MTDSC. Se analizarán los resultados del ajuste de los flujos de calor total obtenidos al ensayar una muestra con esta nueva restricción. Se evaluará el efecto de la frecuencia y su posible variación con el tiempo de envejecimiento. Para ello se realizaron dos tandas de ensayos MTDSC con distintas condiciones de modulación.

5.2. Introducción

La modificación propuesta en el modelo, conversiones iguales para la transición vítrea y la recuperación entálpica conlleva una reducción del número de parámetros ajustables ya que en este caso:

$$b_3 = b_4 = b$$

$$\tau_3 = \tau_4 = \tau$$

$$m_3 = m_4 = m$$

con lo que el modelo modificado queda:

$$y_{total}(t) = y_1(t) + [y_2(t) \cdot y_3(t)] + y_4(t)$$

con $y_{rev}(t) = y_1(t) + [y_2(t) \cdot y_3(t)]$ e $y_{no-rev}(t) = y_4(t)$ siendo:

$$y_1(t) = a_1 \cdot t + b_1$$

$$y_2(t) = a_2 \cdot t + b_2$$

$$y_3(t) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \tau \cdot \exp(-b \cdot (t - m))\right)^{1/\tau}}$$

$$y_4(t) = \frac{c \cdot b \cdot \exp(-b \cdot (t - m))}{\left[1 + \tau \cdot \exp(-b \cdot (t - m))\right]^{(1 + \tau)/\tau}}$$

El significado de los parámetros sigue siendo el mismo que se describió en el Capítulo 2 de esta memoria.

5.3. Experimental

Los ensayos fueron realizados en un MDSC Q2000 de la casa TA Instruments acoplado a un sistema de refrigeración (RCS90). El equipo fue calibrado tal como se describió en el capítulo 2.

Se utilizaron los mismos ensayos utilizados en el capítulo anterior. Los datos relacionados con estas condiciones de ensayo se denominan como PS_a.

Además, se realizó una segunda tanda de ensayos utilizando la misma muestra con otras condiciones de modulación: +/- 1°C de amplitud, 60 segundos de período y una velocidad media de 2 °C/min. Los niveles de envejecimiento en este caso fueron: 0, 0.5, 1, 2, 4 y 8 horas. Los datos relacionados con estas condiciones de ensayo se denominan como PS_b.

5.4. Resultados

5.4.1. MTDSC

Los resultados correspondientes al PS_a son los mismo que en el capítulo anterior. Las tablas 5.1 y 5.2 para facilitar la lectura independiente de este capítulo, se muestran de nuevo.

Tabla 5.1. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | ΔHF Rev en la Tg (W/g) |
|-----------|--|-----------------|---------------|-------------------------|---------------------------|
| PS_a_0h | 95.05 | 90.29 | 97.78 | 7.49 | 0.005588 |
| PS_a_0.5h | 94.67 | 90.02 | 97.86 | 7.84 | 0.005755 |
| PS_a_1h | 94.57 | 90.61 | 97.60 | 6.99 | 0.005330 |
| PS_a_2h | 95.56 | 90.34 | 98.09 | 7.75 | 0.005645 |
| PS_a_4h | 94.42 | 90.3 | 97.80 | 7.50 | 0.005916 |
| PS_a_8h | 94.12 | 90.71 | 97.89 | 7.18 | 0.005745 |
| PS_a_24h | 95.26 | 92.31 | 97.75 | 5.44 | 0.005732 |

Tabla 5.2. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a.

| Muestra | ΔH (J/g) | ΔH , sin el efecto de la frecuencia (J/g) (0.837 J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing (°C) | Altura pico (W/g) |
|-----------|---------------------|--|---|----------------------|
| PS_a_0h | 1.795 | 0.959 | 93.01 | 0.003745 |
| PS_a_0.5h | 1.908 | 1.072 | 92.86 | 0.003948 |
| PS_a_1h | 1.971 | 1.135 | 93.11 | 0.004090 |
| PS_a_2h | 2.231 | 1.395 | 92.65 | 0.004461 |
| PS_a_4h | 2.401 | 1.565 | 92.37 | 0.005261 |
| PS_a_8h | 2.533 | 1.697 | 92.89 | 0.006310 |
| PS_a_24h | 3.219 | 2.383 | 94.25 | 0.008882 |

Los resultados correspondientes al PS_b se muestran en las tabla 5.3 y 5.4.

Tabla 5.3. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | ΔHF Rev en la Tg (W/g) |
|-----------|--|-----------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| PS_b_0h | 96.30 | 91.66 | 99.33 | 7.67 | 0.01078 |
| PS_b_0.5h | 95.91 | 91.67 | 99.21 | 7.54 | 0.01085 |
| PS_b_1h | 95.91 | 91.70 | 99.15 | 7.45 | 0.01294 |
| PS_b_2h | 95.99 | 91.90 | 99.15 | 7.25 | 0.01044 |
| PS_b_4h | 95.90 | 92.14 | 99.20 | 7.06 | 0.01097 |
| PS_b_8h | 95.82 | 92.69 | 99.03 | 6.34 | 0.01091 |

Tabla 5.4. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b.

| Muestra | ΔH (J/g) | ΔH , sin el efecto de la frecuencia (J/g) (1.290 J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing (°C) | Altura pico (W/g) |
|-----------|---------------------|--|---|----------------------|
| PS_b_0h | 2.006 | 0.716 | 93.97 | 0.007543 |
| PS_b_0.5h | 2.186 | 0.896 | 93.83 | 0.008247 |
| PS_b_1h | 2.392 | 1.102 | 93.33 | 0.008980 |
| PS_b_2h | 2.653 | 1.363 | 93.49 | 0.103000 |
| PS_b_4h | 2.750 | 1.460 | 93.65 | 0.012190 |
| PS_b_8h | 3.043 | 1.753 | 94.16 | 0.014930 |

El efecto de la frecuencia se calculó mediante la integración del área del pico de la curva de flujo de calor nonreversing obtenida en un ensayo de enfriamiento utilizando las mismas condiciones de ensayo y la misma muestra.

5.4.2. Ajustes

Se realiza el ajuste de las distintas curvas de flujo de calor obtenidas y se calculan los mismos parámetros que anteriormente para su comparación.

Los parámetros de ajuste para el PS_a y el PS_b son los que se muestran las tablas 5.5 y 5.6, respectivamente.

Tabla 5.5. Parámetros de ajuste para el PS_a. Se muestra también la temperatura correspondiente al parámetro m .

| | | 0 horas | 0.5 horas | 1 hora | 2 horas | 4 horas | 8 horas | 24 horas |
|------------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.0001633 | -0.0001406 | -0.0001325 | -0.0001442 | -0.0001652 | -0.0001229 | -0.0001545 |
| | b_1 | 0.0053417 | 0.0284244 | 0.0582957 | 0.1102915 | 0.2007410 | 0.2211935 | -0.0278332 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -4.512E-05 | -4.635E-05 | -3.739E-05 | -2.339E-05 | 2.538E-06 | -4.467E-05 | -2.461E-05 |
| | b_2 | 0.0150890 | 0.0256478 | 0.0304725 | 0.0277088 | 0.0009091 | 0.0977036 | 1.0887150 |
| $y_3(t)$ e $y_4(t)$ | m | 244.6511 93.02 | 458.1875 92.71 | 700.8627 92.62 | 1002.8540 92.56 | 1425.2770 92.41 | 2089.3530 92.73 | 62.2992 95.47 |
| | b | 0.68952 | 0.72516 | 0.69270 | 0.72618 | 0.72278 | 0.81638 | 1.08872 |
| | τ | 2.46860 | 2.50052 | 2.47679 | 2.53628 | 2.27840 | 2.15125 | 3.24174 |
| $y_4(t)$ | c | -0.0215 | -0.0205 | -0.0230 | -0.0243 | -0.0291 | -0.0315 | -0.0480 |
| ASE | | 1.76E-09 | 4.18E-09 | 2.28E-09 | 4.25E-09 | 2.60E-09 | 2.84E-09 | 5.10E-09 |

Tabla 5.5. Parámetros de ajuste para el PS_b. Se muestra también la temperatura correspondiente al parámetro m.

| | | 0 horas | 0.5 horas | 1 hora | 2 horas | 4 horas | 8 horas |
|------------|----------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| $y_1(t)$ | a_1 | -0.0004314 | -0.0003875 | -0.0003861 | -0.0004195 | -0.0004698 | -0.0004270 |
| | b_1 | -0.0086411 | 0.0330086 | 0.0917120 | 0.1927672 | 0.3787838 | 0.5837928 |
| $y_2(t)$ | a_2 | -9.723E-05 | -1.094E-04 | -1.099E-04 | -8.041E-05 | -6.334E-05 | -9.029E-05 |
| | b_2 | 0.02097 | 0.03610 | 0.05289 | 0.05829 | 0.06838 | 0.14608 |
| $y_3(t)$ e | m | 127.3280 94.04 | 250.3858 93.84 | 403.300 93.68 | 616.2680 93.61 | 949.3517 93.76 | 1522.5620 94.20 |
| | $y_4(t)$ | b | 1.44174 | 1.32037 | 1.23227 | 1.34178 | 1.44525 |
| τ | | 2.71894 | 2.62306 | 2.23144 | 2.34733 | 2.08545 | 2.25922 |
| $y_4(t)$ | c | -0.02068 | -0.02487 | -0.02700 | -0.03041 | -0.03345 | -0.03782 |
| ASE | | 6.44E-09 | 6.13E-09 | 5.84E-09 | 4.33E-09 | 5.36E-09 | 7.74E-09 |

Se calculan a continuación los mismos parámetros que se obtuvieron anteriormente para la separación modulada. Estos parámetros se muestran en las tablas 5.6 y 5.7 para el PS_a y en las tablas 5.8 y 5.9 para el PS_b.

Tabla 5.6. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | Δ HF Rev en la Tg (W/g) |
|-----------|--|-----------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| PS_a_0h | 91.97 | 87.77 | 96.18 | 8.41 | 0.00410 |
| PS_a_0.5h | 91.71 | 87.77 | 95.66 | 7.89 | 0.00446 |
| PS_a_1h | 91.66 | 87.54 | 95.78 | 8.23 | 0.00430 |
| PS_a_2h | 91.62 | 87.63 | 95.62 | 7.99 | 0.00428 |
| PS_a_4h | 91.71 | 87.9 | 95.52 | 7.61 | 0.00452 |
| PS_a_8h | 92.04 | 88.75 | 95.33 | 6.58 | 0.00440 |
| PS_a_24h | 93.16 | 96.02 | 96.02 | 5.73 | 0.00468 |

Tabla 5.7. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante el modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a.

| Muestra | Area del pico, ΔH (J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing (°C) | Altura pico (W/g) |
|-----------|------------------------------------|--|----------------------|
| PS_a_0h | 1.2923 | 93.01 | 0.002587 |
| PS_a_0.5h | 1.2301 | 92.71 | 0.002573 |
| PS_a_1h | 1.3793 | 92.62 | 0.002769 |
| PS_a_2h | 1.4610 | 92.56 | 0.002924 |
| PS_a_4h | 1.7445 | 92.41 | 0.003806 |
| PS_a_8h | 1.8885 | 92.72 | 0.004781 |
| PS_a_24h | 2.8801 | 94.84 | 0.007889 |

Tabla 5.8. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b.

| Muestra | Tg (°C) Pto de inflexión del HF rev. | T onset (°C) | T end (°C) | T end – T onset (°C) | ΔHF Rev en la Tg (W/g) |
|-----------|--|-----------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| PS_b_0h | 93.01 | 88.9 | 97.11 | 8.21 | 0.00864 |
| PS_b_0.5h | 92.81 | 88.44 | 97.19 | 8.76 | 0.00879 |
| PS_b_1h | 92.81 | 88.47 | 97.14 | 8.67 | 0.00862 |
| PS_b_2h | 92.73 | 88.62 | 96.84 | 8.22 | 0.00877 |
| PS_b_4h | 93.15 | 89.58 | 96.72 | 7.14 | 0.00828 |
| PS_b_8h | 93.54 | 90.34 | 96.73 | 6.39 | 0.00864 |

Tabla 5.9. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante el modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b.

| Muestra | Area del pico, ΔH (J/g) | Temperatura en el pico del HF nonreversing (°C) | Altura pico (W/g) |
|-----------|------------------------------------|---|----------------------|
| PS_b_0h | 1.2406 | 93.97 | 0.004943 |
| PS_b_0.5h | 1.4922 | 93.83 | 0.005548 |
| PS_b_1h | 1.6201 | 93.66 | 0.006087 |
| PS_b_2h | 1.8247 | 93.66 | 0.007285 |
| PS_b_4h | 2.0070 | 93.82 | 0.009126 |
| PS_b_8h | 2.2689 | 94.16 | 0.011720 |

5.4.3. Comparativa MTDSC – Ajustes

5.4.3.1. PS_a

La temperatura de transición vítrea obtenida a partir del ajuste, ya sea calculándola como la temperatura en la que $t=m_3$ (T_{gfit}) o calculándola como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada es siempre inferior en aproximadamente 2 o 3 °C, respectivamente. Esta diferencia es debida al denominado efecto de la frecuencia. Además la tendencia de la temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento es más “limpia” o continua (figura 5.1) cuando se obtiene a partir de los ajustes.

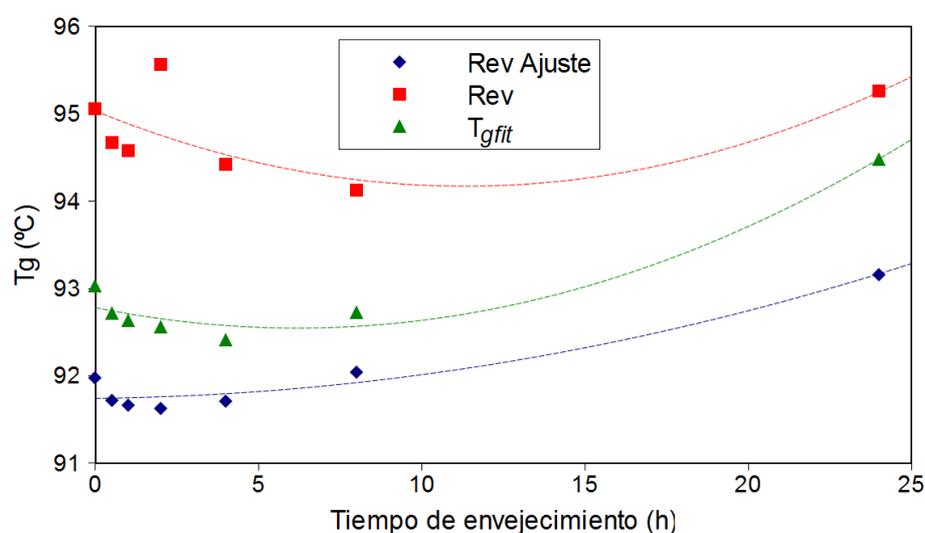


Figura 5.1. Temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , T_{gfit} . En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC.

Las líneas de puntos mostradas en la figura 5.1 y siguientes (hasta 5.14) son solamente guías visuales.

En la figura 5.2 se muestra la anchura de la transición vítrea en °C. Las tendencias observadas mediante MTDSC y mediante la estimación son muy similares.

La figura 5.3 muestra el salto en el flujo de calor reversing que se produce en la temperatura de transición vítrea. Las tendencias en función del tiempo de envejecimiento para el salto calculado a partir de la curva MTDSC y el calculado a partir del modelo son muy similares. La diferencia en magnitud es debida a las distintas líneas base y a que se está calculando el salto en diferentes puntos, es decir, a distintas temperaturas.

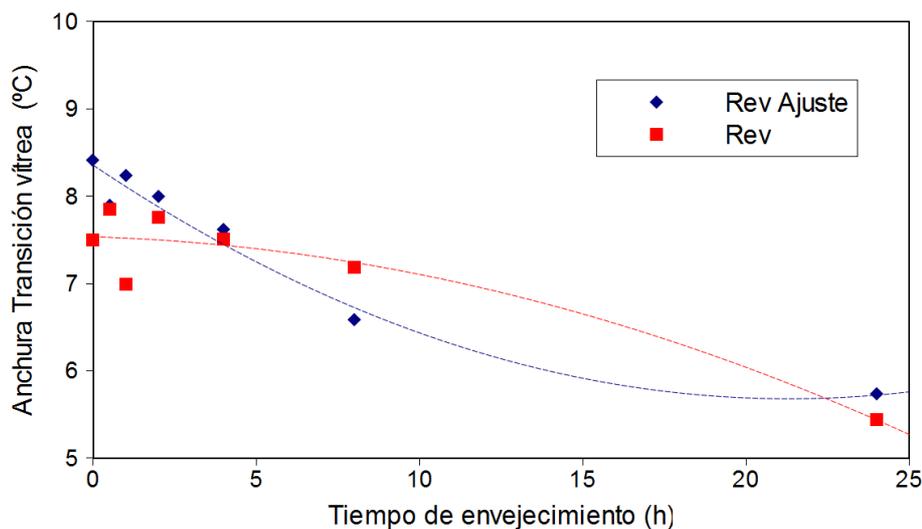


Figura 5.2. Anchura de la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento.

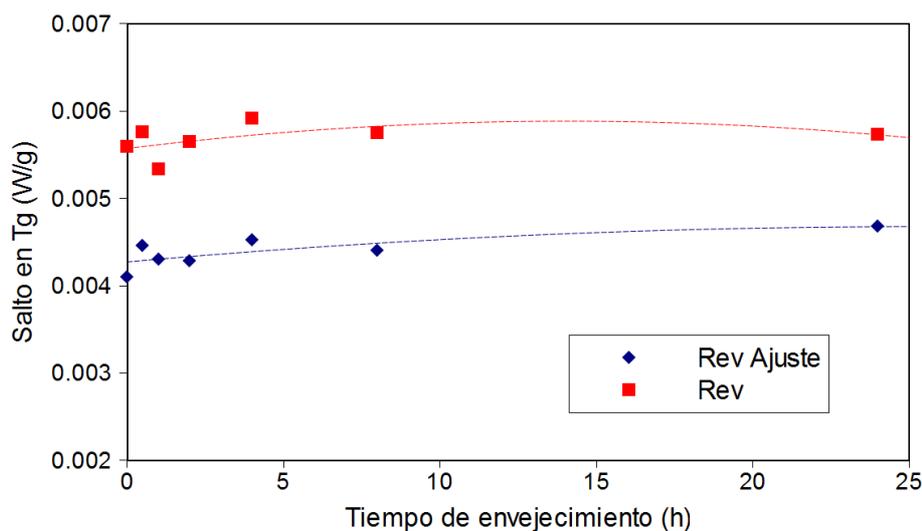


Figura 5.3. ΔHF Rev en la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento.

Las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 son relativas al flujo de calor nonreversing. En la figura 5.4 se muestra el valor de entalpía correspondiente a la recuperación entálpica calculada como el área del pico de la curva de flujo de calor nonreversing obtenida mediante MTDSC (en rojo), también se muestra este mismo valor restándole el efecto de la frecuencia calculado en enfriamiento con las mismas condiciones de ensayo (en verde), y por último, el área del pico de la curva de flujo de calor nonreversing estimada, que se corresponde con el parámetro c (en azul), haciendo la correspondiente conversión de unidades. El valor calculado a partir del modelo es muy cercano al valor obtenido mediante MTDSC restándole el efecto de la frecuencia; esto es congruente con que las curvas estimadas obtenidas están libres de dicho efecto.

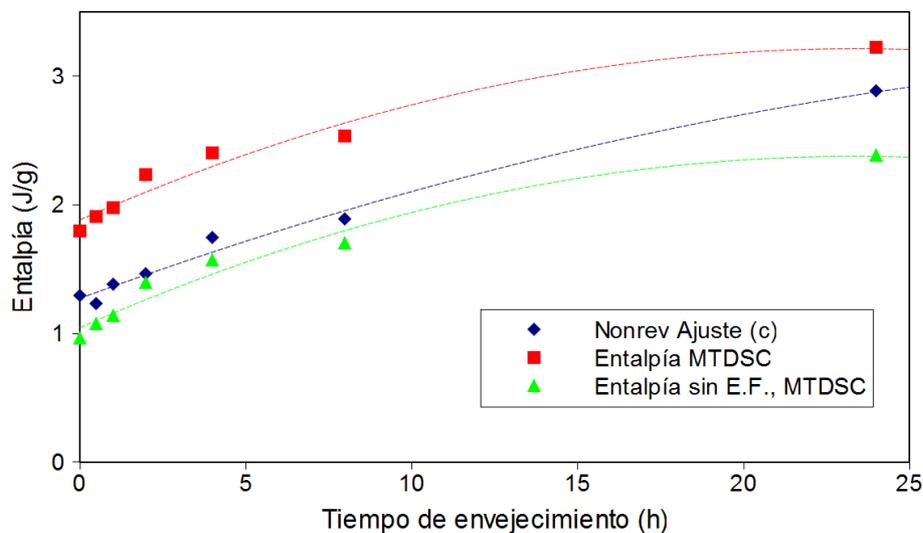


Figura 5.4. Entalpía en función del tiempo de envejecimiento.

La temperatura a la cuál se produce el mínimo en la curva de flujo de calor nonreversing sigue tendencias similares tanto cuando se mide mediante MTDSC como cuando se estima mediante el modelo. Estas tendencias se presentan en la figura 5.5.

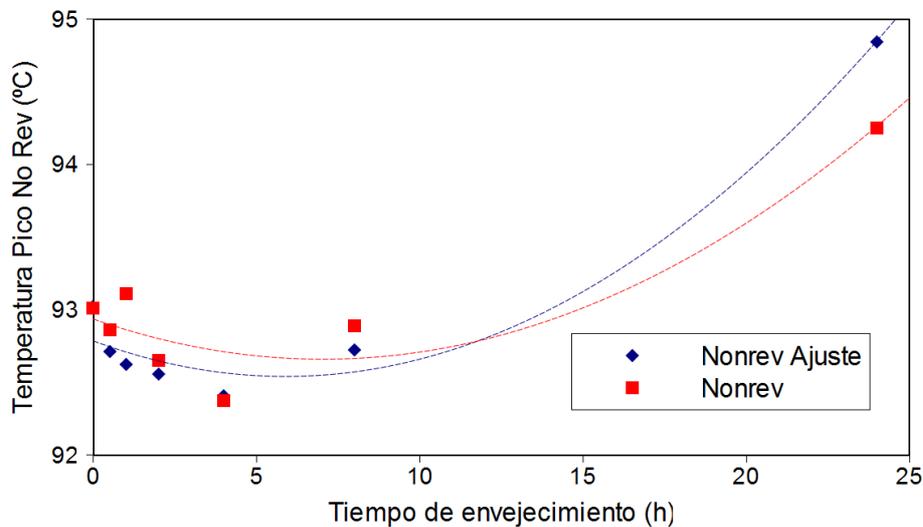


Figura 5.5. Temperatura del mínimo del pico del flujo de calor nonreversing.

Otro parámetro relativo al flujo de calor nonreversing es la altura de pico. Como se observa en la figura 5.6 las tendencias en función del tiempo de envejecimiento son similares en los dos casos, aunque siempre menor la obtenida mediante el ajuste, debido al efecto de la frecuencia.

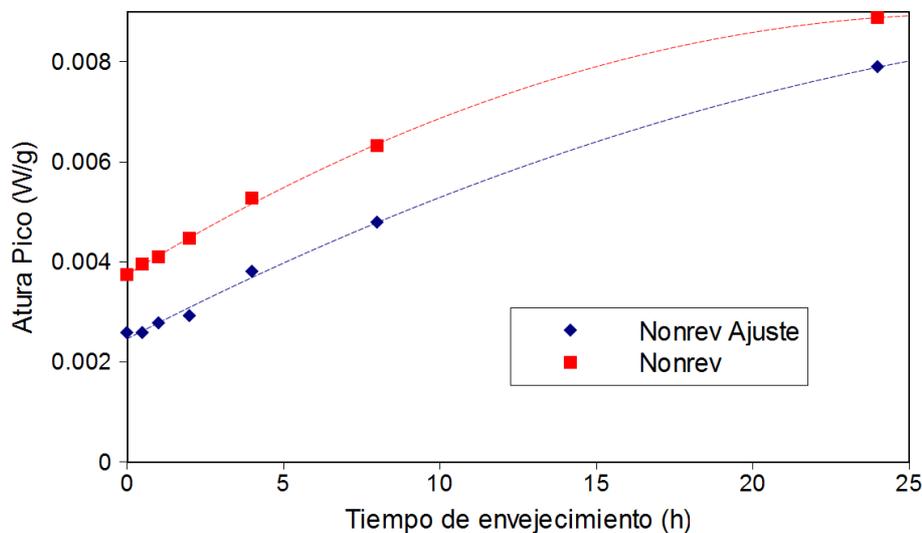


Figura 5.6. Altura del pico de la curva de flujo de calor nonreversing.

5.4.3.2. PS_b

La temperatura de transición vítrea obtenida a partir del ajuste, ya sea calculándola como la temperatura en la que $t = m_3 (T_{gfit})$ o calculándola como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada, es siempre inferior en aproximadamente 2 ó 3 °C respectivamente. Esta diferencia es debida al denominado efecto de la frecuencia. En la figura 5.7 se muestra la variación de la temperatura de transición vítrea obtenida de distintos modos en función del tiempo de envejecimiento.

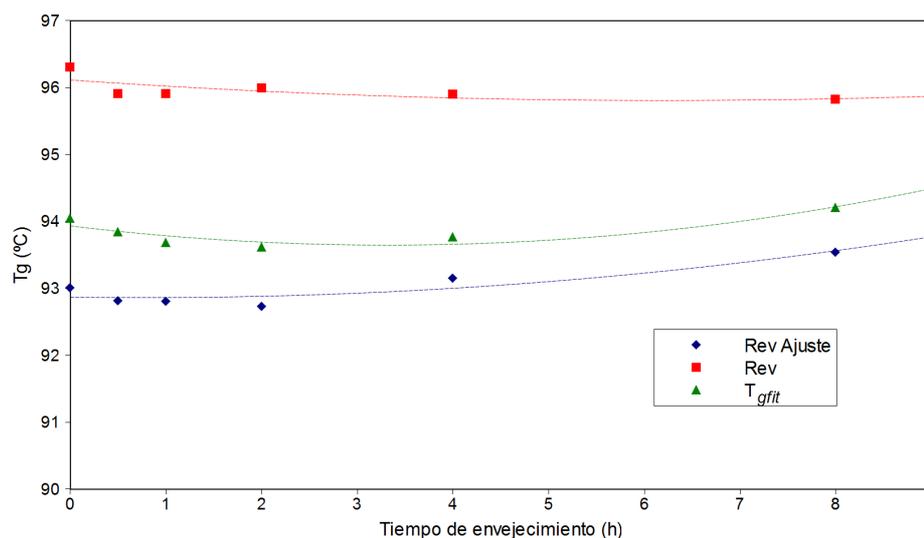


Figura 5.7. Temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , T_{gfit} . En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC.

En la figura 5.8 se muestra la anchura de la transición vítrea en °C. Las tendencias observadas mediante MTDSC y mediante la estimación son muy similares disminuyendo según aumenta el tiempo de envejecimiento.

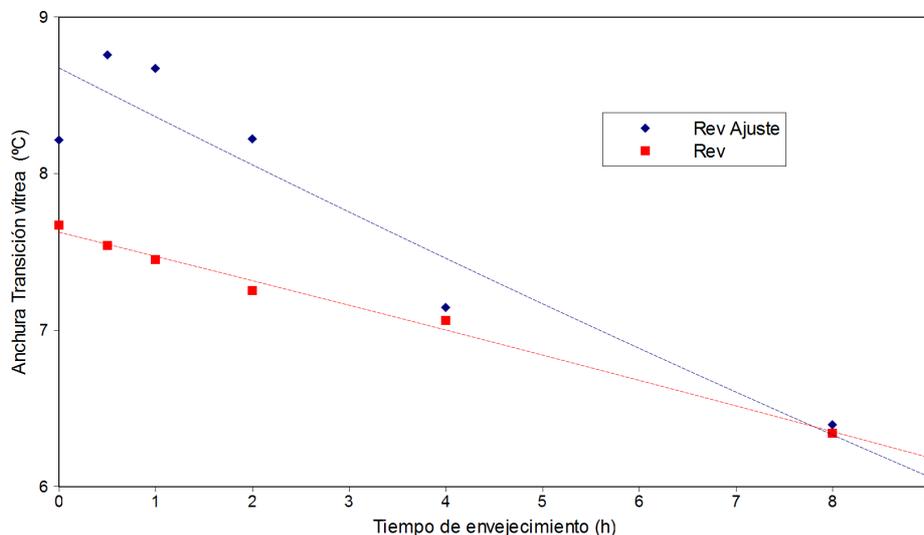


Figura 5.8. Anchura de la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento.

La figura 5.9 muestra el salto en el flujo de calor reversing que se produce en la temperatura de transición vítrea. Las tendencias en función del tiempo de envejecimiento para el salto calculado a partir de la curva MTDSC y el calculado a partir del modelo son muy similares. La diferencia en magnitud es debida a las distintas líneas base y a que estamos calculando el salto en diferentes puntos, es decir, a distintas temperaturas.

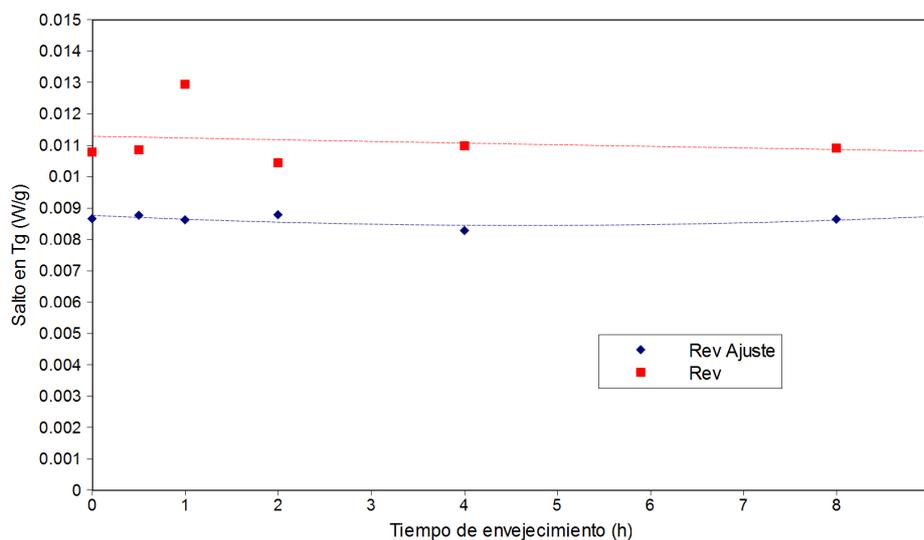


Figura 5.9. ΔHF Rev en la T_g en función del tiempo de envejecimiento.

Las figuras 5.10, 5.11 y 5.12 son relativas al flujo de calor nonreversing. En la figura 5.10 se muestra el valor de entalpía correspondiente a la recuperación entálpica calculada como el área del pico de la curva de flujo de calor nonreversing obtenida mediante MTDSC (en rojo). También se muestra este mismo valor restándole el efecto de la frecuencia, calculado

en enfriamiento con las mismas condiciones de ensayo (en verde), y por último, el área del pico de la curva de flujo de calor nonreversing estimada, que se corresponde con el parámetro c (en azul), haciendo la correspondiente conversión de unidades. El valor calculado a partir del modelo es muy cercano al valor obtenido mediante MTDSC restándole el efecto de la frecuencia. Esto es congruente con que las curvas estimadas obtenidas están libres de dicho efecto.

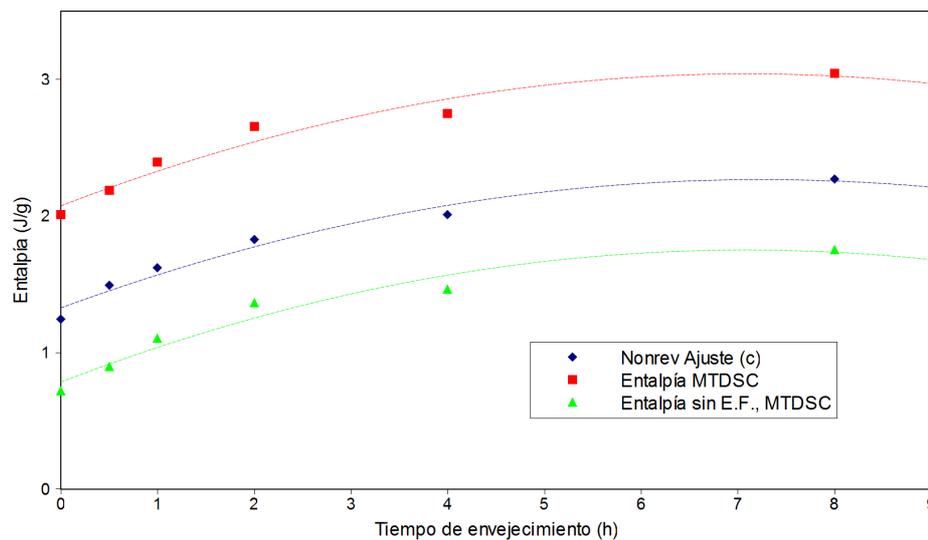


Figura 5.10. Entalpía en función del tiempo de envejecimiento.

La temperatura a la cuál se produce el mínimo en la curva de flujo de calor nonreversing sigue tendencias similares tanto cuando se mide mediante MTDSC como cuando se estima mediante el modelo. En la figura 5.11 se puede apreciar que la variación es más continua en el caso del ajuste.

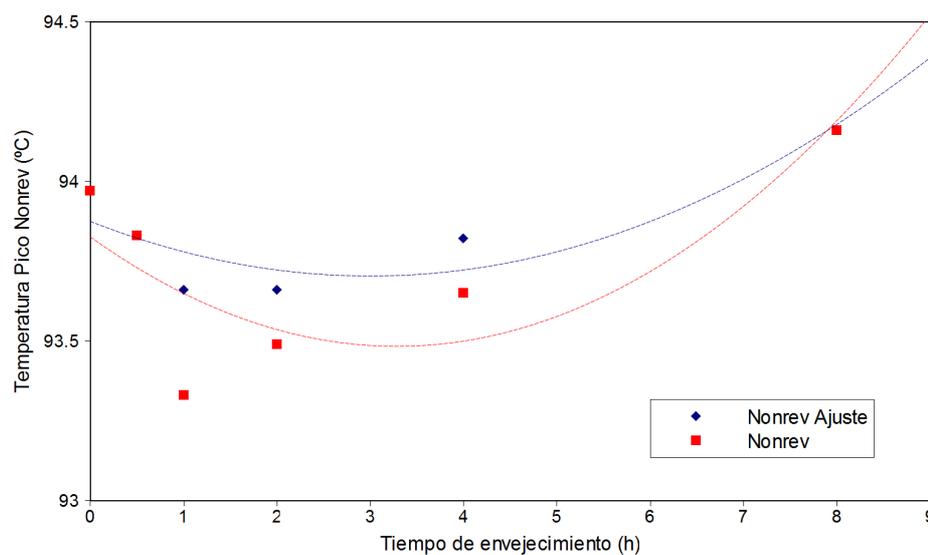


Figura 5.11. Temperatura del mínimo del pico del flujo de calor nonreversing.

Otro parámetro relativo al flujo de calor nonreversing es la altura de pico. Como se observa en la figura 5.12, las tendencias en función del tiempo de envejecimiento son similares en los dos casos, siendo menor la obtenida mediante el ajuste, debido al efecto de la frecuencia.

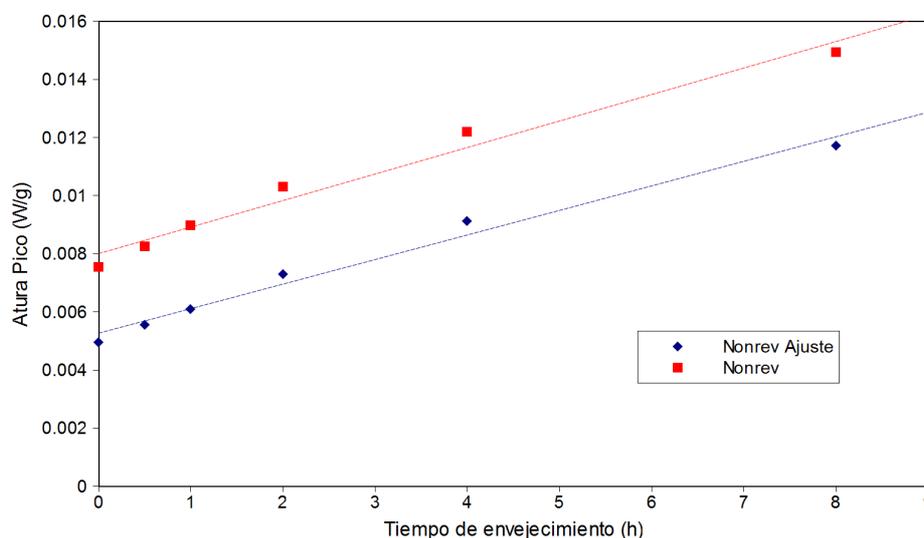


Figura 5.12. Altura del pico de la curva de flujo de calor nonreversing.

5.4.4. Influencia del envejecimiento en los parámetros

En este apartado se analizarán las tendencias que presentan los distintos parámetros de ajuste en función del tiempo de envejecimiento. Se analizará gráficamente la forma en que varían las componentes $y_3(t)$ e $y_4(t)$. La función $y_3(t)$ representa la conversión de la transición vítrea y la función $y_4(t)$ representa la recuperación entálpica. En las figuras 5.13 y 5.14 se muestra la variación de los distintos parámetros de ajuste correspondientes al PS_a y al PS_b. En la figura 5.14 se mantiene la misma escala en los distintos ejes para una mejor comparación.

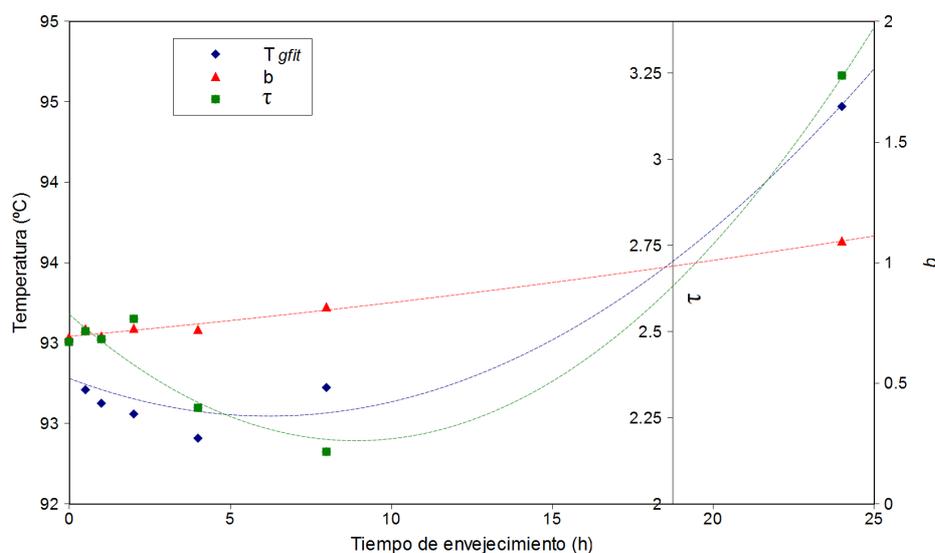


Figura 5.13. Variación de los parámetros de ajuste correspondientes al PS_a.

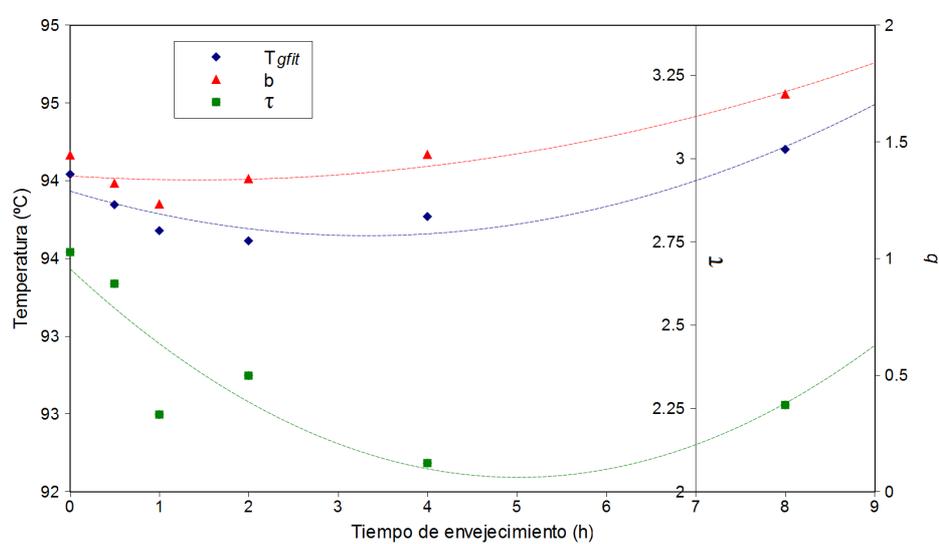


Figura 5.14. Variación de los parámetros de ajuste correspondientes al PS_b.

En ambos casos el parámetro m , punto de inflexión de la función logística, disminuye en un primer momento alcanzando un mínimo para un tiempo de envejecimiento de 4 horas en el caso del PS_a y de 2 horas en el caso del PS_b, para aumentar a continuación superando el valor de m correspondiente a la muestra sin envejecer cuando el envejecimiento es de 24 horas para el PS_a y de 8 horas para el PS_b.

Para el PS_a, el parámetro b , relacionado con la velocidad de cambio, sigue una tendencia alcista en todo momento, mientras que en el PS_b el valor del parámetro b disminuye ligeramente al principio (tiempos de envejecimiento de 0.5 y 1 hora) para después aumentar. Un aumento del parámetro b está relacionado con la disminución de la anchura de la transición vítrea, que realmente ocurre (figuras 5.2 y 5.8).

El parámetro τ disminuye inicialmente hasta alcanzar un mínimo para un tiempo de envejecimiento de 8 horas en el caso del PS_a aumentando a continuación y superando su valor inicial para el siguiente nivel de envejecimiento, 24 horas. Para el PS_b se produce una disminución hasta el nivel de envejecimiento de 4 para aumentar a continuación.

Estas variaciones en los parámetros se traducen en las variaciones mostradas en las figuras 5.15 y 5.16 de las funciones $y_3(t)$ e $y_4(t)$. La función $y_3(t)$ se corresponde con el grado de avance de la transición vítrea. La función $y_4(t)$ se corresponde con el flujo de calor nonreversing, que representa la recuperación entálpica.

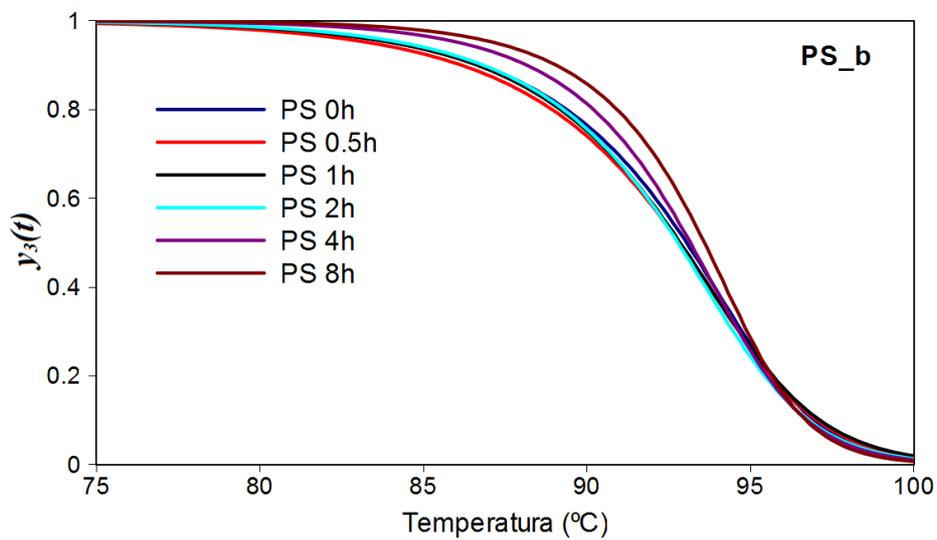
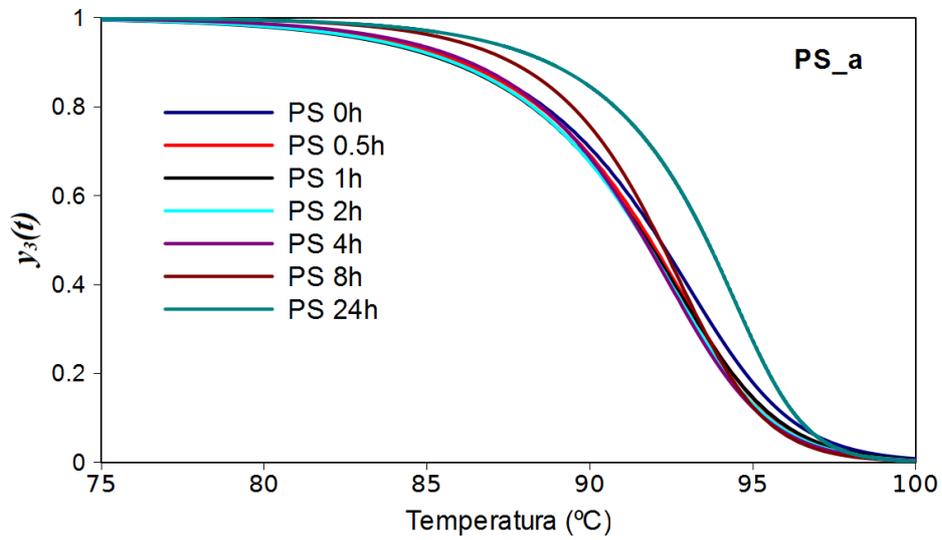


Figura 5.15. Conversión del proceso correspondiente a la transición vítrea.

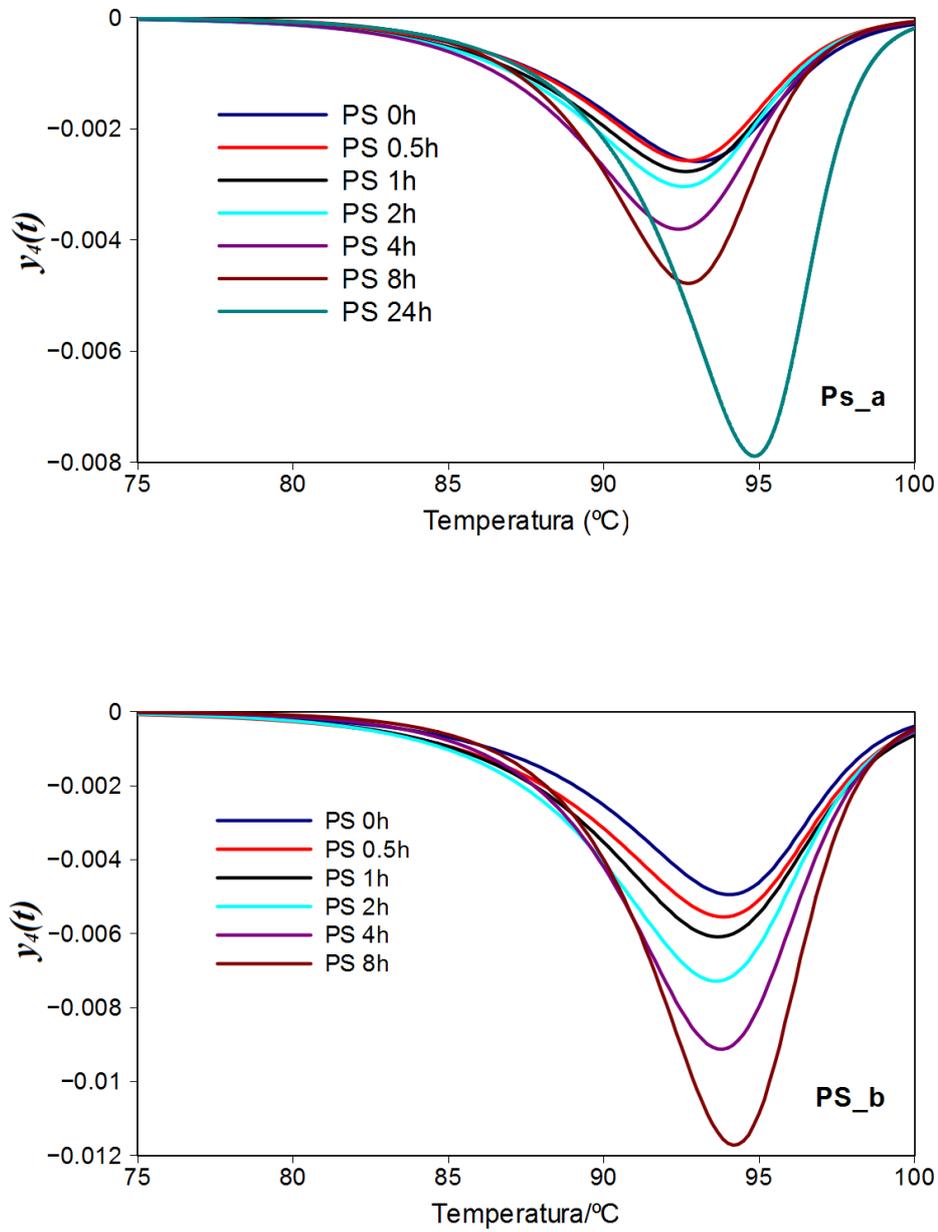


Figura 5.16. Recuperación entálpica para los distintos niveles de envejecimiento ensayados.

5.4.4. Evaluación del efecto de la frecuencia

Si se realiza el ajuste del flujo de calor reversing obtenido en los ensayos MTDSC es posible obtener una estimación del efecto de la frecuencia, restando las funciones $y_3(t)$ obtenidas en el ajuste del flujo de calor total y en el ajuste del flujo de calor reversing. También sería posible obtener la misma estimación ajustando el flujo de calor nonreversing obtenido en los ensayos MTDSC y restando su correspondiente función $y_4(t)$ a la función $y_4(t)$ correspondiente al ajuste realizado sobre el flujo de calor total.

En la figura 5.17 se muestra la función $y_3(t)$ obtenida ajustando el flujo de calor reversing obtenido en un ensayo MTDSC, la función $y_3(t)$ obtenida ajustando la curva de flujo de calor total y la resta de ambas, que representa el efecto de la frecuencia.

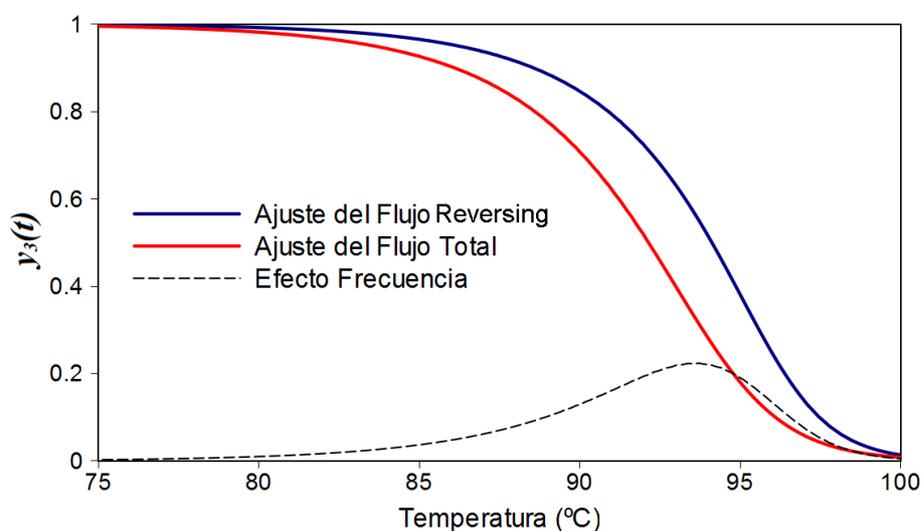


Figura 5.17. Función $y_3(t)$ obtenida ajustando el flujo de calor reversing (línea azul), función $y_3(t)$ obtenida ajustando el flujo de calor total (línea roja) y el efecto de la frecuencia (línea discontinua azul). Se corresponde con una muestra de poliestireno (PS_a) sin envejecer.

Realizando esto último para todos los niveles de envejecimiento y para las dos condiciones de ensayo utilizadas (PS_a y PS_b) se comprobará la influencia de estos dos factores (envejecimiento, condiciones de ensayo) en el efecto de la frecuencia.

En la figura 5.18 se muestra como varía el efecto de la frecuencia en función del tiempo de envejecimiento.

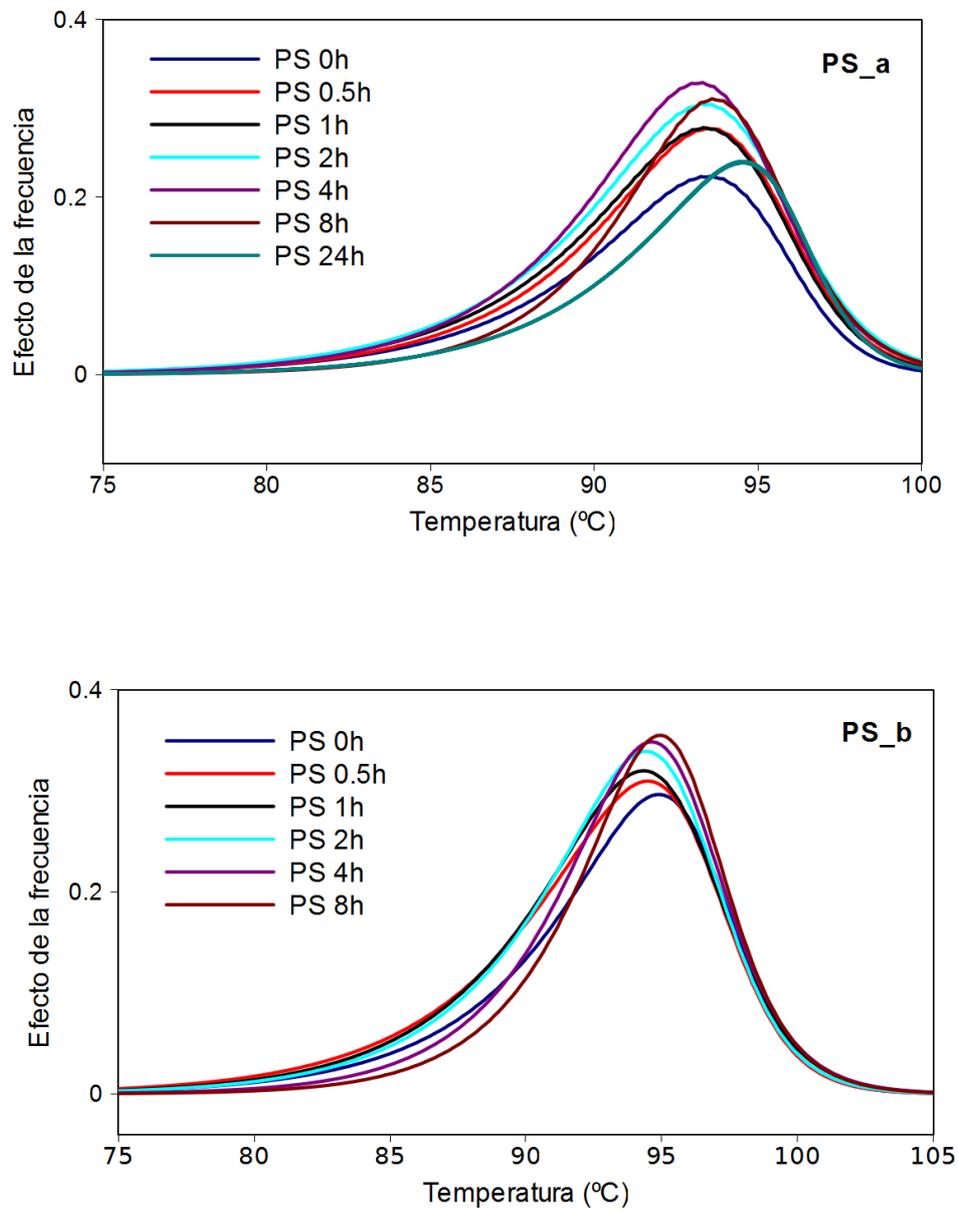


Figura 5.18. Variación del efecto de la frecuencia en función del tiempo de envejecimiento para el PS_a y el PS_b.

En el caso del PS_a se observa como el efecto de la frecuencia aumenta conforme aumentamos el tiempo de envejecimiento hasta 4 horas, disminuye ligeramente para 8 horas de envejecimiento y de forma considerable para 24 horas de envejecimiento. El ensayo correspondiente a 24 horas de envejecimiento se realizó en estufa, no en el propio aparato, esto provoca que el control de temperatura no se el mismo y que la colocación de la capsula en la celda no sea exactamente la misma que en los otros ensayos, por lo que la disminución del efecto de la frecuencia podría ser también atribuible a estas causas. Para el PS_b se observa como el efecto de la frecuencia aumenta siempre con el tiempo de envejecimiento.

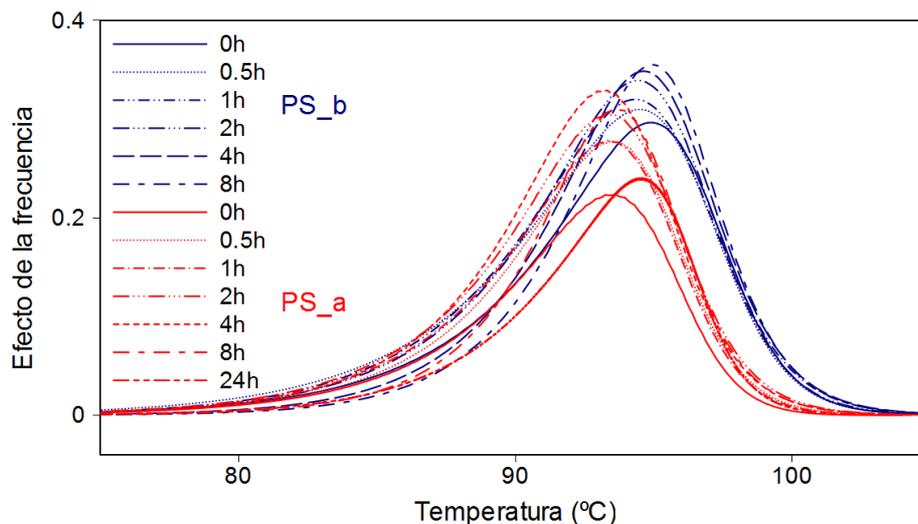


Figura 5.19. Efecto de la frecuencia en función de las condiciones de ensayo.

En la figura 5.19 se observa como influye las condiciones de ensayo en el efecto de la frecuencia, evidentemente, el efecto de la frecuencia es mayor en el caso del PS_b y presenta el máximo a mayores temperaturas, en el cuál el período era de 60 segundos, mientras que en el PS_a era de 100 segundos.

5.5. Conclusiones

La modificación del modelo propuesto para el flujo de calor total en el rango de la transición vítrea, al igual que el modelo en su forma original, reproduce correctamente las curvas obtenidas experimentalmente, proporcionando una buena estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing. A diferencia del modelo inicial, su aplicación al estudio del envejecimiento de un polímero, en este caso poliestireno, permite la obtención de tendencias en función del tiempo de envejecimiento.

Se ha obtenido una estimación del efecto de la frecuencia para cada nivel de envejecimiento estudiado y se aventura la posibilidad de cierta dependencia de dicho efecto con el tiempo de envejecimiento.

Capítulo 6

6. Conclusiones y líneas futuras

6.1. Conclusiones y objetivos alcanzados

El modelo propuesto para el flujo de calor total en el rango de la transición vítrea reproduce correctamente las curvas obtenidas experimentalmente, proporcionando además una buena estimación de las curvas de flujo de calor reversing y nonreversing.

La separación del flujo de calor en reversing y nonreversing concuerda bien con la separación obtenida mediante MTDSC, teniendo en cuenta que las curvas estimadas no se ven afectadas por el “efecto de la frecuencia”, consiguiéndose una temperatura de transición vítrea y de recuperación entálpica libres de ese efecto.

Hasta el momento, el modelo propuesto es el único que permite estimar la temperatura de transición vítrea (no dinámica) en situaciones en las que existe una considerable relajación entálpica, sin necesidad de suprimir previamente la historia térmica de la muestra, lo cual alteraría la T_g .

Puede decirse que el modelo aúna las ventajas y elimina los inconvenientes de dos de las más importantes técnicas de análisis térmico, DSC y MTDSC. Permite las velocidades de ensayo del DSC y consigue, al igual que el MTDSC, una separación en flujo de calor reversing y nonreversing que evita el solapamiento de la transición vítrea y la recuperación entálpica. Además, como ventaja adicional, esta separación no se ve afectada por “efecto de la frecuencia”.

El modelo proporciona además un nuevo enfoque en el estudio del envejecimiento y la transición vítrea mediante el análisis de los distintos parámetros de ajuste. Utilizando una simplificación del modelo y considerando los niveles de envejecimiento estudiados en esta memoria se obtienen ajustes de calidad similar a los obtenidos sin la simplificación y que permiten observar tendencias de los parámetros en función del tiempo de envejecimiento. Esta simplificación supone que las conversiones de los dos procesos implicados, transición vítrea y recuperación entálpica, son iguales.

Además, comparando la separación obtenida mediante MTDSC con la obtenida mediante la aplicación del modelo propuesto se puede aventurar cierta dependencia del denominado “efecto de la frecuencia” con el tiempo de envejecimiento.

6.2. Líneas futuras

En primer lugar la aplicación del modelo a tiempos de envejecimiento más largos y con distintos materiales. A continuación se podrían aplicar distintos modelos ya establecidos para la relajación estructural como por ejemplo: el modelo de Moynihan, Hodge y otros [51,113-117], el modelo desarrollado por Kovacs, Aklonis, Hutchinson y Ramos (KAHR) [34], el modelo de acoplamiento desarrollado por Ngai [118,119] o el modelo de relajación en tiempos cortos (Short-Time Limit) [120].

Otra futura línea de investigación podría centrarse en el estudio de la influencia de la presión en el envejecimiento, aplicando el modelo propuesto para determinar la recuperación entálpica correspondiente a cada nivel de envejecimiento. Estudiando las posibles interacciones de la presión y la temperatura sobre la recuperación entálpica y los parámetros de ajuste, búsqueda de superficies (tiempo, temperatura y presión) que proporcionen un mismo envejecimiento, es decir una recuperación entálpica idéntica.

Otra línea de investigación podría centrarse en la aplicación del modelo en otras

situaciones en la que también se solapan varios procesos en los que uno de ellos esté relacionado con un salto en la capacidad calorífica (flujo de calor reversing) y otro se corresponda con un fenómeno endotérmico o exotérmico. Esto podría aplicarse, por ejemplo en cristalizaciones en las que la capacidad calorífica sea distinta antes y después.

Una última línea de investigación podría centrarse en el estudio de las distintas simplificaciones o suavizados que se realicen en la deconvolución MTDSC para ver como influye esto la comparación de la separación que proporciona el MTDSC con la separación obtenida mediante el modelo propuesto. Uno de los objetivos de esta línea de investigación sería la de determinar si la dependencia del “efecto de la frecuencia” con el tiempo de envejecimiento es real.

Referencias

- [1] ASTM E1142-07 Standard Terminology Relating to Thermophysical Properties, vol 14.02. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [2] ASTM D83-84(2008)e1: Standard Specification for Red Lead Pigment, vol 06.03. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [3] ASTM D4092-07 Standard Terminology: Plastics: Dynamic Mechanical Properties, vol 08.02. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [4] ASTM E375-75(1986) Definitions of Terms Relating to Resinography (Withdrawn 1992), ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [5] ASTM F412-09 Standard Terminology Relating to Plastics Piping Systems, vol 08.04. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [6] Anwand D, Müller FW, Strehmel B, Schiller K. Determination of the molecular mobility and the free volume of thin polymeric films with fluorescence probes. *Makromol. Chem.* 1991;192:1981-1991.
- [7] Parker K, Schneider RT, Siegel RW, Ozisik R, Cabanelas JC, Serrano B, Antonelli C, Baselga J. Molecular probe technique for determining local thermal transitions: The glass transition at Silica/PMMA nanocomposites interfaces. *Polymer.* 2010; 51:4891-4898.
- [8] Seyler RJ. Opening Discussion. In: Seyler RJ, editor. Assignment of the glass transition, ASTM STP 1249. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994; 13-16
- [9] Ehrenfest P, Phase Changes in the Ordinary and Extended Sense Classified According to the Corresponding Singularities of the Thermodynamic Potential. *Proc Acad Sci, Amsterdam* 1933; 36:153-157.
- [10] Kovacs AJ. Transition vitreuse dans les polymeres amorphes etude phenomenologique. *Fortschrift Hochpolym.-Forsch* 1963; 3:394-507.
- [11] McKinney JE, Goldstein M. Pressure Volume Temperature Relations for Liquid and Glassy Poly(vinyl Acetate). *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 1974; 78A:331-353.
- [12] Colucci DM, McKenna GB, Filliben JJ, Lee A, Curtiss DB, Bowman KB, Russell JD. Isochoric and isobaric glass formation: Similarities and differences. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1997; 35:1561-1573.
- [13] Web of International Centre for Theoretical sciences. <http://icts.res.in/uploads/document/1267692297Greg-McKenna-Jan16-Lecture1.pdf>
[01/06/2010]
- [14] Tool AQ. Viscosity and the Extraordinary Heat Effects in Glass. *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 1946; 37:73-90.
- [15] Montserrat S. Enthalpy relaxation of an epoxy-anhydride resin by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2000; 38: 2272-2284.
- [16] Claudy P, Jabrane S, Lettoffé JM. Annealing of a glycerol glass: Enthalpy, fictive temperature and glass transition temperature change with annealing

parameters. *Thermochim. Acta* 1997; 293:1-11.

[17] Montserrat S, Cortes P, Calventus Y, Hutchinson JM. The use of DSC to characterize structural relaxation in thermosetting polymers. *J. Therm. Anal.* 1997;49:79-85

[18] Petrie SEB. The effect of excess thermodynamic properties versus structure formation on the physical properties of glassy polymers. *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* 1976; 12:225-247.

[19] Tant MR, Wilkes GL. Physical aging studies of semicrystalline poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 1981;26:2813-2825.

[20] Aref-Azar A, Biddlestone F, Hay JN, Haward RN. The effect of physical ageing on the properties of poly(ethylene terephthalate). *Polymer.* 1983; 24:1245-1251.

[21] Golden JH, Hammant BL, Hazell EA. The effect of thermal pretreatment on the strength of polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967; 11:1571-1579.

[22] Legrand DG. Crazing, yielding, and fracture of polymers. I. Ductile brittle transition in polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.* 1969;13:2129-2147.

[23] Flick JR, Petrie SEB. Excess thermodynamic properties and relaxation effects of glassy polymers: Bisphenol: A polycarbonate," *Proc. Second Symp. Macromolecules.* 1978; 10:145-163.

[24] Brennan AB, Feller F. Physical aging behavior of a poly(arylene etherimide). *J. Rheol.* 1995; 39:453-470.

[25] Yang ACM, Wang RC, Lin JH. Ductile-brittle transition induced by aging in poly(phenylene oxide) thin films. *Polymer.* 1996; 37:5751-5754.

[26] Ophir ZH, Emerson JA, Wilkes GL. Sub-Tg annealing studies of rubber-modified and unmodified epoxy systems. *J. Appl. Phys.* 1978; 49:5032-5039.

[27] G'Sell C, McKenna GB. Influence of physical ageing on the yield response of model DGEBA/poly(propylene oxide) epoxy glasses. *Polymer.* 1992; 33:2103-2113.

[28] Arnold JC. The influence of physical aging on the creep rupture behavior of polystyrene. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1993; 31:1451-1458.

[29] Gusler GM, McKenna GB. The craze initiation response of a polystyrene and a styrene-acrylonitrile copolymer during physical aging. *Polym. Eng. Sci.* 1997; 37:1442-1448.

[30] Hutchinson JM, Smith S, Horne B, Gourlay GM. Physical Aging of Polycarbonate: Enthalpy Relaxation, Creep Response, and Yielding Behavior. *Macromolecules.* 1999; 32: 5046-5061.

[31] Liu W, Shen J, Lu F, Xu M. Effect of physical aging on fracture behavior of polyphenylquinoxaline films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 78:1275-1279.

[32] Simon SL, McKenna GB. The Effects of Structural Recovery and Thermal Lag in Modulated DSC Measurements. *Proceedings of the North American Thermal Analysis Society, (NATAS) 25th Annual Conference.* 1997; 358-365.

[33] Simon SL, McKenna GB. The Effectes o Structural Recovery and Thermal Lag in MDSC. *Thermochim. Acta.* 1997; 307;1-10.

- [34] Kovacs AJ, Aklonis JJ, Hutchinson JM, Ramos AR. Isobaric Volume and Enthalpy Recovery of Glasses. II. A Transparent Multiparameter Theory. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1979;17:1097-1162.
- [35] Tool AQ. Relation Between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in Its Annealing Range. *J. Am. Ceram. Soc.* 1946; 29:240-253.
- [36] Narayanaswamy OS. A Model of Structural Relaxation in Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 1971; 54:491-498.
- [37] Moynihan CT, Macedo PB, Montrose CJ, Gupta PK, DeBolt MA, Dill JF, Dom BE, Drake PW, Esteal AJ, Elterman PB, Moeller RP, Sasabe H, Wilder JA. Structural Relaxation in Vitreous Materials. *Ann. NY. Acad. Sci.* 1976; 279:15-35.
- [38] Schultheisz CR, McKenna GB. Volume Recovery, Physical Aging and the Tau-Effective Paradox in Glassy Polycarbonate Following Temperature Jumps. Proceedings of the North American Thermal Analysis Society, (NATAS) 25th Annual Conference. 1997; 366-373.
- [39] Tribone JJ, O'Reilly JM, Greener J. Analysis of Enthalpy Relaxation in Poly(methyl Methacrylate) Effects of Tacticity, Deuteration, and Thermal History. *Macromolecules.* 1986; 19:1732-1739.
- [40] McKenna GB, Angell CA, Rendell RW, Moynihan CT, Kovacs AJ, Hutchinson JM, Oguni M, Oreilly J, Struik L, Hodge IM, Bauwens JC, Oleynick E., Rekhson S, Williams G, Matsuoka S. The Phenomenology and Models of The Kinetics of Volume and Enthalpy in The Glass-transition Range. *J. Non-cryst. Solids.* 1991; 131:528-536.
- [41] Hutchinson JM. Physical Aging of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* 1995; 20:703-760.
- [42] Perez J, Cavaille JY, Diaz Calleja R, Gomez Ribelles JL, Montleon Pradas M, Ribes Greus A. Physical ageing of amorphous polymers. Theoretical analysis and experiments on poly(methyl methacrylate). *Mukromol. Chem.* 1991; 192:2141-2161.
- [43] Hutchinson JM, Ruddy M. Thermal cycling of glasses. II. Experimental evaluation of the structure (or nonlinearity) parameter x . *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 1988; 26:2341-2366.
- [44] Petrie SEB. Thermal behavior of annealed organic glasses *J. Polymer Sci. Pt. A2.* 1972; 10:1255-1272.
- [45] ASTM E473-09 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology, vol 14.02. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [46] Reading M. Modulated differential scanning calorimetry - a new way forward in materials characterization. *Trends Polym. Sci.* 1993; 1:248-53
- [47] Gill PS, Sauerbrunn SR, Reading M. Modulated differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal.* 1993; 40:931-939.
- [48] Menczel JD, Judovits L, Prime RB, Bair HE, Reading M, Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC). In: Menczel JD, Prime RB, editors. *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications.* San Jose CA: John Wiley & Sons, 2009; 168–180.
- [49] Gracia-Fernández CA, Gómez-Barreiro S, López-Beceiro J, Tarrío-Saavedra J, Naya S, Artiaga R. Comparative study of the dynamic glass transition temperature by DMA and

TMDSC. *Polym. Test.* 2010; 29:1002-1006.

[50] Wunderlich B. The Nature of the Glass Transition and Its Determination by Thermal Analysis. In: Seyler RJ, editor. *Assignment of the glass transition*, ASTM STP 1249. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994; 17-32.

[51] Hodge IM, Berens AR. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 5. Mathematical modeling of nonthermal preaging perturbations. *Macromolecules.* 1985; 18:1980-1984.

[52] McKenna GB. *Comprehensive Polymer Science*. Vol. 2, Polymer Properties, Booth C, Price C, editors. Pergamon, Oxford, 1989.

[53] Wunderlich B. The basis of thermal analysis. In: Turi EA, editor. *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd. de. San Diego: Academic Press, 1997; 278.

[54] Boller A, Schick C, Wunderlich B. Modulated differential scanning calorimetry in the glass transition region. *Thermochim. Acta* 1995; 266: 97-111

[55] Menczel JD, Judovits L, Prime RB, Bair HE, Reading M, Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC). In: Menczel JD, Prime RB, editors. *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. San Jose CA: John Wiley & Sons, 2009; 58-115.

[56] Saffell JR. Analysis of DSC thermal Curves for assigning a characteristic Glass Transition Temperature, Dependent on Either the Type or Thermal History of the Polymer. In: Seyler RJ, editor. *Assignment of the glass transition*, ASTM STP 1249. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994; 137-150.

[57] Richardson MJ, Savill NG. Enthalpy relaxation in amorphous polymers. *Polymer.* 1977; 18:413-14.

[58] Hutchinson JM, Montserrat S. A theoretical model of temperature-modulated differential scanning calorimetry in the glass transition region. *Thermochim. Acta.* 1997; 305:257-265.

[59] Reading M, Luyt R. MTDSC at the glass transition quantitative use of the phase lag correction: the effects of long annealing times. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1998; 54:535-544.

[60] Merzlyakov M, Schick C. Complex heat capacity measurements by TMDSC Part 1. Influence of non-linear thermal response. *Thermochim. Acta.* 1999; 330:55-64.

[61] McKenna GB, Simon SL. The glass transition: its measurement and underlying physics. In: Cheng SZD, editor. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 3: Applications to Polymers and Plastics. Elsevier Science BV, 2002; 49-110.

[62] Royall PG, Craig DQM, Doherty C. Characterisation of the glass transition of an amorphous drug using modulated DSC. *Pharm Res.* 1998; 15:1117-1121.

[63] Craig DQM, Barsnes M, Royall PG, Kett VL. An evaluation of the use of modulated temperature DSC as a means of assessing the relaxation behavior of amorphous lactose. *Pharm Res.* 2000; 17:696-700.

[64] Jiang Z, Imrie CT, Hutchinson JM. Temperature modulated differential scanning calorimetry. Part I: Effects of heat transfer on the phase angle in dynamic ADSC in the glass transition region. *Thermochim Acta.* 1998; 315:1-9.

- [65] Flynn JH. Analysis of DSC results by integration. *Thermochim. Acta.* 1974; 8:69–81.
- [66] Chartoff RP, Sircar AK. Thermal analysis of polymers. In: Seidel A, editor. *Characterization and Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2008; 805–881.
- [67] Thomas LC. An introduction to the techniques of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated DSC. In: Artiaga R, editor. *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Material Characterization*, Universidade da Coruña: A Coruña, 2005; 9–25.
- [68] Wunderlich B. Thermal analysis of macromolecules. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007; 89:321–356.
- [69] Sokolov AP, Novikov VN, Ding Y. Why many polymers are so fragile. *J. Phys. Condens. Matter.* 2007; 19:205116–205124.
- [70] Wunderlich B. Glass transition as a key to identifying solid phases. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 105:49–59.
- [71] Sauerbrunn SR, Crowe BS, Reading M. Modulated differential scanning calorimetry. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1993; 68:269–271.
- [72] Hutchinson JM. Characterising the glass transition and relaxation kinetics by conventional and temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* 1998; 324:165–174.
- [73] Hutchinson JM. Studying the glass transition by DSC and TMDSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003; 72:619–629.
- [74] Griffiths MD, Maisey LJ. On the reproducibility of T_g measurements on polystyrene using DSC. *Polymer* 1976; 17:869–874.
- [75] Roe RJ. Glass transition. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Kroschwitz JI, editors. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 7. Wiley: New York, 1987; 531–544.
- [76] Bair HE. Glass Transition Measurements by DSC. In: Seyler RJ, editor. *Assignment of the glass transition*, ASTM STP 1249. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994; 50–74.
- [77] Moynihan CT. Phenomenology of the structural relaxation process and the glass transition. In: Seyler RJ, editor. *Assignment of the glass transition*, ASTM STP 1249. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1994; 32–49.
- [78] Hutchinson JM, Montserrat S. The application of modulated differential scanning calorimetry to the glass transition of polymers. I. A single-parameter theoretical model and its predictions. *Thermochim. Acta* 1996; 286:263–296.
- [79] Artiaga R, López-Beceiro J, Tarrío-Saavedra J, Gracia-Fernández CA, Naya S, Mier JL. Estimating the reversing and non-reversing heat flow from standard DSC curves in the glass transition region. *J. Chemometr.* Accepted: July 2010. DOI: 10.1002/cem.1347.
- [80] Lacey AA, Nikolopoulos C, Reading MJ. A mathematical model for modulated differential scanning calorimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1997; 50:279–333.
- [81] Boller A, Wunderlich B, Jin Y. Heat capacity measurement by modulated DSC at constant temperature. *J. Therm. Anal.* 1994; 42:307–330.

- [82] Pyda M, Wunderlich B. Analysis of Lissajous figures from TMDSC of melting and crystallization of polymers and small molecules. Proceedings of the North American Thermal Analysis Society, (NATAS) 26th Annual Conference. 1998; 287–292.
- [83] Ishikiriya K, Okazaki I, Wunderlich B, Boller A. Melting by temperature-modulated calorimetry. *Thermochim. Acta.* 1998; 324:77–85.
- [84] Cao J, Long Y, Shanks RA. Experimental investigation into the heat capacity measurement using an modulated DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1997; 50:365–373.
- [85] MacDonald I, Clarke S, Pillar R, Ginic-Markovic M, Matison J. Greater insight into the MTDSC technique involving fundamental sinusoidal heat flow equations. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005; 80:781–786.
- [86] Prime RB. Thermosets. In: Turi EA, editor. *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd. de. San Diego: Academic Press, 1997; 1380–1744.
- [87] Reading M, Jones KJ, Wilson R. Modulated differential scanning calorimetry. *Netsu Sokutie* 1995; 22:83–84.
- [88] Wunderlich B, Hu W. Temperature-modulation with standard DSC. Proceedings of the North American Thermal Analysis Society, (NATAS) 29th Annual Conference. 2001; 594–599.
- [89] Hu W, Wunderlich B. Data analysis without Fourier transformation for sawtooth-type temperature-modulated DSC. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001; 66:677–697.
- [90] Lacey AA, Price DM, Reading M. Theory and practice of modulated temperature differential scanning calorimetry. In: Reading M, Hourston DJ, editors. *Modulated temperature Differential Scanning Calorimetry. Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*. Springer: Dordrecht, 2006; 23–38.
- [91] Menczel JD, Judovits L, Prime RB, Bair HE, Reading M, Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC). In: Menczel JD, Prime RB, editors. *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. San Jose CA: John Wiley & Sons, 2009; 80.
- [92] Danley RL. New modulated DSC measurement technique. *Thermochim. Acta.* 2003; 402:91–98.
- [93] Cao R, Naya S, Artiaga R, García A, Varela A. Logistic approach to polymer degradation in dynamic TGA. *Polym. Degrad. Stab.* 2004; 85:667–674.
- [94] Artiaga R, Naya S, Cao R, Barbadillo F, Fuentes A. Application of mixture models to the study of polymer degradation by TGA. In: Albertov LB, editor. *Polymer Degradation and Stability. Research Developments*, Nova Science Publishers: New York, 2007; 91–105.
- [95] Naya S, Cao R, de Ullibarri I, Artiaga R, Barbadillo F, Garcia A. Logistic mixture model versus Arrhenius for kinetic study of material degradation by dynamic thermogravimetric analysis. *J. Chemometr.* 2006; 20:158–163.
- [96] Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.* 2010; 43: 1126–1128
- [97] Nelder JA, Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.* 1965; 7:308–313.
- [98] Bonnans J, Frederic J, Gilbert C, Lemar´echal C, Sagastizábal CA, Numerical

Optimization; Theoretical and Practical Aspects, second ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.

[99] Cao R, Naya S. Nonlinear regression checking via local polynomial smoothing with applications to thermogravimetric analysis. *J. Chemometr.* 2009; 23:275–282.

[100] Six K, Verreck G, Peeters J, Augustijns P, Kinget R, Van den Mooter G. Characterization of glassy itraconazole: a comparative study of its molecular mobility below T_g with that of structural analogues using MTDSC. *Int. J. Pharm.* 2001; 213:163–173.

[101] Wunderlich B. The application of MTDSC to polymer melting. In: Reading M, Hourston DJ, editors. *Modulated temperature Differential Scanning Calorimetry. Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation.* Springer: Dordrecht, 2006; 217–320.

[102] Menczel JD, Judovits L, Prime RB, Bair HE, Reading M, Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC). In: Menczel JD, Prime RB, editors. *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications.* San Jose CA: John Wiley & Sons, 2009; 180–183.

[103] Hourston DJ, Song M, Hammiche A, Pollock HM, Reading M. Modulated differential scanning calorimetry: 2. Studies of physical ageing in polystyrene. *Polymer* 1996; 37:243–247.

[104] Viviene LH, Duncan QMC, Liam CF. The effects of experimental parameters and calibration on MTDSC data, *Int. J. Pharm.* 1999; 192:21-32.

[105] Domínguez Domínguez J. Optimización estadística de procesos multirespuesta. <http://smm.org.mx/publicaciones/carta/2010/julio/pdf/smm-carta-inf-2010-julio.pdf>
Accessed online:04/04/2011.

[106] Shapiro SS, Wilk MB. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika.* 1965; 52:591–611.

[107] Lilliefors, H. On the Kolmogorov–Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *J. Am. Stat. Assoc.* 1967; 62:399–402.

[108] Ljung GM, Box GEP. On a Measure of a Lack of Fit in Time Series Models. *Biometrika* 1978; 65:297–303.

[109] Rizt C, Streibig JC. Nonlinear Regression With R. In: Gentleman R, Hornik K, Parmigiani G, editors. *Use R!* Springer Science+Business Media, LCC, 233 Spring Street, New York, 2008; 55-69.

[110] R Development Core Team (2008) R: A Language and Environment for Statistical Computing. *R Foundation for Statistical Computing.* <http://www.R-project.org>.

[111] Naya S. Nuevas aplicaciones de la estimación paramétrica y no paramétrica de curvas al análisis térmico. Tesis doctoral. Universidade da Coruña, 2003.

[112] StatPoint Technologies, Inc. (2009) Statgraphics. <http://www.statgraphics.com>

[113] Rekhson SM, Bulaeva AV, Mazurin OV. Change in linear dimensions and viscosity of window glass during stabilization. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 1971; 7:714-715.

- [114] DeBolt MA, Eastal AJ, Macedo RB, Moynihan CT. Analysis of Structural Relaxation in Glass Using Rate Heating Data. *J. Am. Ceram. Soc.* 1976; 59:16-21.
- [115] Berens AR, Hodge IM. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 1. Experimental study on poly(vinyl chloride). *Macromolecules.* 1982; 15:756-761.
- [116] Hodge IM, Berens AR. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 2. Mathematical modeling. *Macromolecules.* 1982; 15:762-770.
- [117] Hodge IM, Huvard GS. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 3. Experimental and modeling studies of polystyrene. *Macromolecules.* 1983; 16:371-375.
- [118] Ngai KL, *Comments on Solid State Physics.* 1979; 9:127-139.
- [119] Ngai KL, *Comments on Solid State Physics.* 1980; 9:141-155.
- [120] Peyron M, Pierens GK, Lucas AJ, Hall LD, Stewart RC. The modified stretched-exponential model for characterization of NMR relaxation in porous media. *J Mag Res Ser A.* 1996; 118:214-220.

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Los dos caminos de enfriamiento por los cuales un conjunto de átomos puede condensar en el estado sólido..... | 4 |
| Figura 1.2. Representación esquemática de las repuestas termodinámicas más relevantes para transiciones de primer orden, de segundo orden (según Ehrenfest) y para la transición vítrea. Esquema basado en la referencia [7]..... | 7 |
| Figura 1.3. Gráfica Volumen vs. Temperatura mostrando el efecto del tiempo de isoterma en la transición vítrea. Esquema basado en la referencia [8]..... | 8 |
| Figura 1.4. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado líquido. Esquema basado en la referencia [9]..... | 9 |
| Figura 1.5. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado vítreo. Esquema basado en la referencia [9]..... | 9 |
| Figura 1.6. Volumen en función de la temperatura a distintas presiones, todos los cambios de presión son efectuados en estado vítreo. Esquema basado en la referencia [9]..... | 10 |
| Figura 1.7. Dependencia de la transición vítrea con la presión para diferentes historias de formación del vidrio. a) formación variable isobárica; b) historia de formación cte a $P=0$ bar; c) historia de formación cte a $P=800$ bar. Esquema basado en la referencia [9]..... | 11 |
| Figura 1.8: Formación isobárica del vidrio (PC) a las presiones indicadas. Esquema basado en la referencia [10]..... | 11 |
| Figura 1.9: Formación a volumen constante del vidrio (PC) a los volúmenes mostrados. Esquema basado en la referencia [10]..... | 12 |
| Figura 1.10. Volumen o entalpía vs temperatura para la formación de vidrios..... | 12 |
| Figura 1.11. Isotermas intrínsecas para el poliacetato de vinilo desde $T_0=40^\circ\text{C}$ a las temperaturas indicadas en la figura. Esquema basado en la referencia [8]..... | 13 |
| Figura 1.12. Gráfico entalpía-temperatura para la determinación de la temperatura ficticia. | 14 |
| Figura 1.13. Resultado de un ensayo dilatométrico isoterma en expansión y contracción con poli(acetato de vinilo). Esquema basado en la referencia [32]..... | 15 |
| Figura 1.14. Evolución isoterma a 30°C para el poli(acetato de vinilo) mostrando el efecto memoria. (1) Enfriamiento rápido de 40 a 30°C ; (2) $T_a=10^\circ\text{C}$, $t_a=160$ h.; (3) $T_a=15^\circ\text{C}$, $t_a=140$ h.; (4) $T_a=25^\circ\text{C}$, $t_a=90$ h. Esquema basado en la referencia [8]..... | 16 |
| Figura 1.15. Log τ_{eff} en función de la distancia al equilibrio δ para saltos de temperatura negativos ($\delta > 0$) y para saltos de temperatura positivos ($\delta < 0$) para muestras de poli(acetato de vinilo). La temperatura de equilibrio inicial está indicada sobre cada una de las curvas y la temperatura final se muestra próxima a su correspondiente familia de curvas. Esquema basado en la referencia [8]. | 17 |
| Figura 1.16. Esquema de la variación de entalpía, H (a) y de la capacidad calorífica, C_p (b) frente a la temperatura. El estado A es alcanzado mediante enfriamiento a una velocidad constante desde el equilibrio a T_0 ; el estado B es alcanzado al mantener la misma muestra a T_a durante un tiempo t_a . La figura inferior muestra la curvas típicas DSC correspondientes a ambos estados. La línea de puntos de la figura superior representa la curva de equilibrio entalpía-temperatura, y H_∞ es valor de la entalpía en el equilibrio a T_a | 19 |
| Figura 1.17. Curvas DSC en calentamiento para distintos tiempos de envejecimiento..... | 20 |

| | |
|--|----|
| Figura 1.18. Temperatura modulada y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico..... | 22 |
| Figura 1.19. Flujo de calor y velocidad de calentamiento en función del tiempo en un ensayo MTDSC típico..... | 23 |
| Figura 1.20. Flujo de calor total, reversing y nonreversing correspondientes a un ensayo MTDSC con poli(tereftalato de etilenglicol) (PET)..... | 24 |
| Figura 1.21. Esquema de la celda del MDSC Q2000 de TA Instruments..... | 25 |
| Figura 1.22. Esquema eléctrico equivalente al funcionamiento de la celda del MDSC Q2000..... | 26 |
| Figura 1.23. Entalpía y capacidad calorífica en función de la temperatura..... | 27 |
| Figura 1.24. Entalpía vs. Temperatura. Parámetros característicos..... | 28 |
| | |
| Figura 2.1. Representación esquemática del modelo..... | 38 |
| Figura 2.2. Curvas de Lissajous para una muestra de PS con 72 h de envejecimiento. Las condiciones de ensayo fueron: rampa de calentamiento entre 40 y 145 °C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, $A=\pm 0.75$ °C y periodo = 40 s..... | 40 |
| Figura 2.3. Gráficas de los flujos de calor totales y sus correspondientes ajustes para el PC (a) y el PS (b)..... | 41 |
| Figura 2.4. Flujo de calor reversing y su correspondiente ajuste para PC (a) y PS (b)..... | 42 |
| Figura 2.5. Flujo de calor nonreversing y su correspondiente ajuste para PC (a) y PS (b)..... | 43 |
| Figura 2.6. Curva de flujo de calor nonreversing obtenida en un ensayo con PS en enfriamiento a 2°C/min, $A=\pm 0.75$ °C y 40 s de periodo..... | 43 |
| | |
| Figura 3.1. Las cuatro operaciones básicas para el método simplex. Esquema basado en la referencia [103]..... | 54 |
| Figura 3.2. Ajuste de las curvas de flujo de calor total obtenidas en ensayos MTDSC con PS para 0 y 1 hora de envejecimiento..... | 57 |
| Figura 3.3. Errores resultantes del ajuste correspondiente a la muestra de PS sin envejecer..... | 59 |
| Figura 3.4. Residuos frente a los valores ajustados para 0 y 1 hora con reducción del número de puntos..... | 60 |
| Figura 3.5. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS sin envejecimiento..... | 62 |
| Figura 3.6. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número los puntos y con todos los puntos en el caso del PS con 1 hora de envejecimiento..... | 63 |
| Figura 3.7. Ajuste de las curvas de flujo de calor total obtenidas en ensayos DSC con PS para 0 y 10 min. de envejecimiento..... | 64 |
| Figura 3.8. Errores resultantes del ajuste correspondiente a la muestra de PS envejecida 10 minutos..... | 66 |
| Figura 3.9. (a) Programa de temperatura experimental y el programado. (b) Desviaciones (errores) entre el programa de temperatura programado y el experimental..... | 67 |
| Figura 3.10. Valor absoluto de los residuos frente a los valores ajustados, después de la reducción del número de puntos..... | 68 |
| Figura 3.11. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS sin envejecimiento..... | 70 |
| Figura 3.12. Separación proporcionada por el modelo realizando el ajuste reduciendo el número de puntos y con todos los puntos en el caso del PS con 10 minutos de | |

| | |
|--|-----|
| envejecimiento..... | 71 |
| Figura 4.1. Programa de temperatura de los ensayos..... | 90 |
| Figura 4.2. Curvas de flujo de calor total obtenidas en los ensayos MTDSC sobre una muestra de PS con distintos tiempos de envejecimiento..... | 90 |
| Figura 4.3. Temperatura de transición vítrea obtenida en los ensayos modulados y la obtenida a partir de los ajustes. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , Tgfit. En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC..... | 93 |
| Figura 4.4. Anchura de la transición vítrea obtenida en los ensayos modulados y la obtenida a partir de los ajustes..... | 94 |
| Figura 4.5. Salto en el flujo de calor en la temperatura de transición vítrea calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing..... | 94 |
| Figura 4.6. Entalpía correspondiente a la relajación entálpica calculada mediante el ajuste y mediante MTDSC con y sin efecto de la frecuencia..... | 95 |
| Figura 4.7. Temperatura a la cual se produce el mínimo de la curva de flujo de calor nonreversing mediante el ajuste y mediante la separación MTDSC..... | 95 |
| Figura 4.8. Altura del pico que se produce en el flujo de calor nonreversing mediante el ajuste y mediante la separación MTDSC..... | 96 |
| Figura 4.9. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 0 h. de envejecimiento..... | 97 |
| Figura 4.10. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 0.5 h. de envejecimiento..... | 98 |
| Figura 4.11. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 1 h. de envejecimiento..... | 99 |
| Figura 4.12. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 2 h. de envejecimiento..... | 100 |
| Figura 4.13. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 4 h. de envejecimiento..... | 101 |
| Figura 4.14. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 8 h. de envejecimiento..... | 102 |
| Figura 4.15. Flujo de calor total y su respectivo ajuste (a), las señales obtenidas por MTDSC y estimadas del flujo de calor reversing (b) y nonreversing (c) para PS con 24 h. de envejecimiento..... | 103 |
| Figura 4.16. Variación del parámetro de ajuste m_3 (en temperatura, Tgfit) en función del tiempo de envejecimiento..... | 104 |
| Figura 4.17. Variación del parámetro de ajuste b_3 en función del tiempo de envejecimiento..... | 105 |
| Figura 4.18. Variación del parámetro de ajuste τ_3 en función del tiempo de envejecimiento..... | 105 |
| Figura 4.19. Variación del parámetro de ajuste m_4 (en temperatura) en función del tiempo | |

| | |
|---|-----|
| de envejecimiento..... | 106 |
| Figura 4.20. Variación del parámetro de ajuste b_4 en función del tiempo de envejecimiento. | 106 |
| Figura 4.21. Variación del parámetro de ajuste τ_3 en función del tiempo de envejecimiento. | 107 |
| Figura 4.22. Representación de la componente $y_3(t)$ en función del tiempo de envejecimiento..... | 107 |
| Figura 4.23. Representación de la componente $y_4(t)$ en función del tiempo de envejecimiento..... | 108 |
| | |
| Figura 5.1. Temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , T_{gfit} . En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC..... | 117 |
| Figura 5.2. Anchura de la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento. | 118 |
| Figura 5.3. ΔHF Rev en la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento..... | 118 |
| Figura 5.4. Entalpía en función del tiempo de envejecimiento..... | 119 |
| Figura 5.5. Temperatura del mínimo del pico del flujo de calor nonreversing..... | 119 |
| Figura 5.6. Altura del pico de la curva de flujo de calor nonreversing..... | 120 |
| Figura 5.7. Temperatura de transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento. En azul, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing estimada. En verde, igualándola con la temperatura correspondiente al tiempo m_3 , T_{gfit} . En rojo, calculada como el punto de inflexión de la curva de flujo de calor reversing obtenida mediante MTDSC. | 120 |
| Figura 5.8. Anchura de la transición vítrea en función del tiempo de envejecimiento..... | 121 |
| Figura 5.9. ΔHF Rev en la T_g en función del tiempo de envejecimiento..... | 121 |
| Figura 5.10. Entalpía en función del tiempo de envejecimiento..... | 122 |
| Figura 5.11. Temperatura del mínimo del pico del flujo de calor nonreversing..... | 122 |
| Figura 5.12. Altura del pico de la curva de flujo de calor nonreversing..... | 123 |
| Figura 5.13. Variación de los parámetros de ajuste correspondientes al PS_a. | 123 |
| Figura 5.14. Variación de los parámetros de ajuste correspondientes al PS_b..... | 124 |
| Figura 5.15. Conversión del proceso correspondiente a la transición vítrea..... | 125 |
| Figura 5.16. Recuperación entálpica para los distintos niveles de envejecimiento ensayados..... | 126 |
| Figura 5.17. Función $y_3(t)$ obtenida ajustando el flujo de calor reversing (línea azul), función $y_3(t)$ obtenida ajustando el flujo de calor total (línea roja) y el efecto de la frecuencia (línea discontinua azul). Se corresponde con una muestra de poliestireno (PS_a) sin envejecer..... | 127 |
| Figura 5.18. Variación del efecto de la frecuencia en función del tiempo de envejecimiento para el PS_a y el PS_b..... | 128 |
| Figura 5.19. Efecto de la frecuencia en función de las condiciones de ensayo..... | 129 |

Índice de tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 2.1. Condiciones de envejecimiento para las distintas muestras..... | 36 |
| Tabla 2.2. Rangos de temperatura y velocidad de calentamiento media utilizados en cada ensayo..... | 36 |
| Tabla 2.3. Valores de los parámetros térmicos obtenidos mediante MTDSC..... | 45 |
| Tabla 2.4. Parámetros térmicos, ASE y coeficiente de determinación (R^2) relativos al ajuste del modelo propuesto..... | 45 |
| Tabla 2.5. Parámetros de ajuste del modelo para las funciones $y_3(t)$ e $y_4(t)$ | 46 |
| | |
| Tabla 3.1. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos MTDSC y error cuadrático medio (ASE) del ajuste..... | 57 |
| Tabla 3.2. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad..... | 58 |
| Tabla 3.3. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad..... | 59 |
| Tabla 3.4. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos MTDSC y ASE del ajuste después de reducir el número de puntos..... | 61 |
| Tabla 3.5. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos DSC y error cuadrático medio (ASE) del ajuste..... | 65 |
| Tabla 3.6. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad..... | 65 |
| Tabla 3.7. Diagnóstico del modelo: bondad de ajuste, independencia y normalidad..... | 67 |
| Tabla 3.8. Parámetros de ajuste para las curvas de flujo de calor total obtenidas a partir de ensayos DSC y ASE del ajuste después de reducir el número de puntos..... | 69 |
| Tabla 3.9. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos modulados sin y con reducción de puntos para PS sin envejecer..... | 76 |
| Tabla 3.10. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos modulados sin y con reducción de puntos para PS con 1 hora de envejecimiento..... | 79 |
| Tabla 3.11. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos no modulados sin y con reducción de puntos para PS sin envejecer..... | 81 |
| Tabla 3.12. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de ensayos no modulados sin y con reducción de puntos para PS con 10 minutos de envejecimiento..... | 83 |
| Tabla 3.13. P-valores obtenidos en los contrastes de hipótesis realizados..... | 85 |
| | |
| Tabla 4.1. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC..... | 91 |
| Tabla 4.2. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC..... | 91 |
| Tabla 4.3. Parámetros de ajuste para el PS con las siguientes condiciones de ensayo: 1°C de amplitud, 100 segundos de periodo y 1°C/min. Se muestra también la temperatura correspondiente a los parámetros m_3 y m_4 | 92 |
| Tabla 4.4. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante la separación proporcionada por el modelo propuesto..... | 92 |
| Tabla 4.5. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante la separación proporcionada por el modelo propuesto..... | 93 |
| | |
| Tabla 5.1. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a..... | 112 |
| Tabla 5.2. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a..... | 113 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 5.3. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b..... | 113 |
| Tabla 5.4. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante MTDSC con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b..... | 114 |
| Tabla 5.5. Parámetros de ajuste para el PS_a. Se muestra también la temperatura correspondiente al parámetro m..... | 114 |
| Tabla 5.5. Parámetros de ajuste para el PS_b. Se muestra también la temperatura correspondiente al parámetro m..... | 115 |
| Tabla 5.6. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a..... | 115 |
| Tabla 5.7. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante el modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_a..... | 116 |
| Tabla 5.8. Parámetros relativos al flujo de calor reversing obtenido mediante modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b..... | 116 |
| Tabla 5.9. Parámetros relativos al flujo de calor nonreversing obtenido mediante el modelo propuesto con las condiciones de ensayo correspondientes al PS_b..... | 116 |

