



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

***“ESTUDIO INTEGRAL DE LAS RELAJACIONES TÉRMICAS DEL
ALCOHOL POLIVÍNILICO (PVA)”***

TESIS

*QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA*

PRESENTA:

KARLA GUADALUPE PORTILLA ZEA

ASESOR DE TESIS

DR. JAVIER LARA ROMERO

CO-ASESOR DE TESIS

DRA. J. BETZABE GONZÁLEZ CAMPOS

MORELIA, MICH., SEPTIEMBRE DE 2011

INDICE

Lista de Figuras	<i>i</i>
Lista de Tablas	<i>v</i>
Resumen	<i>vii</i>
Abstract	<i>ix</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	6
1.2 Objetivo.....	7
1.2.1 Objetivos Particulares	7
1.3 Hipótesis	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Estructura, propiedades y usos del PVA.....	10
2.1.1 Propiedades de PVA	11
2.1.2 Usos específicos del PVA	11
2.2 Temperatura de transición vítrea T_g	16
2.2.1 Transición vítrea y fusión	18
2.3 Técnicas para determinar la T_g	20
2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	21
2.3.1.1 Determinación de la T_g	24
2.3.1.2 Aplicaciones comunes de DSC.....	24
2.3.2 Espectroscopía Dieléctrica (DS).....	25

2.3.2.1 Comportamiento de la materia bajo la acción de un campo eléctrico.....	26
2.3.2.2 Relajación Debye.....	29
2.3.2.3 Relajación Cole-Cole	30
2.3.2.4 Relajación Davidson-Cole.....	32
2.3.2.5 Relajación Havriliak-Negami.....	33
2.3.3 Relaciones Dieléctricas en Polímeros	34
2.3.3.1 La Relajación α	37
2.3.3.2 La Relajación β	39
2.3.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	40
2.3.4.1 Módulo de Almacenamiento E' y Módulo de Pérdida E'' .	41
2.3.4.2 Parámetros viscoelásticos	43
2.3.4.3 Aplicaciones del DMA	45
2.4 Dinámica molecular en mezclas basadas en PVA.....	47
2.4.1 Estudios por Espectroscopía Dieléctrica (DS).....	48
2.4.1.1 Reportes de comportamientos lineales o tipo Arrhenius en PVA y sus mezclas	48
2.4.1.2 Reportes de comportamientos no-lineales o tipo Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) en PVA y sus mezclas	54
2.4.2 Estudios de PVA y sus mezclas por Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	57
2.4.3 Estudios de PVA y sus mezclas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	61
2.5 Técnicas complementarias para el análisis de PVA	68
2.5.1 Uso del Análisis Termogravimétrico (TGA) para la caracterización del polímero	68

2.5.1.1 Obtención de curvas termogravimétricas.....	69
2.5.2 Uso de Difracción de Rayos X (XRD) para la caracterización del polímero	70
2.5.2.1 Ley de Bragg	72
2.5.2.2 Aplicaciones de XRD	73
3. METODOLOGÍA	75
3.1 Preparación de películas de PVA	75
3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	76
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	76
3.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	76
3.5 Espectroscopía Dieléctrica (DS)	76
3.5.1 Módulo Dieléctrico.....	77
3.6 Difracción de Rayos X (XRD)	78
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	79
4.1 Contenido de humedad.....	79
4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	80
4.3 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	84
4.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	88
4.5 Análisis de las Relajaciones Dieléctricas (DS).....	95
4.5.1 Análisis de la conductividad (σ).....	95
4.5.2 Análisis del componente imaginario de la impedancia Z''	103
4.5.3 Análisis del tiempo de relajación (τ)	105
4.5.3.1 Módulo Dieléctrico M^*	105

4.5.4 Análisis de componente imaginario M''	109
4.6 Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)	111
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	113
5.1 Conclusiones	113
5.2 Recomendaciones	115
REFERENCIAS	116

Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
1	<i>Síntesis del alcohol polivinílico (PVA)</i>	10
2	<i>Usos y aplicaciones comerciales actuales del PVA</i>	12
3	<i>Características de los estados intermedios de la T_g</i>	17
4	<i>Representación esquemática de la T_g y la fusión</i>	19
5	<i>Esquema de un aparato de DSC</i>	23
6	<i>Termograma típico de un polímero semicristalino</i>	23
7	<i>Rango de frecuencias en la DS</i>	27
8	<i>Diagrama de Argand o Cole-Cole</i>	30
9	<i>Función de distribución $F(s)$ asociada con la relajación Cole-Cole</i>	31
10	<i>Permitividad compleja asociada a la expresión de Cole-Cole</i>	31
11	<i>Permitividad compleja asociada a la expresión de Davidson-Cole</i>	32
12	<i>Gráfica de Argand para la expresión de Havriliak-Negami</i>	33
13	<i>Movimientos moleculares que pueden encontrarse en los sistemas poliméricos</i>	35
14	<i>Curvas características de una relajación dieléctrica en los procesos dieléctricos</i>	36
15	<i>Relajación α obtenida por Espectroscopía Dieléctrica y Mecánica para el polisiloxano</i>	39
16	<i>Respuesta de un material cuando es sometido a un ensayo DMA</i>	41
17	<i>Parámetros viscoelásticos que definen a la T_g en un análisis DMA</i>	44

18	Módulo de almacenamiento E' y pérdida E'' a distintas frecuencias	45
19	Gráfica de τ vs. T para PVA puro y PVA-COFe ₂ O ₄ reportada por Cendoya et al.	49
20	Curvas de pérdida dieléctrica a 20°C para PVA puro y PVA-COFe ₂ O ₄ reportadas por Cendoya et al.	50
21	Gráfica de τ vs. $1000/T$ para PVA puro y sus compositos basados en sales de Pb reportada por Migahed et al.	51
22	Relación de ε' vs. T para PVA-GdCl ₃ reportada por Hanafy	52
23	Relación de σ y $1000/T$ para PVA puro y PVA-Gd a 100kHz	53
24	Gráfica de Temperatura vs. Log conductividad para películas de PVA y PVA-NaI	54
25	Relación de la frecuencia de máxima pérdida vs. $1000/T$ para PVDF-PVA reportada por Linares et al.	55
26	Gráfica de σ vs. $1000/T$ para PVA-NH ₄ SCN reportada por Agrawal et al.	56
27	Relación de \log vs. $1000/T$ para PVA-PMMA-LiBF ₄ reportada por Rajendran et al.	57
28	Curvas de $\tan \delta$ de películas de gelatina-PVA reportadas por Mendieta-Taboada et al.	58
29	Relación de E'' vs. T para PVA-gelatina reportada por Sarti et al.	59
30	Dependencia de la Temperatura con E' y E'' para Alg-PVA reportada por Miura	60
31	Termogramas obtenidos por DSC para PVA-MC reportados por Park et al.	62
32	Termograma de DSC para PVA-MoO ₃ reportado por Lagashetty et al.	63
33	Termograma de DSC de PVA-NH ₄ SCN reportado por Agrawal et al.	64

34	<i>Termograma DSC en películas de PVA con un depósito de Cu^{+2} reportado por Raju et al.</i>	65
35	<i>Termograma del análisis DSC reportado por Zhao et al. para PVA esterificado con ácido maléico (MA)</i>	66
36	<i>Termograma DSC reportado por Perfetti et al.</i>	67
37	<i>Termobalanza utilizada en un dispositivo para TGA</i>	69
38	<i>Curvas termogravimétricas obtenidas en un análisis TGA para el selenito de magnesio $\text{Mn}_3(\text{SeO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$</i>	70
39	<i>Representación esquemática de la Ley de Bragg</i>	73
40	<i>Películas de PVA obtenidas por el método de evaporación de solvente</i>	75
41	<i>Películas de PVA con depósito de oro para su estudio por DS</i>	77
42	<i>Determinación del contenido de humedad de una muestra de PVA sin tratamiento térmico</i>	79
43	<i>Tratamiento térmico de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H) para 80°C</i>	80
44	<i>Análisis TGA sobre una muestra húmeda de PVA I</i>	82
45	<i>Termograma DSC obtenido para PVA I</i>	86
46	<i>Comparación de PVA I y PVA II, ambos tratados térmicamente a 120°C</i>	87
47	<i>$\tan \delta$ vs. Temperatura para PVA I</i>	91
48	<i>Gráfica de $\tan \delta$ vs. Temperatura para PVA I y PVA II</i>	94
49	<i>Cálculo de la conductividad σ_{dc} y resistencia R_{dc} a través del espectro dieléctrico del PVA</i>	95
50	<i>Gráfica de $\log \sigma_{dc}$ vs. $1000/T$ para PVA II</i>	97

51	<i>Gráfica de $\log \sigma_{dc}$ vs. $1000/T$ para PVA II húmedo tratado térmicamente a 80°C</i>	98
52	<i>Gráficas de $\log \sigma_{dc}$ vs. $1000/T$ para PVA</i>	99
53	<i>Gráficas de $\log \sigma_{dc}$ vs. $1000/T$ para PVA II húmedo y tratado térmicamente a 120°C</i>	102
54	<i>Z'' vs. Frecuencia para PVA II húmedo y PVA II seco</i>	104
55	<i>Gráfica de $\log \tau$ vs. $1000/T$ para PVA húmedo y tratado térmicamente a 120°C</i>	108
56	<i>Variación de M'' con la Temperatura en PVA II</i>	110
57	<i>Patrón de difracción obtenido por XRD a distintas temperaturas para la determinación de la fracción cristalina y amorfa del PVA</i>	112
58	<i>Aumento de la cristalinidad en PVA seco</i>	112

Lista de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1	<i>Resumen de los valores de T_g para el PVA reportados en la literatura</i>	14
2	<i>Aplicaciones comunes de DSC</i>	25
3	<i>Principales aplicaciones de DMA</i>	46
4	<i>Parámetros de la ecuación VFT reportado por Linares et al.</i>	55
5	<i>Aplicaciones de TGA</i>	68
6	<i>Aplicaciones comunes de XRD</i>	74
7	<i>Condiciones de humedad obtenidas por TGA</i>	83
8	<i>Parámetros de la ecuación VFT, T_g (100 s) para la relajación primaria α en películas de PVA</i>	107

DEDICATORIA

DEDICO ESTA TESIS ESPECIALMENTE A.....

DIOS

Por darme siempre la fortaleza para estudiar y por haber permitido que terminara mis estudios y porque siempre estuvo presente en los momentos difíciles a lo largo de mi vida.

MIS PADRES

Rosa María Zea y Manuel Portilla por su gran esfuerzo y todo el sacrificio que han hecho para que mi hermana y yo pudiéramos estudiar una carrera.

MI FAMILIA

A mi hermana Rosa María Portilla, a mi abuelita María Medina, a mis tíos y a todos mis primos, porque a pesar de que no estamos juntos les agradezco todo su apoyo moral y económico.

MIS MEJORES AMIGOS

Katy Becerra, Ever Estrada, Erica Colín, Ma. Elena Aguilar, Eladio Nambo e Iván Vilchez por ser mis mejores amigos y por ayudarme siempre que les fue posible.

MIS ASESORES DE TESIS

Al Dr. Javier Lara y a la Dra. Betzabe González por tener la confianza en mí para la realización de este trabajo y por apoyarme moral y económicamente.

A MIS MAESTROS

Por todo lo bueno que aprendí a lo largo de los 5 años de la carrera muy especialmente a la Dra. Eréndira Núñez por todo su apoyo, sus consejos y sobre todo por haberme brindado su amistad.

ESTUDIO INTEGRAL DE LAS RELAJACIONES TÉRMICAS DEL ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA)

Resumen

En los últimos años el alcohol polivinílico PVA ha sido objeto de múltiples investigaciones con el fin obtener un mejor entendimiento acerca de sus propiedades, como el estudio de su dinámica molecular y su relación con la temperatura de transición vítrea T_g . La dinámica molecular del PVA ha sido estudiada por diversas técnicas tales como Espectroscopía Dieléctrica (DS), Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Sin embargo en un gran número de estudios reportados, éstos se han hecho a temperaturas menores de 160°C asignando diversos valores para su T_g que van desde 35°C hasta 190°C, sin tomar en cuenta el efecto del contenido de humedad o el cambio en la fracción cristalina del polímero a causa del calentamiento. Es por estas propiedades que existe una controversia acerca de los procesos de relajación existentes en el PVA donde se han asignado tanto comportamientos lineales asociados a relajaciones secundarias o como comportamientos no-lineales tipo *Vogel-Fulcher-Tammann* (VFT) asociados a la transición vítrea. Por ello si no se tiene un adecuado control de la humedad y no se hace un análisis del cambio en la fracción amorfa, se puede originar un cambio significativo en la detección de la T_g ocasionando un manejo no óptimo para alguna aplicación dada.

El presente trabajo propone realizar un estudio sobre la naturaleza real de los procesos de relajación en el PVA, además de poder evidenciar la influencia del contenido de humedad y su efecto sobre la determinación de la temperatura de transición vítrea T_g llevando a cabo un control de la humedad por medio de diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H) sobre películas delgadas de PVA obtenidas por el método de evaporación de solvente. Este estudio se llevó a cabo por medio del Análisis por Espectroscopía Dieléctrica (DS) y Análisis Dinámico Mecánico (DMA) en un rango de temperatura de 20-300°C. El análisis dieléctrico y mecánico ha sido complementado por técnicas adicionales que incluyen la Difracción

de Rayos X (XRD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA).

INTEGRAL STUDY OF THE THERMAL RELAXATION OF POLYVINYL ALCOHOL (PVA)

Abstract

In recent years polyvinyl alcohol (PVA) has been subject of multiple researches with the purpose of getting a better understanding on its properties, such as the study of its molecular dynamics and its relation with the glass transition temperature (T_g). The molecular dynamics of PVA has been studied by several techniques such as Dielectric Spectroscopy (DS), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). However all reported studies have been made in temperature intervals lower than 160 °C by assigning different values for T_g of PVA ranging from 35 °C to 190 °C, and in many cases has been mistaken the evaporation of moisture in PVA for the same T_g of PVA. Many of these studies have been made no taking into account the effect of contained moisture or the change in the polymer crystalline fraction because of heating. It is for these reasons that exists a great controversy about the nature of the existent relaxation processes in the PVA which have been assigned both linear behavior associated with secondary relaxations as no-linear behavior such Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) associated with glass transition. For that, if there is not an adequate control of moisture and it is not realized an analysis of change in the polymer amorphous fraction, a mistaken detection of the T_g value can be originated causing a non-optimal management for any given application.

In this work has been made a detailed analysis about real nature of the relaxation processes that taking place in PVA, in addition it produced evidence of the influence of moisture content and its effect to determine the glass transition temperature T_g carrying out a moisture control through different cycles of Heating-Cooling-Heating (H-C-H) on thin films of PVA that were obtained by the evaporation solvent method. This study has been carried out by means of Dielectric Spectroscopy Analysis (DS) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in a temperature range of 20°C - 300°C. Dielectric and mechanical analysis has been complemented by additional techniques

that including X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

1. INTRODUCCIÓN

La investigación desarrollada en los últimos años dentro del campo de materiales poliméricos ha producido importantes avances en el área de ingeniería de polímeros, y su caracterización integral ha sido muy importante desde el punto de vista de la optimización de sus propiedades para tener mayor ventaja durante su procesamiento y/o aplicaciones. En el caso de muchas moléculas y polímeros, como es el caso del alcohol polivinílico (PVA), la temperatura de transición vítrea T_g es una herramienta ampliamente utilizada para modificar diferentes propiedades [1]. Esta temperatura de transición indica el cambio en un material polimérico desde un comportamiento duro o quebradizo hacia uno blando y flexible, y es utilizada principalmente para determinar o aumentar la solubilidad en este tipo de moléculas empleadas en una amplia gama de aplicaciones.

Durante muchos años, el alcohol polivinílico (PVA) ha sido ampliamente investigado por una gran cantidad de técnicas con la finalidad de obtener un mejor entendimiento de sus propiedades físicas y químicas. Debido a su facilidad de formar películas delgadas, excelentes propiedades mecánicas y resistencia química, biocompatibilidad, no-toxicidad, flexibilidad y que permite ser entrecruzado sin la presencia de un agente químico, el PVA ha sido muy utilizado en una amplia gama de aplicaciones en las que se incluyen la industria de alimentos, la industria textil, la industria farmacéutica y biomédica. En esta última es donde ha sido combinado con una gran variedad de polímeros, compuestos inorgánicos y biopolímeros utilizados comúnmente como excipiente para la liberación de fármacos, como adhesivo, como formador de películas y como matriz [2]. Un ejemplo de ello son los hidrogeles de PVA obtenidos a través de varios ciclos de congelamiento/descongelamiento [3]. Ya que el PVA es un polímero hidrofílico y muy estable durante largos periodos de tiempo bajo diferentes condiciones de temperatura y pH, es posible la obtención de hidrogeles por entrecruzamiento físico o químico con otros polímeros [4-9]. Este entrecruzamiento puede realizarse por medio de ciclos de congelamiento/descongelamiento, obteniendo de una manera sencilla hidrogeles con

propiedades adecuadas para su aplicación en el área médica. Las características del PVA, tales como su concentración, temperatura y el número de ciclos de congelamiento/descongelamiento determinan las propiedades del hidrogel obtenido **[3]**.

El PVA y sus copolímeros han sido usados como vehículos en medicamentos de liberación controlada. A pesar de su alto contenido de agua, los hidrogeles de PVA son útiles tanto para la liberación de fármacos hidrofílicos como hidrofóbicos. También se ha utilizado para la liberación de polipéptidos, de teofilina y recientemente en microesferas cargadas con sulfato de bario y metilotalamato como marcadores de embolización vascular **[2]**. El PVA contiene diferentes residuos de grupos acetato, lo cual explica su viscosidad, esta propiedad puede justificar su incorporación a preparaciones oftálmicas para prolongar el tiempo de contacto de la superficie ocular con diversos medicamentos **[2]**. Adicionalmente, al ser un polímero hidrosoluble es útil en trastornos oculares que presentan flujo lagrimal siendo éste un ejemplo más de sus posibles aplicaciones biomédicas.

En la actualidad, la investigación en la industria farmacéutica se ha enfocado en la manipulación de moléculas, provocando un enorme costo en la búsqueda de nuevos polímeros biocompatibles **[1]**. El máximo beneficio farmacéutico desde la existencia de este tipo de moléculas, se ha alcanzado por las modificaciones fisicoquímicas en moléculas ya existentes aplicando nuevas tecnologías **[5]**. En el caso de ciertas moléculas y polímeros, la temperatura de transición vítrea T_g es una herramienta que puede ser usada para modificar estas propiedades ya que en este punto, el polímero experimenta un cambio drástico en sus propiedades físicas al pasar de un estado duro y quebradizo hacia uno estado blando y flexible. En este contexto, la T_g puede ser además una medida de compatibilidad o miscibilidad en mezclas de polímeros y es característica para cada polímero. Las propiedades fisicoquímicas de un material polimérico tales como la disolución, biocompatibilidad, procesamiento y calidad pueden también relacionarse con la T_g . Esta transición es utilizada principalmente

para aumentar la solubilidad en este tipo de moléculas utilizadas en la biomedicina [5].

Algunos autores, han realizado una gran variedad de estudios con la finalidad de obtener un mejor entendimiento de los procesos de relajación del PVA, en especial la determinación de la T_g , ya que ésta temperatura está relacionada con el movimiento cooperativo de segmentos a través de la relajación primaria alfa α no lineal tipo *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* caracterizada a través de técnicas en las que se incluyen la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis por Espectroscopía Dieléctrica (DS) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) [10, 11-14, 15-19]. La T_g del PVA puede ser modificada por la inclusión de iones, cerámicos, monómeros y otros polímeros [10-12, 15, 18]. Valores típicos de la T_g del PVA reportados en la literatura van desde 35° C hasta 190° C dependiendo del peso molecular y el grado de hidrólisis [12, 20]. El PVA es un polímero altamente hidrofílico y en algunos estudios se ha asignado a la evaporación del agua como un fenómeno de transición vítrea [11, 21], mientras que en otro, el punto de fusión del PVA ha sido reportado como su temperatura de transición vítrea [12]. De acuerdo con estos resultados, se ha dado lugar a una asignación errónea de la T_g del PVA por efectos del contenido de humedad y en muchos casos su análisis se ha llevado a cabo sin tomar en cuenta el efecto de la temperatura sobre un posible cambio en las fracciones cristalina y amorfa del polímero.

Comúnmente la dinámica molecular de PVA ha sido estudiada por medio de técnicas como el Análisis por Espectroscopía Dieléctrica (DS) y Análisis Dinámico Mecánico (DMA). Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios reportados por DS, estos se han realizado a temperaturas menores a 160°C [13, 16, 21, 22, 23], despreciando aspectos importantes tales como la evaporación de la humedad o el cambio en la fracción volumen de la fase cristalina por efectos de calentamiento. El efecto de estas propiedades físicas puede llevar a diferentes interpretaciones de los procesos de relajación del PVA; para el caso de las dependencias del tiempo de relajación y la conductividad respecto de la temperatura, se han descrito tanto a

través de comportamientos lineales característicos de relajaciones secundarias originadas por movimientos de grupos laterales o de movimientos locales de la cadena principal, como por comportamientos no-lineales tipo *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* asociados a la transición vítrea. Por otro lado, debido a que el agua es un potente plastificante para el PVA y que reduce su resistencia a la tensión haciendo decaer en varios grados su T_g además de afectar considerablemente sus propiedades dieléctricas y mecánicas dependiendo su fracción en peso presente, es un factor determinante que debe ser tomado en cuenta durante el análisis del movimiento molecular del PVA ya que puede inducir efectos adicionales que pueden ser mal interpretados si son despreciados. Adicionalmente, dado que la transición vítrea es una característica específica de la región amorfa del polímero y la fracción de esta región puede ser modificada por diferentes tratamientos térmicos, la T_g del PVA puede cambiar drásticamente al cambiar la misma. Recientemente, se han reportado mezclas basadas en PVA, composites y nanocomposites caracterizados química y físicamente [23-26], proponiendo valores de su T_g sin especificar el contenido de humedad o su influencia en la temperatura de transición vítrea, y sin tomar en cuenta un posible cambio en la fracción amorfa por efectos de la temperatura. Por esta razón, es necesario considerar la importancia del contenido de humedad, y realizar un análisis adecuado del cambio en las fracciones cristalina y amorfa por efecto de la temperatura, dado que estos dos factores pueden ocasionar un cambio drástico en la temperatura de transición vítrea y por ende un manejo no óptimo del polímero puro y sus compuestos durante una aplicación específica a determinadas temperaturas.

El análisis por DS es especialmente sensible para monitorear interacciones intermoleculares incluyendo procesos cooperativos tales como la transición vítrea [8, 9]. Esto puede proporcionar un vínculo entre propiedades individuales y conjuntos de propiedades de una muestra que puede ser caracterizada por otras técnicas con el fin de obtener información acerca de las propiedades y estructura del material. Recientemente un grupo de investigación en México ha desarrollado una nueva metodología en conjunto con mediciones DS para dilucidar la existencia de la

temperatura de transición vítrea en 2 biopolímeros llamados quitina y quitosano [24, 25]. Adicionalmente, se investigó la influencia del contenido de humedad en la temperatura de transición vítrea y la conductividad de composites de quitosano/nanopartículas de plata [26]. Estos trabajos subrayan nuevamente la importancia de la determinación del contenido de humedad en la investigación de la temperatura de transición vítrea, ya que el análisis detallado de estas propiedades a través de esta técnica ha permitido dilucidar la existencia o no de la transición vítrea en estos dos biopolímeros, lo cual había sido objeto de controversia durante más de 40 años.

En esta tesis se propone un análisis integral de la dinámica molecular del alcohol polivinílico (PVA), con el propósito de dilucidar la naturaleza real de los procesos de relajación presentes en el alcohol polivinílico (PVA) y la controversia existente en la asignación de su temperatura de transición vítrea T_g , a través del Análisis por Espectroscopía Dieléctrica (DS), el Análisis Dinámico Mecánico (DMA), la Difracción de Rayos X (XRD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA). De esta forma se logra obtener un mejor entendimiento de sus movimientos moleculares y la influencia sobre la temperatura de transición vítrea tanto del contenido de agua como del cambio en la fracción amorfa.

1.1 Justificación

Anteriormente, en una gran variedad de estudios y por varias técnicas, la temperatura de transición vítrea (T_g) del alcohol polivinílico (PVA) y sus compuestos ha sido repetida y erróneamente asignada y/o mal interpretada, debido a que anteriormente se han despreciado la influencia por efecto de la temperatura de parámetros relacionados con el cambio en el porcentaje de humedad y en sus fases cristalinas y amorfa. La T_g es una herramienta importante para poder modificar las propiedades físicas de moléculas poliméricas, además de que a nivel molecular nos permite obtener un conocimiento integral del posible comportamiento físico de un material a determinadas condiciones de humedad y temperatura. El presente trabajo pretende mostrar la influencia de la humedad y el cambio en la fracción cristalina en la determinación adecuada de la T_g del alcohol polivinílico (PVA); ya que actualmente este polímero es utilizado en muchas aplicaciones, en especial en el área biomédica, donde, combinado con otros polímeros se ha aplicado en el recubrimiento de tabletas, como excipiente en algunos fármacos, catéteres, parches, entre otros. Es por esto que es de vital importancia hacer una determinación adecuada de la T_g , lo que permitirá optimizar su procesamiento y determinar sus aplicaciones a diferentes temperaturas y condiciones de humedad.

1.2 Objetivo

Realizar un análisis integral de la dinámica molecular del alcohol polivinílico (PVA) tomando en cuenta la influencia del contenido de humedad y el cambio en las fracciones cristalina y amorfa sobre la temperatura de transición vítrea T_g , empleando técnicas de análisis como la Espectroscopía Dieléctrica (DS), el Análisis Dinámico Mecánico (DMA), la Difracción de Rayos X (XRD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA), así como realizando diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H).

1.2.1 Objetivos Particulares

- Obtener diferentes porcentajes de humedad en películas delgadas de PVA, a través de diferentes ciclos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H).
- Determinar el contenido de humedad por medio del Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Evidenciar la importancia que tiene el efecto del contenido de humedad sobre la temperatura de transición vítrea T_g del alcohol polivinílico (PVA); como resultado de la variación del contenido de humedad a través de tratamientos térmicos por medio de ciclos H-C-H, a diferentes temperaturas.
- Caracterizar por medio de Difracción de Rayos X (XRD) la fase amorfa del PVA, modificada a través de los diferentes ciclos H-C-H (calentamiento-enfriamiento-calentamiento), así como determinar su influencia sobre los procesos de relajación de este polímero.
- Analizar los comportamientos de los procesos de relajación; ya sea no lineal (tipo VFT relacionado a relajaciones primarias y con la T_g) o lineal (tipo Arrhenius relacionado a relajaciones secundarias) en películas de PVA por medio del análisis de las dependencias de Conductividad (σ) y Tiempo de Relajación (τ) versus ($1000/T, K^{-1}$)

- Determinar la naturaleza de las diferentes relajaciones existentes en el PVA a diferentes condiciones de humedad y fracción amorfa, en el rango de temperatura analizado por medio del Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y la Espectroscopía Dieléctrica (DS), a partir de su relación a procesos de relajación primarios o secundarios.

1.3 Hipótesis

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero altamente hidrofílico y el agua es un potente plastificante para el PVA lo que reduce su resistencia a la tensión, provocando la disminución en varios grados su T_g , además de afectar considerablemente sus propiedades dieléctricas y mecánicas dependiendo de su fracción en peso presente. Adicionalmente, dado que la transición vítrea es una característica específica de la región amorfa del polímero y la fracción de esta región puede ser modificada por diferentes tratamientos térmicos, la T_g del PVA puede cambiar drásticamente al cambiar la misma. A través de técnicas como el Análisis por Espectroscopía Dieléctrica (DS), el Análisis Dinámico Mecánico (DMA), la Difracción de Rayos X (XRD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA), será posible determinar la influencia del contenido de humedad y el cambio en la fracción amorfa sobre la dinámica molecular del PVA y por ende sobre su temperatura de transición vítrea T_g , variando estos dos parámetros a través de diferentes tratamientos térmicos que incluyen ciclos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H) de las muestras a determinadas temperaturas.

El contenido de humedad será determinado haciendo uso del Análisis Termogravimétrico (TGA). El análisis de la dinámica molecular del PVA permitirá dilucidar la naturaleza real de sus procesos de relajación, y determinando su relación con un comportamiento no lineal tipo *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* relacionado con movimiento cooperativo de segmentos y por ende con la T_g , o con un comportamiento tipo Arrhenius (lineal), será posible establecer si se trata de la transición vítrea o de procesos de relajación secundarios relacionados con movimientos de grupos laterales presentes en el polímero o movimientos locales de la cadena principal.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Estructura, propiedades y usos del PVA

El alcohol polivinílico PVA es un polímero biodegradable e hidrofílico, obtenido mediante la polimerización del acetato de vinilo. Es el miembro de la familia de ésteres de vinilo más fácilmente obtenible y de más amplio uso, fue descubierto por el químico Fritz Klatte en 1912. El PVA se sintetiza por medio de la hidrólisis (ya sea ésta parcial o total) del acetato de polivinilo. Esta síntesis se muestra en la *Figura 1*. Dependiendo de la cantidad de grupos acetato del PVA hidrolizados, el PVA se clasifica comercialmente como de alta (~99%), media (~88%) y baja (~78%) hidrólisis, siendo este el porcentaje molar de unidades repetitivas con grupos hidroxilo dentro de la totalidad de unidades repetitivas de la cadena. El grado de hidrólisis es quizás la propiedad más importante del PVA ya que define su solubilidad en agua y su actividad superficial.

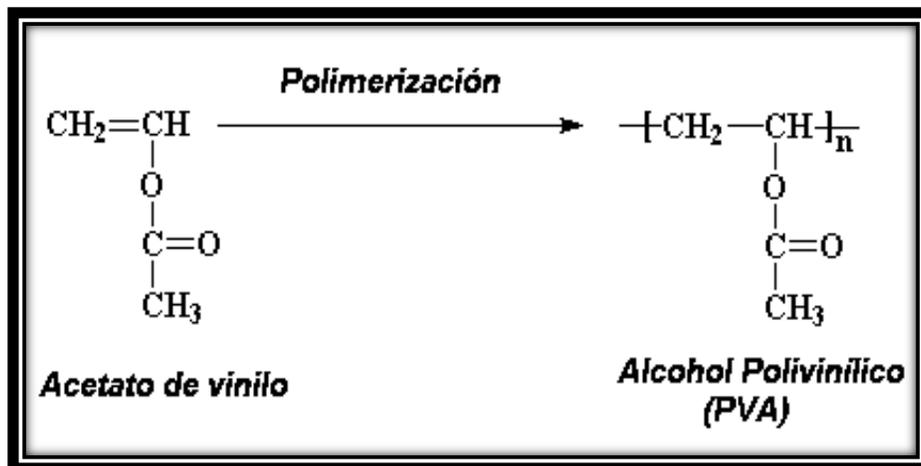


Figura 1. Síntesis del alcohol polivinílico (PVA)

2.1.1 Propiedades del PVA

El PVA se caracteriza particularmente por poseer excelentes propiedades fisicoquímicas, propiedades mecánicas y resistencia química, biocompatibilidad, no-toxicidad, flexibilidad y que permite ser entrecruzado sin la presencia de un agente químico, este polímero es completamente degradable además de tener una fácil disolución, tiene un punto de fusión de 230°C y de 180-190°C para los grados completamente hidrolizados y parcialmente hidrolizados, respectivamente. Se descompone rápidamente arriba de 200°C mientras que puede experimentar pirólisis en temperaturas altas.

2.1.2 Usos específicos del PVA

Debido a que el alcohol polivinílico es un polímero que tiene una gran facilidad para formar películas delgadas ha sido utilizado en una amplia gama de aplicaciones en las que se incluyen, la industria de alimentos, las celdas combustibles, la industria textil, en la preparación de materiales plásticos y la biomedicina, por citar algunas. Sin embargo, es en el área de la biomedicina donde tiene su mayor aplicación, ya que es un polímero biocompatible. El PVA ha sido mezclado y modificado químicamente con muchos polímeros naturales y compuestos inorgánicos con la finalidad de mejorar una propiedad específica como su conductividad, sus propiedades mecánicas o para aumentar su solubilidad. El uso de mezclas de polímeros para el recubrimiento de formas sólidas es una poderosa herramienta para proporcionar una amplia variedad de patrones de liberación de fármacos en diferentes medios de disolución. El PVA es un polímero hidrosoluble, útil en trastornos oculares que presentan deficiente flujo lagrimal [2]. Contiene diferentes residuos de grupos acetatos, lo cual explica su viscosidad. Esta característica fisicoquímica da lugar a la formación de una capa protectora precorneal, posiblemente por arrastrar y extender agua sobre la superficie ocular mediante el parpadeo. Estas propiedades pueden justificar que este polímero sea incorporado a preparaciones oftálmicas para prolongar el tiempo de contacto de la superficie ocular con diversos medicamentos.

Por otro lado durante las últimas décadas se ha estudiado una nueva clase de materiales denominados hidrogeles, los cuales son redes poliméricas tridimensionales capaces de absorber líquidos (agua o fluidos corporales) sin disolverse y liberarlos con el tiempo [6]. Los hidrogeles se pueden obtener a partir de polímeros naturales, por ejemplo, colágeno, quitosano, fibrina y otros, o a través de polímeros sintéticos como es el caso del ácido poliacrílico, polivinil pirrolidona y mas actualmente el alcohol polivinílico [3]. Estos hidrogeles de alcohol polivinílico son obtenidos por el método de congelamiento/descongelamiento. Debido a que el PVA es muy estable durante largos periodos en diferentes condiciones de temperatura y pH, es posible que a partir de este polímero se puedan obtener hidrogeles de PVA utilizados ampliamente para el suministro de medicamentos, como apósitos húmedos, matrices para el cultivo de células, lentes de contacto y sensores, además de emplearse como remplazo de tendones, piel, ligamentos y cartílago, entre muchas otras aplicaciones [7].



Figura 2. Usos y aplicaciones comerciales actuales del PVA

Por todos estos aspectos es necesario obtener una mejor comprensión de la dinámica molecular del PVA a través de un estudio integral de sus relajaciones térmicas, ya que, al comprender su comportamiento a nivel molecular, es posible determinar cómo se afecta el comportamiento macroscópico y por ende entender el cambio en las propiedades físicas del polímero. Puede observarse que las diferentes aplicaciones del PVA implican diferentes condiciones de temperatura y humedad, de tal forma que es de gran importancia determinar su comportamiento bajo diferentes condiciones de operación o procesamiento, y esto a su vez hará posible predecir su comportamiento en una aplicación dada bajo condiciones específicas. En contexto, la temperatura de transición vítrea T_g relacionada al movimiento cooperativo de segmentos, puede ser determinada a partir del análisis de su dinámica molecular. En el caso específico del PVA su T_g en muchos estudios ha sido repetidamente mal interpretada y/o erróneamente asignada debido a efectos de humedad y cambios en su fracción amorfa y cristalina. La temperatura de transición vítrea es una importante herramienta para modificar propiedades físicas de medicinas y moléculas poliméricas, esta temperatura indica el cambio del estado vítreo a un estado flexible y es característica para cada polímero por lo que es de gran importancia su adecuada determinación, ya que es a su vez una medida de compatibilidad o miscibilidad en mezclas de polímeros y biopolímeros, y por ende determina si un material puede ser utilizado para una aplicación dada, especialmente si se trata de su uso en el área biomédica.

Como se mencionó anteriormente, la determinación de la temperatura de transición vítrea del PVA ha sido objeto de estudio durante los últimos años, debido al hecho que hay una amplia variedad de valores de T_g asignados para el PVA y la mayoría de estos han sido repetidamente mal interpretados. Algunos de estos valores se resumen en la *Tabla 1*.

Tabla 1 Resumen de los valores de T_g para el PVA reportados en la literatura

Autor	Año	Técnica	T_g	Observaciones
Sarti et al. [16]	1995	DSC y DMTA	45°C y 50°C	Muestras con un contenido de 51% de humedad
Migahed et al. [14]	1996	DS	80°C-120°C	Comportamiento lineal, se reportan tres tipos de relajaciones
Miura et al. [27]	1998	DSC y DMA	75°C	Se realiza un segundo calentamiento en DSC
Park et al. [19]	2000	DSC y DMA	85.3°C	La T_g del PVA se afecta significativamente por efecto plastificante del agua
Cendoya et al. [28]	2001	DS y DMTA	Por DMTA 60°C	Comportamiento lineal o Arrhenius
Agrawal et al. [13]	2004	DS y DSC	90°C	Comportamiento VFT en un rango de -86°C a 100°C
El-Zaher et al. [29]	2004	DSC	63.21°C	No se habla de contenido de humedad en la muestra analizada
Yang C.C et al. [23]	2004	DMTA y DSC	71°C y 44°C	Atribuyen la diferencia a la alta sensibilidad de DSC sobre DMA.
Lagashetty et al. [12]	2005	DSC	190°C	No se habla del efecto de la evaporación del agua en las muestras

Linares et al. [15]	2007	DS	41.75°C	Comportamiento VFT relacionado a dos relajaciones dieléctricas: α y β
Raju et al. [11]	2007	DSC	85°C	Muestras analizadas utilizando películas de Cu^{+2}
Miaudet et al. [31]	2007	DMA	80°C	En este estudio se hace el análisis con muestras secas evidenciando el efecto de la humedad para determinar la T_g
Hanafy et al. [20]	2008	DS	60°C	Obtienen evaporación del agua en el gráfico $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ Comportamiento Arrhenius
Yang J.M et al. [30]	2008	DSC y DMA	71°C	En su análisis por DMA no detectan T_g para el PVA
Pawde et al. [21]	2008	DSC	92°C	En este estudio se realiza un solo barrido de 50°C a 350°C
Ali et al. [32]	2009	DSC	75°C	No realizan un segundo calentamiento para las muestras
Bhargav et al. [22]	2009	DSC	77°C	Se realiza un solo barrido en un rango de 30°C a 100°C

Espectroscopía Dieléctrica (DS)
 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)
 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
 Análisis Termo Dinámico Mecánico (DMTA)

2.2 Temperatura de transición vítrea T_g

La existencia de la temperatura de transición vítrea se ha utilizado frecuentemente como un indicador de la temperatura de trabajo y un valor de extrema importancia en la ingeniería de polímeros ya que determina si este material puede ser utilizado para una aplicación dada. Como un problema físico, la transición vítrea, ha sido foco de atención de numerosas investigaciones por su carácter de fase dinámica [33].

La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura en la cual un material polimérico pierde sus características que lo hacen similares a la goma (blando y flexible) y pasa a un estado vítreo tornándose rígido y frágil. Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado flexible y el estado rígido del material. El concepto de T_g solo aplica a sólidos no cristalinos, ya que la transición vítrea se experimenta solamente en las zonas amorfas de los polímeros a través de movimientos cooperativos. Los materiales no cristalinos son también conocidos como materiales amorfos y son materiales que no tienen sus átomos o moléculas ordenados periódicamente en el espacio. El estudio de T_g es más complejo en el caso de polímeros que en cualquier otro material de moléculas pequeñas. Por encima de la T_g los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.

Cuando la temperatura es alta, las cadenas del polímero pueden moverse con facilidad. De modo que cuando se toma una porción de polímero y se dobla, las moléculas, que ya están en movimiento, no tendrán problemas en moverse hacia nuevas posiciones, a fin de aliviar la tensión que se está ejerciendo sobre ellas. Pero si se trata de doblar una muestra de polímero por debajo de su T_g , las cadenas ya no podrán desplazarse hacia otras posiciones. Este movimiento que permite que un polímero sea flexible, no es generalmente un movimiento traslacional, sino uno

conocido como *movimiento segmental de rango largo*. Si bien la totalidad de la cadena polimérica puede parecer no desplazarse hacia ninguna dirección, los segmentos de dicha cadena pueden en cambio, serpentear, balancearse y rotar.

La *Figura 3* presenta las características físicas en el estado vítreo y flexible; en el estado vítreo, es decir en temperaturas por debajo de la T_g el polímero presenta una menor energía cinética lo que confiere una menor movilidad a sus cadenas, complicando su movimiento hacia nuevas posiciones para aliviar posibles esfuerzos haciendo que el polímero se torne rígido y quebradizo. Por otro lado, a temperaturas superiores que la T_g , la energía cinética aumenta facilitado la movilidad de las cadenas haciendo que el polímero se torne flexible y facilitando el alivio de esfuerzo lo que impide que el polímero sea quebradizo [34]

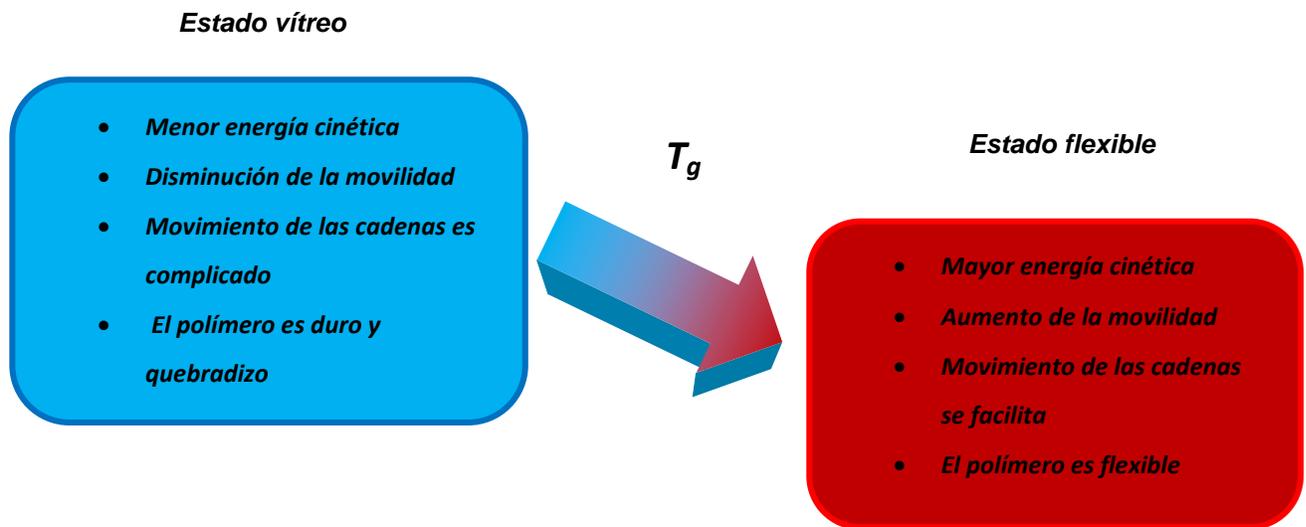


Figura 3. Características de los estados intermedios de la T_g

2.2.1 Transición Vítrea y Fusión

Comúnmente se confunde a la transición vítrea como a un tipo de fusión en un polímero. Sin embargo hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión. Como se mencionó anteriormente, la fusión es un cambio que le ocurre a los polímeros cristalinos, mientras que la transición vítrea ocurre sólo en los polímeros en el estado amorfo. Un dado polímero a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un punto de fusión T_m y una temperatura de transición vítrea T_g . Pero las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan transición vítrea.

Existe otra gran diferencia entre la fusión y la transición vítrea; cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante (ver *Figura 4a*), la temperatura aumentará a velocidad constante. Esta cantidad de calor requerida para incrementar un grado Celsius la temperatura de un gramo de polímero, se denomina *capacidad calorífica*. Sin embargo, la temperatura seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante por un momento tal y como se observa en la *Figura 4a*, aún cuando se suministre más calor se mantendrá constante hasta que todo el polímero haya fundido completamente. Luego, la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente. El aumento se detiene porque la fusión requiere energía. Toda la energía que se agregue a un polímero cristalino en su punto de fusión, se utilizará en la fusión y no en un aumento ulterior de la temperatura. Este calor se denomina *calor latente de fusión*. Una vez que el polímero fundió, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta. El polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor con incrementos de temperatura más pequeños. Cuando un polímero cristalino funde, ocurren dos cosas: absorbe una cierta cantidad de calor, el calor latente de fusión, y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio debido al calor, ya sea fusión o congelamiento, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina *transición de primer orden*.

Pero cuando se calienta un polímero amorfo hasta su T_g , sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada tal y como se observa en la *Figura 4b*. En esta Figura, la pendiente de esta primera velocidad de calentamiento representa la capacidad calorífica del polímero. Cuando se alcanza la T_g la temperatura sigue aumentando y no se detiene. No hay calor latente de transición vítrea. Pero por encima de la T_g ya la velocidad no es la misma que por debajo y por lo tanto la pendiente cambia. El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. Puesto que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina *transición de segundo orden* [34]

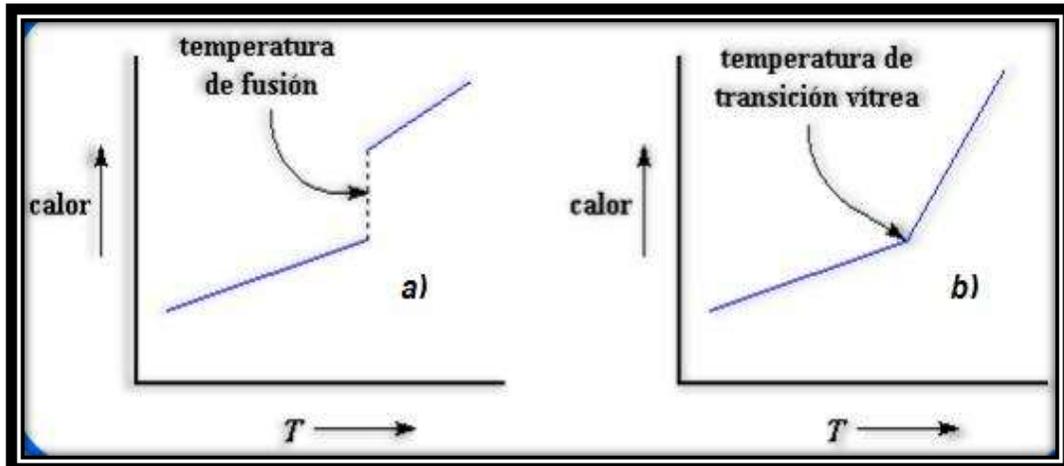


Figura 4. Representación esquemática de la T_g y la fusión. a) Temperatura de fusión T_m y b) Temperatura de transición vítrea T_g

2.3 Técnicas para determinar la T_g

Las técnicas termoanalíticas han sido y siguen siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales [35]. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. Las condiciones de fabricación de un producto, así como su historia y tratamientos térmicos son decisivos en las propiedades finales del material, por lo que las técnicas termoanalíticas son imprescindibles en cualquier proceso de control sobre la fabricación de un material.

Desde un punto de vista práctico, la información fundamental, en el tratamiento de polímeros, normalmente se obtiene a través de análisis térmicos que proporcionan un conocimiento de las principales transiciones en polímeros (fusión o transición vítrea en las fases cristalina y amorfa respectivamente). En polímeros amorfos, la *relajación α* , la cual está íntimamente relacionada con la transición vítrea, es determinada por Espectroscopía Dieléctrica (DS), Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Estas son técnicas bien establecidas para la medición de transiciones térmicas y están especialmente disponibles para detectar la T_g . En el presente trabajo se hizo uso de estas técnicas para la determinación de la T_g del PVA. Asimismo se emplearon técnicas complementarias de estudio como la Difracción de Rayos X (XRD) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA).

2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. En general, la DSC puede trabajar en un amplio intervalo de temperaturas que va desde la temperatura de nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón ésta técnica de análisis se emplea en caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g .

La DSC define a la transición vítrea como un cambio en la capacidad calorífica cuando la matriz del polímero pasa de un estado vítreo a un estado flexible. La DSC es un estudio clásico que se sigue para determinar la T_g , incluso en algunos casos de materiales poliméricos que no exhiben una muy alta T_g se utiliza la DSC [8, 9].

Existen 2 tipos de métodos para obtener datos en DSC: i) DSC de potencia compensada y ii) DSC de flujo de calor. En el primer método, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantiene iguales mientras las temperaturas aumentan (o disminuyen) linealmente. En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra aumenta (o disminuye linealmente).

La DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. En la *Figura 5* se muestra un esquema de un

aparato de DSC. Ambos crisoles que contienen la muestra y la referencia, están equipados con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambos crisoles a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada crisol (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p .

El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada crisol y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m(T_m - T_p) \quad 1$$

$$E_R = W_R(T_R - T_p) \quad 2$$

donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener los dos crisoles a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se les denomina *termogramas*.

A continuación se muestra cómo se manifiestan estos procesos en los termogramas que se obtienen por DSC. En la *Figura 6*, se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su T_g , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento. En este gráfico se pueden observar claramente los diferentes procesos activados térmicamente en los que se incluyen la cristalización, fusión y transición vítrea.

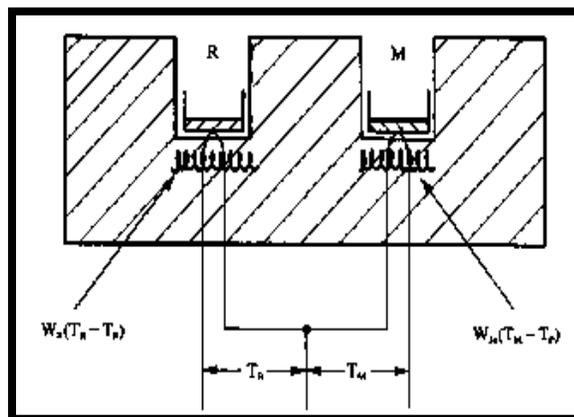
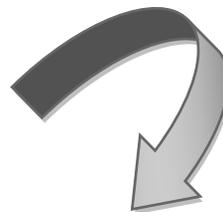


Figura 5. Esquema de un aparato de DSC.

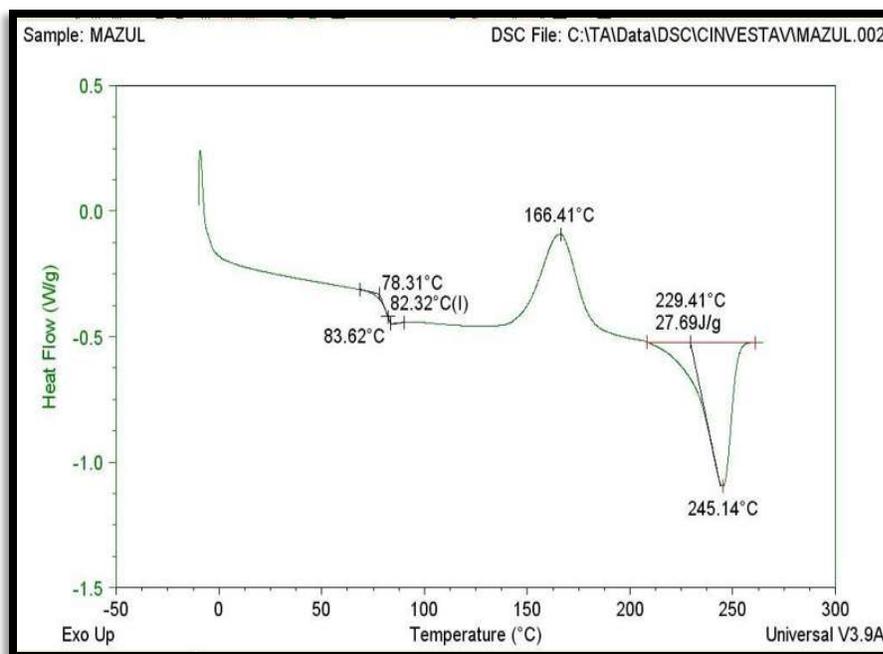


Figura 6. Termograma típico de un polímero semicristalino.

2.3.1.1 Determinación de la T_g

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde la T_g que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra, particularmente de la velocidad de enfriamiento que es la que determina el estado inicial vítreo del polímero que se va a estudiar, así como la de la posterior velocidad de calentamiento del aparato durante la obtención del termograma.

El factor más importante que determina el valor de la temperatura de transición vítrea, es la flexibilidad de la cadena polimérica considerada aisladamente y de las interacciones entre tales cadenas. La flexibilidad de la cadena viene determinada por la estructura química. Las cadenas formadas por enlaces C-C y C-O, son notablemente flexibles y así en el caso de las poliolefinas tienen una T_g relativamente baja. La rotación alrededor del enlace C-C viene limitada por la sustitución por grupos alquilo por lo que el polipropileno y otras poliolefinas ramificadas tienen una T_g más alta que la del polietileno. Estructuras poliméricas mucho más rígidas, como la del polimetacrilato de metilo y los policarbonatos, presentan T_g altas.

2.3.1.2 Aplicaciones comunes de DSC

La mayoría de los estudios por DSC, en los polímeros amorfos, se refieren a la determinación de la transición vítrea y a la medida de los cambios de calor específico que tienen lugar durante esta transición. Sin embargo esta técnica tiene otras aplicaciones en cuanto a la determinación de otras propiedades en materiales poliméricos. En la *Tabla 2* se resumen estas aplicaciones.

Tabla 2 Aplicaciones comunes de DSC

Aplicaciones comunes de DSC	
<ul style="list-style-type: none">• Calor específico y propiedades en las que varia el calor específico como la temperatura de transición vítrea• Transiciones de fase• Polimorfismos• Determinación de puntos de fusión	<ul style="list-style-type: none">• Determinación de parte amorfa y cristalina• Cinéticas de reacción• Tiempo e inducción a la oxidación• Descomposición

2.3.2 Espectroscopía Dieléctrica (DS)

La Espectroscopía Dieléctrica (DS) o Espectroscopía de Impedancia Eléctrica mide la permitividad eléctrica como una función de la frecuencia y la temperatura. Esta técnica es aplicable a todos los materiales no conductores. El rango de frecuencia se amplía por encima de casi 18 órdenes de magnitud desde μHz hasta THz terminando en la región infrarroja, esta notable fracción permite una relación que observa las respuestas dieléctricas de eventos moleculares lentos (baja frecuencia) y/o rápidos (alta frecuencia). La Espectroscopía Dieléctrica es sensible para especies dipolares así como también para localizar las cargas del material; esto determina su fuerza, su cinética y sus interacciones. Así, la Espectroscopía Dieléctrica es una poderosa herramienta para la caracterización eléctrica de materiales no conductores en relación a su estructura. Es por esta razón que los materiales pueden caracterizarse a través de esta técnica relacionando el movimiento molecular al perturbarse la muestra con un campo eléctrico y de esta forma es posible relacionar estos movimientos como es el caso el movimiento de segmentos relacionados a la T_g con relajaciones específicas.

2.3.2.1 Comportamiento de la materia bajo la acción de un campo eléctrico.

La materia está constituida por partículas con carga. En los dieléctricos las cargas están ligadas entre sí, mientras que en los metales, algunos electrones cuyas energías pertenecen a la banda de conducción, no están totalmente ligados a los núcleos de los átomos, y pueden moverse por el metal [36]. Los campos creados por estas cargas sufren variaciones espacio-temporales muy grandes con períodos espaciales de 1 Å, y temporales del orden de 10^{-15} s. Estas variaciones no son apreciables desde un punto de vista macroscópico, así que las únicas variaciones observables, son las producidas por los campos externos.

En un campo ideal dieléctrico (de conductividad igual a cero) existen solo cargas iguales (electrones, iones) que pueden desplazarse desde sus posiciones de equilibrio hasta un campo de fuerza y la función opuesta o fuerza elástica son iguales. Este fenómeno es llamado *polarización de desplazamiento* (polarización eléctrica o iónica). En este caso los dipolos eléctricos aparecen como consecuencia de la modificación de la distribución de cargas al aplicar un campo eléctrico al medio. Si este tipo de polarización aparece a nivel atómico como consecuencia del desplazamiento relativo entre la nube electrónica y el núcleo del átomo, se le denomina *polarización atómica ó electrónica*. Cuando ocurre como consecuencia de la deformación de una red iónica se le denomina *polarización iónica*.

En un campo externo, sin embargo, una orientación paralela hacia la dirección del campo es preferida, para que un momento dipolar sea inducido. Este proceso es llamado *polarización orientacional*. Se debe a la reordenación de los dipolos que componen un medio sometido a la acción de un campo eléctrico. Aparece en sustancias constituidas por moléculas con momento dipolar permanente. En ausencia de campo, las moléculas están dispuestas de forma aleatoria debido a la agitación térmica, por tanto su polarización será nula. Si a continuación se aplica un campo estático, al cabo de un cierto tiempo se alcanza una situación de equilibrio en la que habrá mayor número de dipolos orientados en la dirección del campo y por

tanto habrá polarización [36]. En un campo eléctrico alterno, el desplazamiento de la polarización dirige hacia oscilaciones eléctricas. Este es un proceso resonante con frecuencias resonantes de 10^{15} a 10^{14} Hz para la polarización electrónica y de 10^{13} a 10^{12} Hz para la polarización iónica.

La polarización orientacional no es un proceso resonante, porque el dipolo molecular tiene inercia. La respuesta del proceso orientacional a una carga del campo eléctrico es por lo tanto siempre retardada y este proceso es llamado *relajación dieléctrica*. La característica de este proceso de relajación es el tiempo constante, este es el tiempo para alcanzar un nuevo equilibrio cambiando después la excitación y es llamado tiempo de relajación (τ). El tiempo de relajación es fuertemente dependiente de la temperatura, porque está relacionado estrechamente con la viscosidad del material. A temperatura ambiente, los tiempos de relajación de la polarización orientacional en cristales son de 10^{-11} a 10^{-9} s. En sólidos amorfos y polímeros, sin embargo, estos pueden llegar a unos pocos segundos o incluso horas, días y años dependiendo de la temperatura.

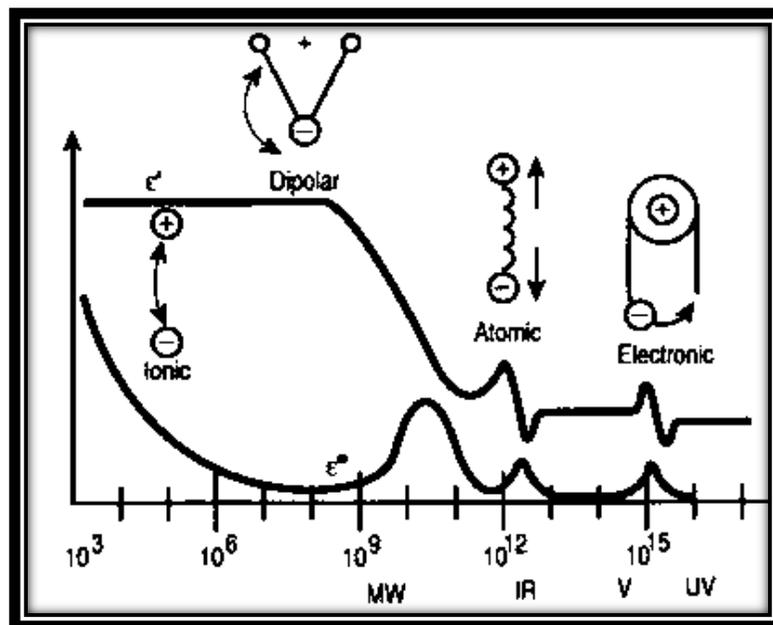


Figura 7. Rango de frecuencias en la DS

En los materiales poliméricos, son estudiados por Espectroscopia Dieléctrica, sus 2 mayores mecanismos de polarización son: i) la polarización debido a migración de carga y ii) la polarización debido a la orientación de dipolos permanentes. La polarización debido a la migración de carga permite aumentar la conductividad y la medición de la conductividad abarca contribuciones extrínsecas (e.g impurezas iónicas) e intrínsecas (e.g transferencia de protones a lo largo de uniones de hidrógeno) de migraciones de cargas. Respecto a la orientación dipolar, mientras la polarización electrónica y atómica resulta de los polos inducidos, hay muchos materiales que contienen dipolos permanentes. Cuando tales materiales son colocados en un campo eléctrico, la orientación dipolar o la polarización dipolar se produce como resultado de una alineación de dipolos en dirección de la aplicación del campo. La orientación (polarización) de dipolos permanentes involucra movimientos conjuntos de segmentos moleculares en un medio viscoso con escalas de tiempo medidos por DS.

Los dieléctricos también poseen cargas portadoras que pueden moverse por fuerzas entre paredes potenciales formadas por fronteras internas entre fases cristalinas y amorfas de un material semicristalino. Esto conduce a una polarización espacial de carga (polarización de electrodos o polarización Maxwell-Wagner, respectivamente) que por otro lado está limitada por la difusión. Estos procesos son también procesos de relajación y son llamados *relajaciones de transporte de cargas*. Debido a que estos procesos están estrechamente relacionados con la conductividad, son también comúnmente llamados *relajaciones de conductividad*.

En la DS, la constante dieléctrica (ϵ^*) y la constante de pérdida (ϵ'') son propiedades de interés ya que entre otros, estos dos parámetros determinan adecuadamente si el material es apto para una aplicación dada. Las relajaciones dieléctricas son estudiadas por la reducción de pérdida de energía en materiales usados en áreas importantes de aislamiento y fuerzas mecánicas.

2.3.2.2 Relajación Debye

El comportamiento de polarización dieléctrica es descrito por la siguiente expresión [37]

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad 3$$

donde ε_s y ε_∞ son las constantes dieléctricas bajo voltaje directo y a una frecuencia infinita respectivamente; ω es la frecuencia y es igual con $\omega = 2\pi f$ y τ es el tiempo de relajación. La ecuación de Debye describe el espectro dieléctrico y es una única *relajación*. Aunque ε^* es solo la parte real de la permitividad relativa, ésta es usualmente llamada *permitividad* ε^* y es una medida de la energía que es “almacenada” en las oscilaciones de las unidades dipolares. ε'' es llamada *pérdida dieléctrica*, por que esta relacionada a la energía que “disipada” en el material debido a fricciones internas. Si representamos la permitividad en el plano complejo, es decir, la parte imaginaria en el eje de ordenadas y la parte real en el de abscisas, obtenemos el llamado *diagrama de Argand* ó *de Cole-Cole* [36].

La gráfica Cole-Cole [37] mostrada en la *Figura 8*, corresponde a un material que exhibe relajación Debye. En este gráfico, cada punto corresponde a una frecuencia en particular que en conjunto generan un semi-círculo. En la práctica, muy pocos materiales coinciden completamente con las ecuaciones de Debye, la discrepancia puede ser atribuida a que generalmente se refieren como *distribución de los tiempos de relajación*.

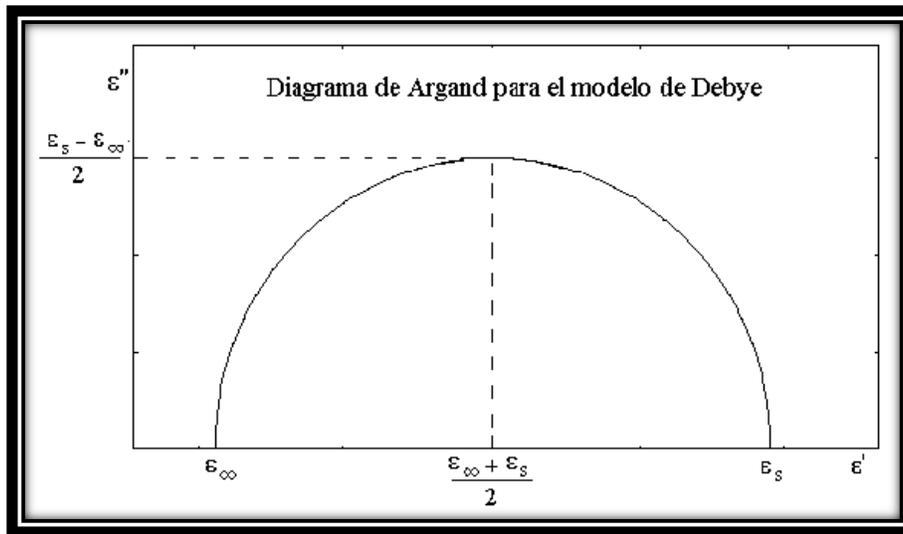


Figura 8. Diagrama de Argand ó Cole-Cole. Se muestra un semi-círculo descrito por la ecuación de Debye

En la teoría de Debye se asume que las moléculas son esféricas en su forma y por lo tanto el eje de rotación de las moléculas en un campo externo no influye en el valor de ϵ^* . Esto es más una excepción que una regla porque no solo las moléculas pueden tener diferentes formas; sino que además particularmente forman largas cadenas de polímeros con una configuración lineal. El tiempo de relajación en estos materiales tiene diferentes valores dependiendo del eje de rotación y como resultado, la dispersión comúnmente ocurre en un amplio rango de frecuencia.

2.3.2.3 Relajación Cole-Cole

Los dieléctricos polares que poseen más de un tiempo de relajación no satisfacen las ecuaciones de Debye. Por debajo de estas condiciones la gráfica ϵ'' versus ϵ' presentará un semicírculo deprimido. La expresión de la permitividad que fue propuesta por K. S. Cole y R. H. Cole en 1949 para este comportamiento, es la siguiente:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_{c-c})^{1-\alpha}} ; \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad 4$$

$\alpha = 0$ para la relajación Debye.

donde τ_{C-C} es el tiempo de relajación y α es constante y es un parámetro de ajuste real que tiene valores entre $0 \leq \alpha \leq 1$. Su valor es inversamente proporcional a la temperatura y directamente proporcional al número de grados de libertad internos de la molécula.

El comportamiento gráfico de la *Ecuación 4* se muestra en las *Figuras 9 y 10* para varios valores de α . Las ecuaciones de Debye también se grafican con fines de comparación. Cerca de las frecuencias de relajación, la relajación Cole-Cole muestra que ϵ'' disminuye más lentamente con ω que la relajación Debye. Con el incremento de α , el factor de pérdida ϵ'' es más amplio que la relajación Debye y el valor del pico, ϵ_{max} es más pequeño. Para los dieléctricos que poseen un solo tiempo de relajación, $\alpha = 0$, mientras que un valor grande de α , describe una distribución más amplia de los tiempos de relajación.

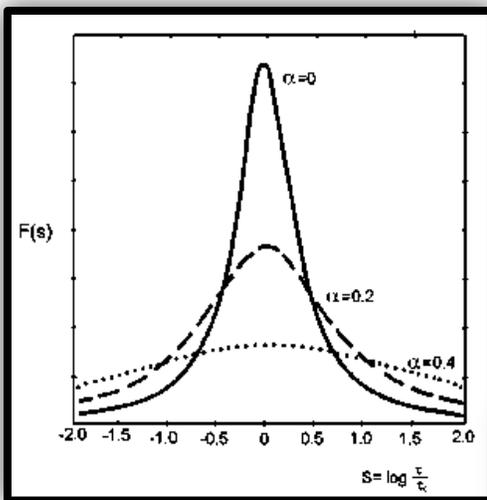
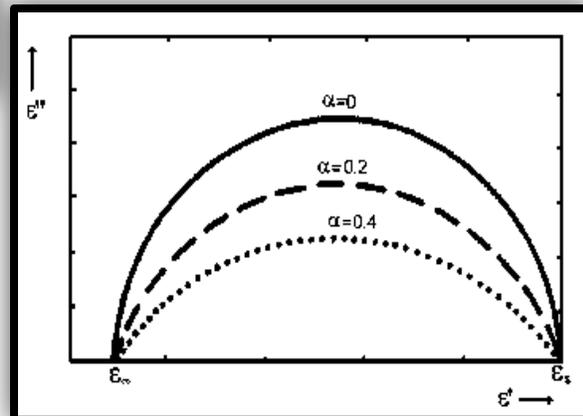


Figura 9. Función de distribución $F(s)$ asociada con la relajación Cole-Cole.

Figura 10. Permitividad compleja asociada a la expresión de Cole-Cole.



2.3.2.4 Relajación Davidson-Cole

R. H. Cole y D. V. Davidson propusieron en 1951 una fórmula empírica que representa los fenómenos de relajación asimétricos, como en la molécula de glicerol. La relajación Davidson-Cole está representada por la ecuación [37]

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_{D-C})^\beta} \quad 5$$

donde $0 \leq \beta \leq 1$ y es una constante característica del material que denota un ensanchamiento asimétrico del semicírculo (ver semicírculo en la parte derecha de la *Figura 11*). En la zona de baja frecuencia, ϵ' permanece sin cambio al incrementar el valor de β desde 0 hasta 1. Sin embargo, en la zona de alta frecuencia (parte izquierda de la *Figura 10*), ϵ' disminuye al incrementar el valor de β . Es de hacerse notar que para $\beta = 1$ se tiene una relajación de Debye. Observaciones similares se tienen para el coeficiente de pérdida ϵ'' , ya que β incrementa en la zona de baja frecuencia y disminuye al incrementar β en la zona de alta frecuencia. El punto principal a notar es que la curva de ϵ'' versus ϵ' pierde simetría en ambos lados de la línea paralela al eje ϵ'' y desplazando el valor máximo del pico hacia frecuencias menores al disminuir el valor de β .

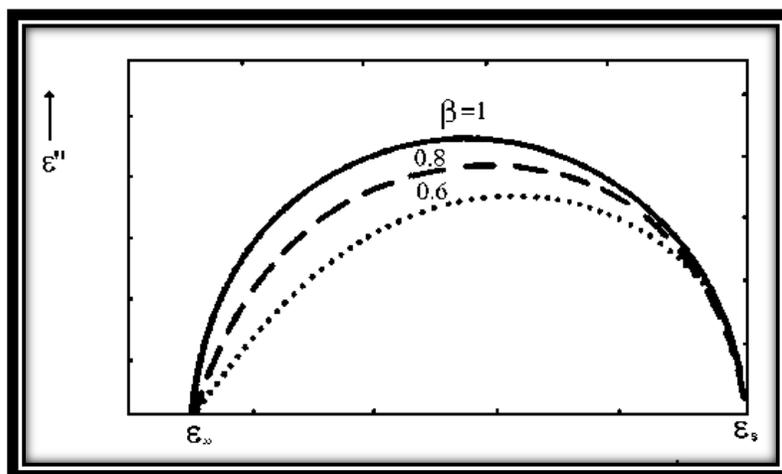


Figura 11. Permitividad compleja asociada a la expresión de Davidson-Cole.

2.3.2.5 Relajación Havriliak-Negami

En un intento por estudiar la dispersión α , Havriliak y Negami obtuvieron mediciones de propiedades dieléctricas de varios polímeros. La dispersión α en un polímero es el proceso asociado con la temperatura de transición vítrea donde muchas propiedades físicas cambian de una manera significativa. En varios polímeros el plano complejo de la gráfica de ϵ'' versus ϵ' es lineal en la zona de altas frecuencias, y se genera un semicírculo en la zona de bajas frecuencias. Los intentos de ajustar este comportamiento a un semicírculo (Cole-Cole) se consigue en la zona de bajas frecuencias, pero no a más altas frecuencias. Similarmente, un intento de ajuste a semicírculo sesgado (Davidson-Cole) se consigue en la zona de bajas frecuencias pero no a más altas frecuencias.

La función de Havriliak-Negami es muy utilizada para describir la relajación en polímeros amorfos que exhiben formas asimétricas cerca de la temperatura de transición vítrea T_g .

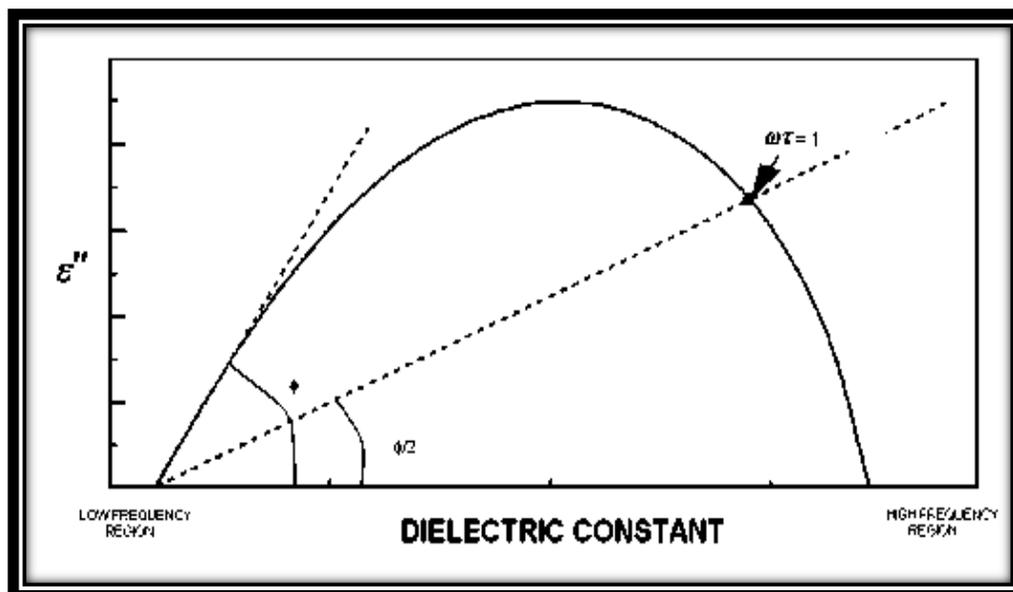


Figura 12. Gráfica de Argand para la relación Havriliak-Negami. Aquí ϕ es el ángulo límite descrito para el parámetro β (describe que tan sesgado es el semicírculo).

2.3.3 Relajaciones dieléctricas en polímeros

Desde el punto de vista experimental, el estudio de los procesos de relajación, de la microestructura y de las propiedades de los materiales poliméricos o de sus mezclas constituye un área de gran actividad científica [38]. Los materiales poliméricos se caracterizan por su comportamiento complejo, dando lugar a un gran número de fenómenos jerarquizados (desde movimientos locales hasta movimientos de larga escala) que dependen en última instancia de la naturaleza de las unidades repetitivas que forman las cadenas. La estructura molecular va a determinar a su vez la naturaleza del material (amorfo o semicristalino), y afecta a procesos básicos como las relajaciones secundarias, la transición vítrea y las transiciones de fase.

Los diferentes tipos de procesos de relajación se presentan usualmente en materiales poliméricos sólidos, y estos serán dieléctricamente activos si presentan una significativa orientación de sus dipolos moleculares. La multiplicidad de los procesos de relajación es vista más fácilmente en una gráfica de pérdida dieléctrica (ϵ'') a frecuencia constante como una función de la temperatura. Al incrementar la temperatura, los diferentes movimientos moleculares se vuelven sucesivamente energizados y disponibles para una orientación dipolar. Así, en la dinámica molecular de materiales poliméricos los procesos de relajación dieléctricos por convención envuelven una serie de estos procesos que son llamados α, β, \dots etc. de forma sucesiva [39].

En el caso de los polímeros amorfos, el evento dinámico más importante es la relajación α (relacionada con la transición vítrea), aunque se producen otros procesos en la escala de tiempo de los picosegundos, o procesos dinámicos asociados a relajaciones secundarias llamada relajación β . Las relajaciones α y β parecen ser claramente diferentes en cuanto a su dependencia con la temperatura y la forma de la relajación. Sin embargo, convergen a altas temperaturas y frecuencias (muy por encima de la transición vítrea), fenómeno que ha dado lugar a interesantes

resultados en cuanto a la naturaleza y la relación existente entre ambos procesos dinámicos.

En concreto parece existir una dependencia entre las fracciones de relajación correspondientes a ambos procesos y la flexibilidad de los sistemas poliméricos. El efecto de la estructura molecular en las relajaciones se pone de manifiesto en ciertos materiales poliméricos, en los que la superposición de las relajaciones α y β se produce a temperaturas ligeramente superiores a la transición vítrea, la relajación β está ausente, o relajaciones en principio atribuidas a grupos laterales ligados a la cadena principal, cumplen criterios que se asignan a relajaciones producidas por segmentos que forman parte de la cadena principal del polímero. Estos estudios ponen de manifiesto la falta de teorías que expliquen la enorme influencia que tienen pequeñas diferencias estructurales en los fenómenos dinámicos [39]. Una representación esquemática de estos procesos moleculares de relajación se representa en la *Figura 13*.

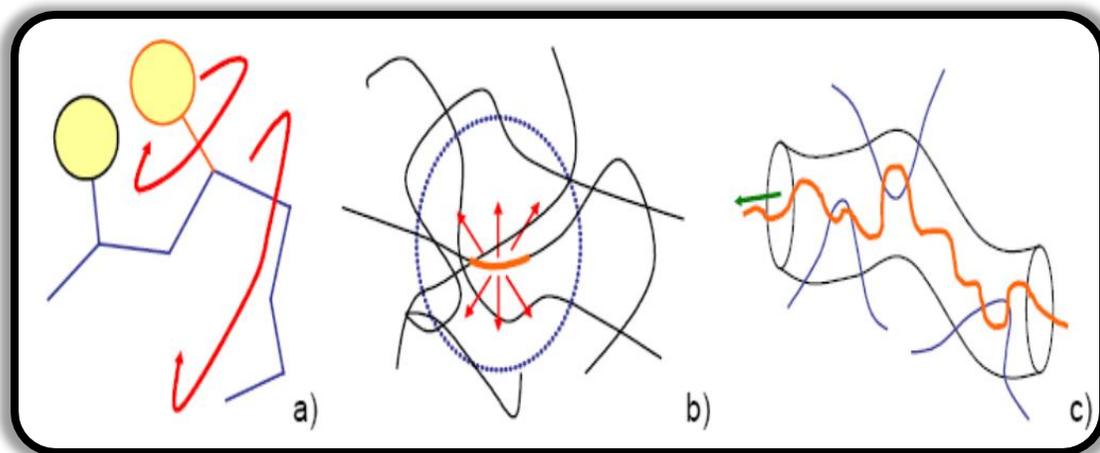


Figura 13. Movimientos moleculares que pueden encontrarse en sistemas poliméricos a) Movimientos locales asignados a relajaciones que ocurren en el estado vítreo (procesos γ , δ , β , entre otros); b) Movimientos cooperativos de segmentos asignados a la dinámica de transición vítrea (relajación α); c) procesos lentos atribuidos a movimientos entre los segmentos entrelazados de la cadena.

Un detallado análisis de las relajaciones requiere barridos isotérmicos de la permitividad relativa (ϵ^*) y del factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') como una función de la frecuencia f para que el movimiento efectivo del dipolo y la energía de activación de los tiempos de relajación puedan ser obtenidos. El comportamiento gráfico típico de ϵ'' y ϵ' respecto de la frecuencia (valores típicos de $\log f$), se muestra en la *Figura 14*.

Esta representación gráfica de los datos dieléctricos es llamada *espectros dieléctricos*. A partir de estas gráficas los tiempos de relajación pueden ser obtenidos para los procesos individuales de relajación como función de la temperatura. Se observa que la respuesta para el coeficiente de pérdida (ϵ'') se presenta en forma de picos, mientras que el coeficiente de almacenamiento (ϵ') muestra una disminución drástica en forma de escalones.

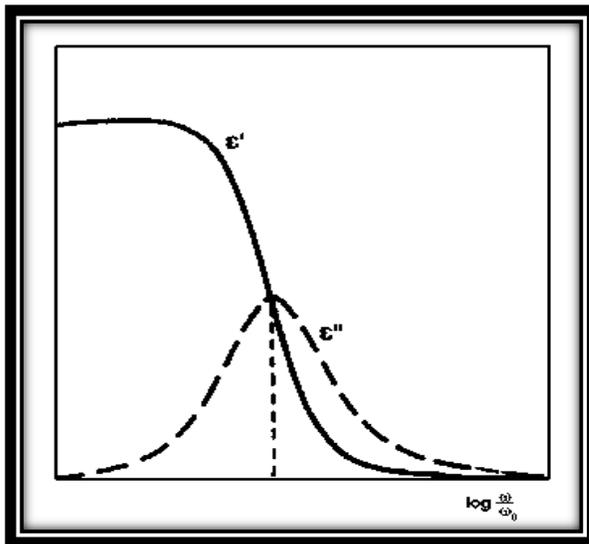


Figura 14. Curvas características de una relajación dieléctrica en los procesos dieléctricos.

Cuando se estudia un polímero sometido a un estímulo dinámico, usualmente exhibe varias relajaciones. Además, los picos del coeficiente de pérdida (ϵ'') son usualmente amplios y algunas veces son asociados a procesos superpuestos. La velocidad de relajación, la forma del pico del coeficiente de pérdida y la fuerza de la relajación, dependen del movimiento asociado para procesos de relajación bien establecidos [40]. En general los mismos procesos de relajación/retardación son responsables de

la dispersión mecánica y dieléctrica, observadas en materiales polares [39]. En materiales con baja polaridad las relajaciones dieléctricas son muy débiles y no son fáciles de detectar.

2.3.3.1 La relajación α

La relajación α está relacionada con la transición vítrea de los sistemas poliméricos y por esa razón es también llamada transición vítrea dinámica. En general la relajación α y la relación del fenómeno de transición vítrea no están bien entendidas y la descripción real microscópica de la relajación permanece sin resolver, además de ser un problema recurrente en la ciencia de los polímeros [41]. Sin embargo es bien aceptado que la dinámica de la transición vítrea está asociada con el movimiento cooperativo de segmentos de la cadena [37], esto significa que es originada por movimientos de un segmento específico en conjunto con su entorno. Para muchos polímeros amorfos la relajación α tiene las siguientes peculiaridades:

En el proceso α , la viscosidad y consecuentemente el tiempo de relajación incrementa drásticamente cuando la temperatura disminuye. Así la dinámica molecular está caracterizada por una amplia distribución de los tiempos de relajación y consecuentemente tiene una respuesta diferente a un comportamiento Debye. Posee una fuerte dependencia de la temperatura y presenta cambios no lineales cuando la activación térmica está presente. Tanto para la viscosidad como para el tiempo de relajación, se observa un drástico incremento con la disminución de la temperatura, así desarrollan una curvatura cerca de la T_g .

Esta dependencia se describe perfectamente por la ecuación de *Vogel-Fulcher-Tammann* (VFT), [39,41]

$$\log f_{p\alpha} = \log f_{\alpha,\infty} = \frac{A}{T - T_0} \quad 6$$

donde $\log f_{\alpha,\infty} = 10^{10} - 10^{13} \text{ Hz}$ y A son constantes, y T_0 es la tan llamada transición vítrea ideal o *Temperatura de Vogel*, que es generalmente 30-70 K menor que la temperatura de transición vítrea T_g [37,41].

En general los procesos α están bien definidos en el dominio de la frecuencia y muestra un pico relativamente amplio y asimétrico. Varias funciones como Cole-Cole y Davidson-Cole en el dominio de la frecuencia son capaces de describir picos simétricos y asimétricos. El más general de estos modelos es el modelo de la función de Havriliak y Negami mostrado anteriormente [41].

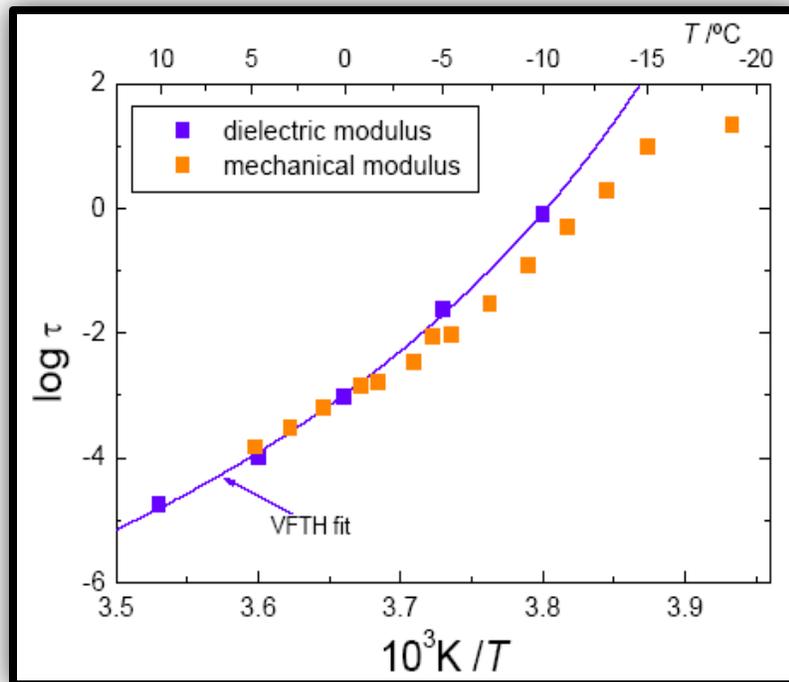


Figura 15. Relajación α obtenida por Espectroscopía Dieléctrica y Mecánica para el polisiloxano. La línea en azul es el comportamiento VFT para los datos dieléctricos.

2.3.3.2 La relajación β

El origen de esta relajación puede ser de dos tipos; ya sea por movimientos localizados de la cadena principal o por movimiento de grupos laterales ligados a la cadena principal. Este tipo de dinámica local permanece activa regularmente cuando el polímero se encuentra en el estado vítreo [39], i.e, cuando los movimientos a gran escala de la cadena están inactivos.

Estos procesos son activados térmicamente y la dependencia de de la velocidad de relajación con la temperatura, es descrita por la ecuación de Arrhenius, esto es:

$$f_{p\beta} = f_{\alpha,\beta} \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad 7$$

donde $f_{\alpha,\beta}$ es el factor preexponencial, y E_a es la energía de activación. La energía de activación está asociada con la pendiente de la gráfica $\log f_{\alpha,\beta}$ versus $1/T$, y depende de las barreras de rotación interna y del entorno del grupo o especie en movimiento.

En el dominio de la frecuencia, la relajación dieléctrica β muestra picos amplios y simétricos del coeficiente de pérdida, y en muchos casos sus amplitudes se encuentran entre 4-6 magnitudes [41]. La diversidad de los entornos moleculares (heterogeneidad estructural) de la relajación, y consecuentemente la variedad de barreras energéticas, contribuye para que se presenten estos picos de gran amplitud [39]. Generalmente $\Delta\epsilon_\beta$, que representa la fuerza de esta relajación, incrementa con la temperatura. Esta fuerza dieléctrica es mucho más baja en los procesos de relajación β comparada con la de los procesos de relajación α . La fuerza relativa depende de que puedan ocurrir muchas orientaciones de grupos dipolares a través de movilidades limitadas por los procesos β .

2.3.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El Análisis Dinámico Mecánico (DMA), es una técnica donde una pequeña deformación es aplicada a una muestra de forma cíclica. El Análisis Dinámico Mecánico es también llamado *Análisis Dinámico Termo Mecánico (DMTA)* [42] y es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada y más potente para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Permite estudiar la estructura y propiedades mecánicas de los sólidos y líquidos viscoelásticos a través de su módulo mecánico y de amortiguamiento.

La naturaleza viscoelástica de los materiales poliméricos es un tema de importancia teórica y práctica. Como su nombre lo indica, el comportamiento frente a las fuerzas externas es intermedio entre un sólido elástico y un material viscoso. Es importante hacer notar la dependencia que tienen las propiedades mecánicas de los polímeros con la temperatura y el tiempo cuando se compara con otros materiales estructurales como los metales. Existe un gran número de factores estructurales, y en conjunto con la composición química determinan la naturaleza del comportamiento mecánico de los materiales poliméricos como son: el peso molecular, el grado de entrecruzamiento, la cristalinidad, la orientación molecular y de las cargas dieléctricas entre otros. También existen factores externos que influyen en el comportamiento mecánico, y que pueden hacer que un polímero se comporte como un material vítreo, quebradizo, dúctil o elastómero, estos factores son: la temperatura, el tiempo, la frecuencia, el tipo de deformación, la historia térmica o el entorno ambiental. Además depende de las condiciones de temperatura y velocidad de aplicación de esfuerzos durante una medición.

El DMA proporciona información importante sobre la temperatura de transición vítrea T_g , la cristalinidad y el grado de entrecruzamiento de polímeros [43]. Además puede también medir sub transiciones de T_g , como las transiciones β, γ, δ , en muchos materiales que algunas técnicas como la DSC no pueden detectar.

2.3.4.1 Módulo de almacenamiento E' y Módulo de pérdida E''

En los ensayos dinamomecánicos una tensión oscilatoria casi siempre sinusoidal es aplicada a la muestra, por tanto, si un cuerpo viscoelástico es sometido a una tensión que varíe sinusoidalmente, la deformación que se produce también oscilará de forma sinusoidal, aunque no estará en fase (en el caso de un sólido elástico) ni en oposición de fase (en el caso de líquidos viscosos) con la tensión, así la deformación estará desplazada un ángulo $\delta < 90^\circ$ (ver Figura 16)

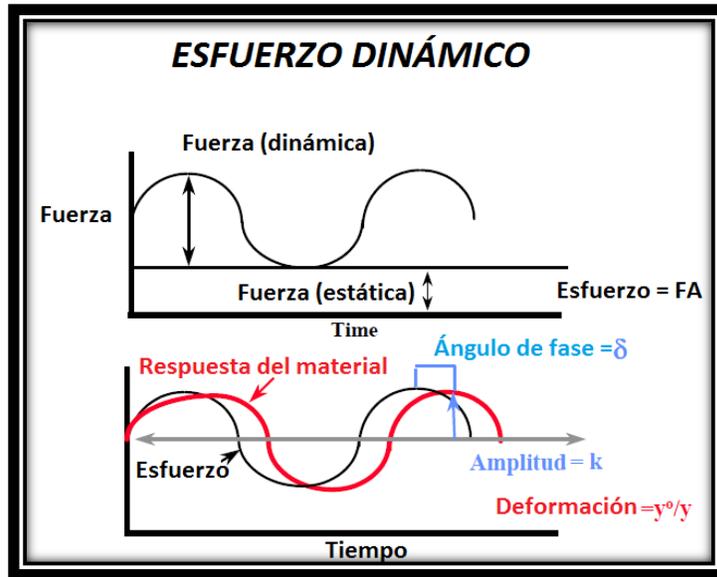


Figura 16. Respuesta de un material cuando es sometido a un ensayo DMA.

Cuando se realiza el análisis DMA, el polímero es sometido a una excitación periódica, de amplitud σ_0 y frecuencia angular ω se produce una deformación periódica ε de amplitud ε_0 , existiendo entre ellos un desfase δ , esto puede escribirse como:

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t)} \quad 8$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad 9$$

donde t es el tiempo e i es la unidad imaginaria.

Ese ángulo de desfase o pérdida, dependerá de la cantidad de movimiento interno que ocurra en el mismo rango de frecuencias que la tensión impuesta. Esto puede entenderse como un proceso de amortiguamiento que, en la zona de transición, mide la imperfección en la elasticidad, es decir, el amortiguamiento reduce la respuesta instantánea del material. Parece entonces evidente que una parte de la energía que se pone en juego se almacena en forma de energía potencial elástica y que la otra parte se disipa en forma de calor.

Se dice que el comportamiento viscoelástico es lineal cuando la deformación como la velocidad de deformación son infinitesimales y las relaciones temporales tensión-deformación se pueden definir mediante ecuaciones lineales de coeficientes constantes. En este caso la razón tensión/deformación será sólo función del tiempo. Como ya se ha mencionado, siempre que el comportamiento viscoelástico sea lineal provocará una deformación sinusoidal pero desfasada.

Si aplicamos la teoría lineal de la viscoelasticidad, encontramos que la relación tensión/deformación es una magnitud compleja que posee dos componentes, una en fase y la otra desfasada en 90°

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E^* = E' + iE'' \quad 10$$

donde E^* es el módulo dinámico en notación compleja, E' es el componente de la razón entre la tensión y la deformación aplicada en fase, E'' es la componente desfasada de dicha razón. Ambas tienen significados físicos ya que E' se relaciona con la energía mecánica almacenada por ciclo en la muestra cuando es sometida a una deformación, y es por eso que se le llama *módulo de almacenamiento*; es la respuesta elástica y corresponde a la energía totalmente recuperable. La otra componente, E'' , es la respuesta viscosa, recibe el nombre de *módulo de pérdida* y está relacionada con la energía disipada por ciclo en forma de calor cuando se deforma la muestra.

Por otro lado, el amortiguamiento es el parámetro que evalúa en el material la razón del módulo de disipación respecto del módulo de almacenamiento por ciclo, y se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdida $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 11$$

El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica; por tanto pueden moverse tanto grupos pequeños como segmentos de la cadena. El movimiento de segmentos de cadenas ocurre a bajas frecuencias en las proximidades de la T_g . Cualquier deformación mecánica macroscópica que experimente un polímero conlleva reajustes moleculares internos complicados. Cuando un polímero se encuentra por debajo de la transición vítrea podemos decir que el amortiguamiento puede ser pequeño, pues casi toda la energía almacenada en la deformación del material se recupera rápidamente cuando se elimina la tensión E^* es aproximadamente igual a E' porque E'' es muy pequeño frente a E' . De este modo $\tan \delta$ será menor que 1 con valores alrededor de 10^{-2} .

2.3.4.2 Parámetros viscoelásticos

Después de que una muestra se somete a un análisis DMA, estos tres parámetros viscoelásticos pueden ser utilizados para determinar la T_g ; el módulo de almacenamiento E' (parte real de módulo complejo), el módulo de pérdida E'' (parte imaginaria) y el factor de pérdida $\tan \delta$ (la relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida).

En la *Figura 17* se muestra un análisis por DMA típico, en esta figura se observa la T_g para un polímero usando los siguientes parámetros [42]:

- **E' Onset (medido al inicio del escalón)**: Ocurre a la más baja temperatura y está relacionado a la falla mecánica.

- ***E'' Peak (máximo del pico)***: Ocurre a temperaturas intermedias respecto de los otros dos coeficientes, está relacionado al cambio de la propiedad física atribuida a la transición vítrea en plásticos. Esto refleja procesos moleculares y coincide con la idea de que la T_g es la temperatura a la que comienza el movimiento de los segmentos.
- ***Tan δ Peak (maximo del pico)***: Ocurre a la más alta temperatura y es el más comúnmente utilizado en la literatura. Es una buena medida para la transición entre el estado vítreo y gomoso de un polímero. La altura y forma del pico $\tan \delta$ cambia sistemáticamente con el contenido de fase amorfa.

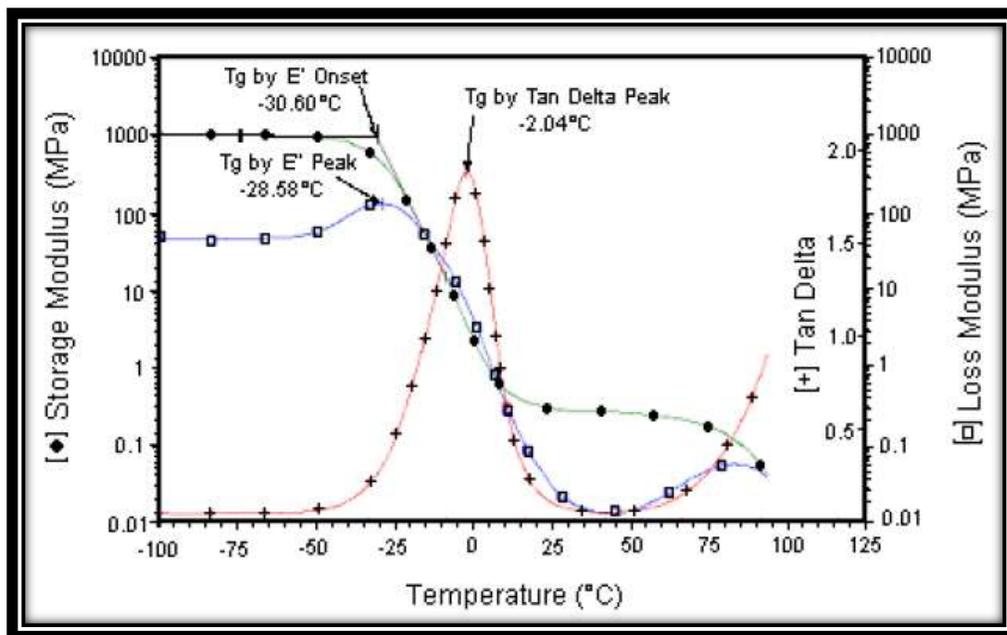
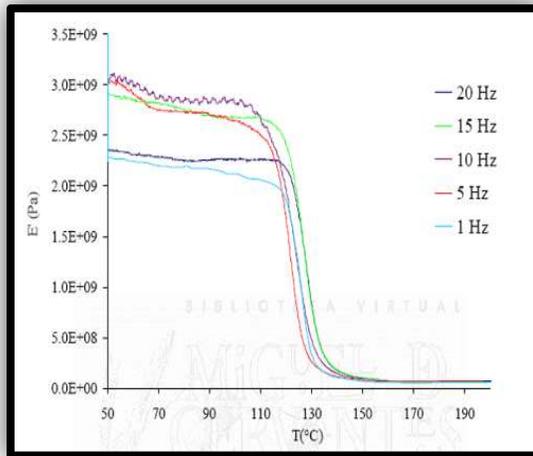


Figura 17. Parámetros viscoelásticos que definen a la T_g en un análisis DMA.

En una curva dinamomecánica se puede observar la evolución del estado de un polímero durante un experimento dinámico. Estas curvas son como huellas dactilares, ya que cada polímero despliega siempre los mismos picos característicos, por lo que mediante un gráfico DMA se puede conocer el material con el cual se está trabajando.

Los métodos dinámicos proporcionan más información que un simple experimento de relajación de tensión porque cubren rangos de temperatura y frecuencia mucho más amplios: los resultados de estos experimentos son muy sensibles a la estructura molecular de los polímeros.



a) Módulo de almacenamiento

b) Módulo de pérdida

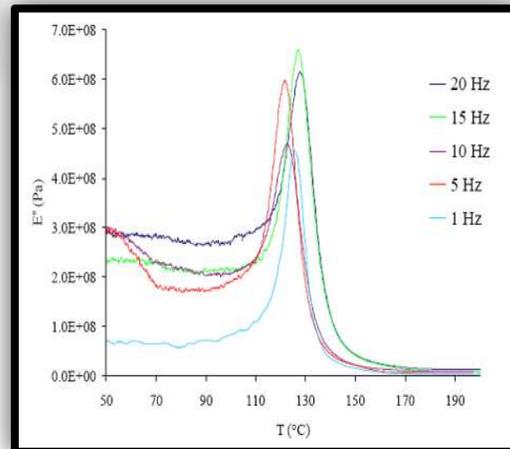


Figura 18. Módulo de almacenamiento y pérdida a distintas frecuencias

2.3.4.3 Aplicaciones del DMA

El interés industrial en torno al análisis dinamomecánico se centra en el conocimiento de la temperatura de transición vítrea T_g del material y su comportamiento a largo plazo. Esto es lógico ya que es el parámetro más importante para la determinación indirecta de tiempos de vida media, degradaciones químicas, degradaciones térmicas, etc. La transición vítrea es una propiedad fundamental en el estudio del comportamiento mecánico de polímeros. Esto se debe a que existen relaciones de

temperatura-tiempo, y a que se puede estudiar a nivel molecular utilizando, por ejemplo, las relajaciones dinamomecánicas o dieléctricas. De esta forma es posible adquirir un conocimiento de los orígenes moleculares de la viscoelasticidad. Sin embargo la naturaleza exacta de la transición vítrea es todavía discutible y muchas teorías son incluso contradictorias. El carácter dinámico de este proceso parece estar bien establecido, aunque queda muy lejos de considerarse completamente entendido. La *Tabla 3* resume las aplicaciones más importantes del Análisis Dinámico Mecánico.

Tabla 3 Principales aplicaciones de DMA

Aplicaciones de DMA

- *Determinación de las propiedades mecánicas: módulos y amortiguamiento de materiales viscoelásticos a lo largo de varias frecuencias.*
 - *Detección de movimientos moleculares*
 - *Desarrollo de relaciones entre las propiedades y la estructura del material como son:*
 - *Transición vítrea*
 - *Transiciones secundarias*
 - *Cristalinidad*
 - *Pesos moleculares*
 - *Compatibilidad de fases*
 - *Compositos*
 - *Envejecimiento físico y químico*
 - *Efectos de aditivos*
-

2.4 Dinámica molecular en mezclas basadas en PVA

Con la aparición de nuevos materiales y síntesis químicas de compuestos base polimérica y con la finalidad de mejorar sus propiedades, las mezclas de polímeros han tenido un creciente desarrollo en las últimas décadas [15]. Desde el punto de vista científico, en las mezclas de polímeros, el análisis de la relación entre sus propiedades y su estructura permite entender la dinámica molecular de las interacciones entre los polímeros y los constituyentes de una mezcla. Desde el punto de vista tecnológico la comprensión de la transición vítrea es importante debido a que las propiedades de una mezcla de polímeros van a depender de manera crucial de si la temperatura a la que se estudia dicha mezcla está por encima o por debajo de la T_g [33].

En el caso de las mezclas de polímeros, el estudio de su dinámica molecular es aún más compleja, y a la par importante, debido a las implicaciones tecnológicas. Cuando los polímeros presentan temperaturas de transición vítrea diferentes y son miscibles, los procesos de relajación α de los componentes se ensanchan notablemente con respecto a los polímeros puros. Además las mezclas suelen presentar distinta movilidad segmental. El hecho de que estas manifestaciones tengan el mismo origen o sean independientes es objeto de debate, aunque parece ser que el ensanchamiento de la transición puede ser explicado considerando efectos de conectividad de cadena, mientras que la movilidad segmental podría estar ligada a fluctuaciones de concentración activadas por la temperatura [38].

Entre los diferentes polímeros que han sido reportados ser miscibles, en muchos estudios, se han caracterizado químicamente mezclas en donde está involucrado el PVA, estas mezclas han sido estudiadas por diferentes técnicas para estudiar sus procesos de relajación y caracterizar así su T_g . Las mediciones dieléctricas, dinámicas y por calorimetría para estudiar los procesos de relajación existentes en el PVA puro así como de sus mezclas han sido estudiadas por varios autores.

2.4.1 Estudios por Espectroscopía Dieléctrica (DS)

Aunque existen varias técnicas para investigar la miscibilidad en polímeros, la Espectroscopía Dieléctrica (DS) es una de las más sensibles, ya que mide la diferencia significativa entre los segmentos dinámicos de una mezcla de polímeros y sus componentes individuales [15]. En la mayoría de los estudios que se han reportado para la determinación de la T_g de las mezclas de PVA, se incluye DS y a través de ésta técnica, se han reportado discrepancias en la asignación de la naturaleza de los diferentes procesos de relajación del PVA en el mismo intervalo de temperatura analizado; como es el caso del comportamiento lineal o tipo *Arrhenius* y el comportamiento no lineal o *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)*.

Es importante mencionar, que todos los análisis realizados por medio de la DS, han sido realizados en intervalos de temperatura teniendo como máximo los 160°C. Por lo tanto, además de la controversia existente acerca de la asignación de la naturaleza de los procesos de relajación del PVA, existe este factor adicional que puede ser clave en la observación del comportamiento real (ya sea lineal o no lineal) de sus procesos de relajación.

2.4.1.1 Reportes de Comportamientos lineales o tipo Arrhenius en PVA y sus mezclas.

Cendoya et al. [28] reportan una investigación de PVA puro y de compósitos basados en PVA, estudiando el efecto magnético de una nanoestructura compuesta de partículas de COFe_2O_4 sobre los procesos de relajación del PVA puro y utilizando muestras con diferente contenido en peso de la sal. Por medio de Espectroscopía Dieléctrica (DS) y Análisis Termo Dinámico Mecánico (DMTA). Estos autores reportan en sus resultados por DMTA (en un rango de temperatura desde -145°C hasta 150°C), la existencia de tres regiones denominadas; relajación α, β y γ a 60°C, -3°C y -70°C respectivamente, y asocian la relajación α con una relajación segmental de la cadena del PVA relacionada con la transición vítrea asignando el valor de 60°C

como la T_g del PVA puro. En la *Figura 19* se muestra la dependencia del tiempo de relajación (τ) respecto de la temperatura para las relajaciones α, β y γ a cuatro diferentes frecuencias reportadas por Cendoya et al. El ajuste teórico de estos sus datos experimentales para las tres relajaciones sugiere un comportamiento lineal o Arrhenius. Respecto a las relajaciones β y γ los autores las asocian al efecto plastificante del agua, ya que estas regiones aparecen como resultado de un contenido de humedad presente en las muestras analizadas. Sin embargo en sus resultados por DS no se menciona a la relajación α y solo reportan una relajación γ en películas secas de PVA puro y PVA-COFe₂O₄, esta relajación la atribuyen a que el efecto plastificante del agua ya no tiene lugar debido al tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras. Adicionalmente se reporta que la T_g del PVA incrementa para composiciones alrededor de 10 % en peso del compuesto utilizado, probablemente como resultado de las interacciones de PVA-COFe₂O₄ reduciendo la movilidad en las cadenas del polímero. Para contenidos superiores a 10 % en peso, la temperatura de transición vítrea disminuye, y ellos lo relacionan a que la absorción del agua ejerce un efecto plastificante. Tal y como se muestra en la *Figura 20*, por efecto de la humedad las relajaciones se desplazan hacia frecuencias menores.

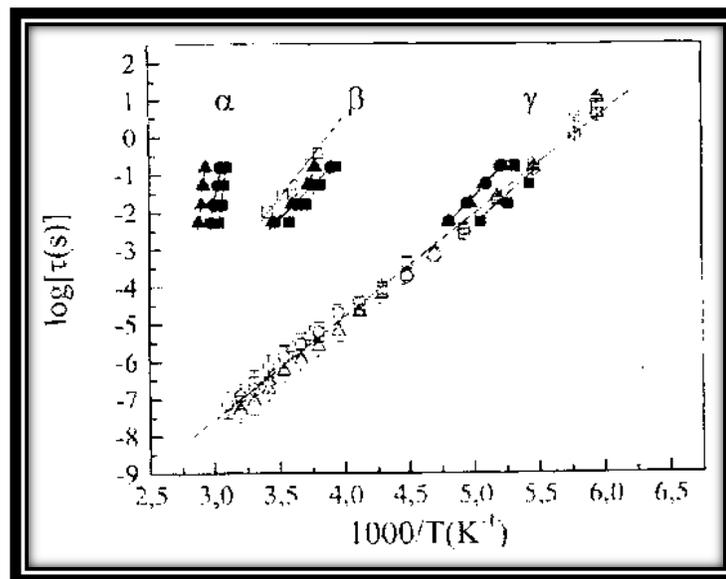


Figura 19. Gráfica de τ versus T para PVA puro y PVA-COFe₂O₄ reportados por Cendoya et al. Se aprecian los procesos de relajación α, β, γ y su ajuste con la ecuación de Arrhenius.

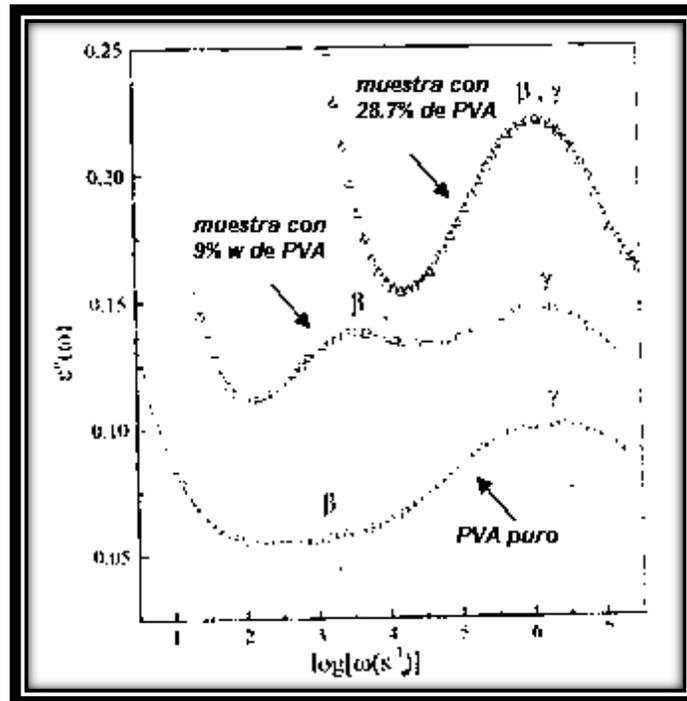


Figura 20. Curvas de pérdida dieléctrica a 20°C para PVA puro y PVA-COFe₂O₄ reportados por Cendoya et al. Después de un tratamiento térmico para eliminar una parte del contenido de humedad. Solo se distinguen las relajaciones α y β

Por otro lado, Migahed et al. [14] analizaron el comportamiento dieléctrico de muestras de PVA y composites basados en PVA utilizando sales de Plomo. Este estudio detallado de las relajaciones dieléctricas de estos compuestos se realizó en un intervalo de temperatura desde 27°C hasta 127°C y en un rango de frecuencia desde 100 Hz hasta 100 kHz. Los autores proponen la existencia de tres transiciones, denominadas; relajación local, relajación primaria y relajación de polarización situadas en las regiones de baja, intermedia y alta temperatura y designadas como relajación β , α_g y α_p respectivamente. La relajación β que se encuentra cerca de 97°C es reportada por los autores como la T_g del PVA puro y la atribuyen a movimientos de torsión, mientras que la relajación α_g es atribuida a movimientos segmentales, ambas relajaciones ocurren en la parte amorfa de la cadena del polímero. En este estudio, la relajación α_p que los autores la atribuyen como polarización interfacial o polarización Maxwell-Wagner, es de tipo Arrhenius,

debido a que la naturaleza de la sal de plomo, la temperatura y la frecuencia influyen en la posición de la intensidad máxima del pico de pérdida y como resultado se obtienen tiempos de relajación relativamente altos (ver *Figura 21*).

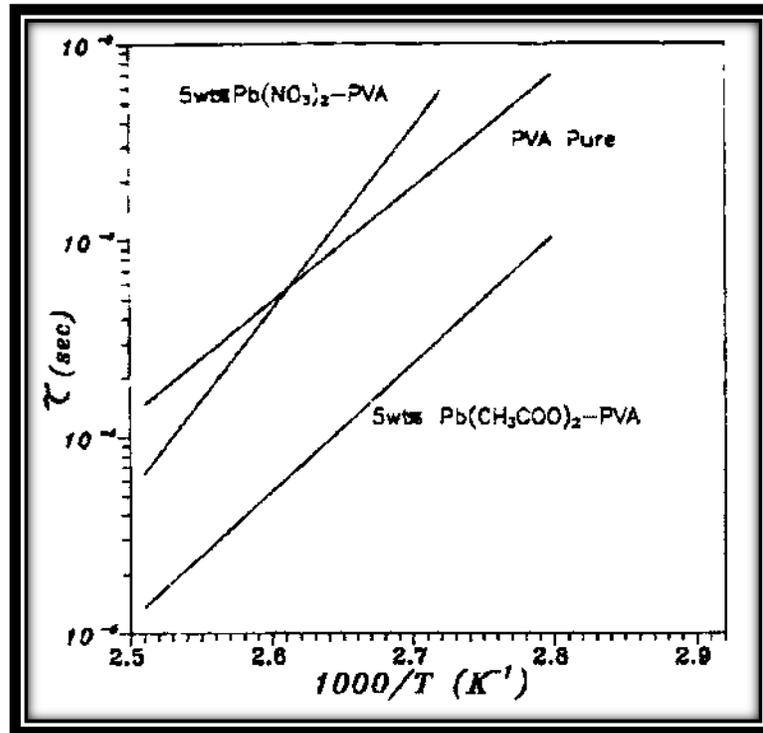


Figura 21. Gráfica de τ vs $1000/T$ para PVA puro y sus compositos basados en sales de Pb reportado por Migahed et al. En esta gráfica se muestra el comportamiento lineal que los autores atribuyen a un efecto de la polarización interfacial de Maxwell-Wagner

Hanafy [20] realizó estudios por DS con muestras de PVA puro y con inclusiones de $GdCl_3$. Las muestras fueron estudiadas en intervalo de temperatura desde $17^\circ C$ hasta $160^\circ C$ y en un rango de frecuencia desde 50 Hz hasta $5 \times 10^6\text{ Hz}$. En este estudio propone la existencia de tres relajaciones designadas como α_a , α_c , y ρ para PVA puro y sus compositos. Menciona que la primera relajación se debe a la rotación de los grupos internos O-H y C=O de la parte amorfa del PVA. La segunda relajación se debe a la relajación de dipolos en la fase cristalina de la muestra y la tercera relajación la atribuye al fenómeno de polarización interfacial de Maxwell-Wagner. Los resultados propuestos por Hanafy para la constante dieléctrica (ϵ') versus

temperatura (ver *Figura 22*) muestran que para una concentración de 2% en peso de GdCl_3 se observan dos picos de relajación. El primero de ellos designado como la relajación α_a ($\sim 67^\circ\text{C}$) y el otro pico determinado como la relajación α_c ($\sim 87^\circ\text{C}$) relacionado con la fracción cristalina de los materiales estudiados. Cuando la concentración del GdCl_3 aumenta a 4% en peso el pico de α_c desaparece y el pico de α_a se encuentra ahora en 74°C . Este valor es el que este autor reporta como la T_g del PVA. El aumento en la T_g lo asocia a la formación de complejos entre el Gd y los grupos OH y CO del PVA al aumentar el porcentaje en peso de GdCl_3 .

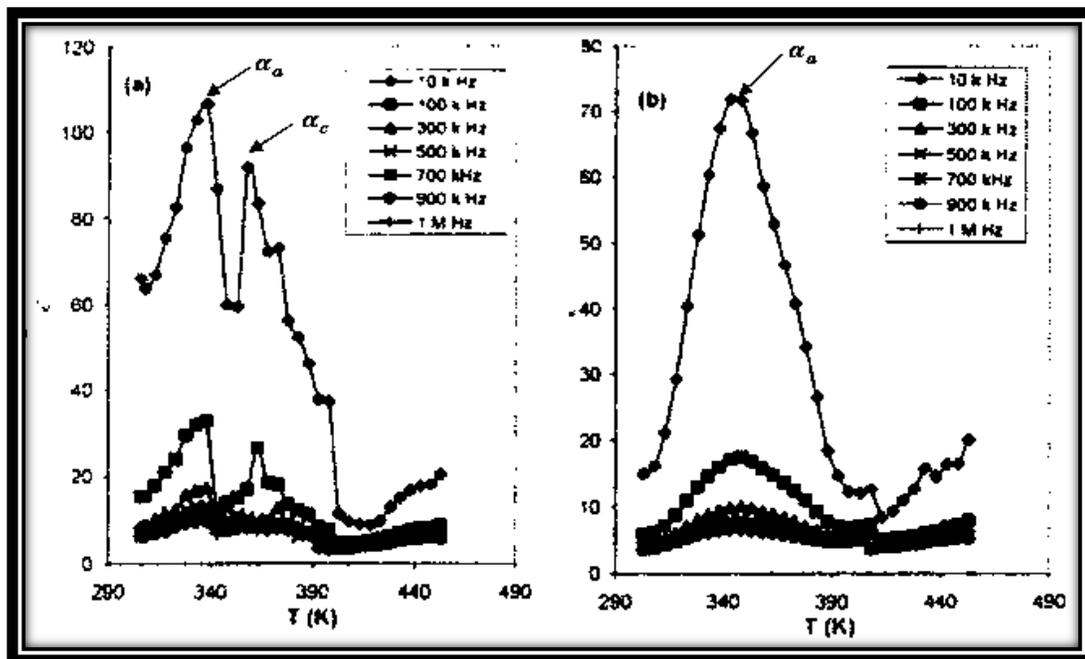


Figura 22. Relación de ε' vs. T para PVA- GdCl_3 reportados por Hanafy. a) PVA con 2% de GdCl_3 ; b) PVA con 4% de GdCl_3

Adicionalmente por medio de la relación de la conductividad (σ) versus $1000/T$ a diferentes frecuencias (mostrado en la *Figura 23*), Hanafy, reporta que todas las muestras con contenidos de 2, 4, 6 y 8% en peso de GdCl_3 , exhiben 2 relajaciones, denominadas como de baja y alta temperatura ($\sim 30^\circ\text{C}$ y 135°C) α_a y α_c respectivamente. Al ser aparentemente lineales, estas dos relajaciones obedecen a

la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, el asegura que este comportamiento lineal se debe principalmente a un mecanismo de conducción, pero no hace alguna discusión acerca de la región que se encuentra entre estas dos relajaciones lineales señalada en la *Figura 23*. Esta región será discutida en la sección de resultados y discusión de este trabajo.

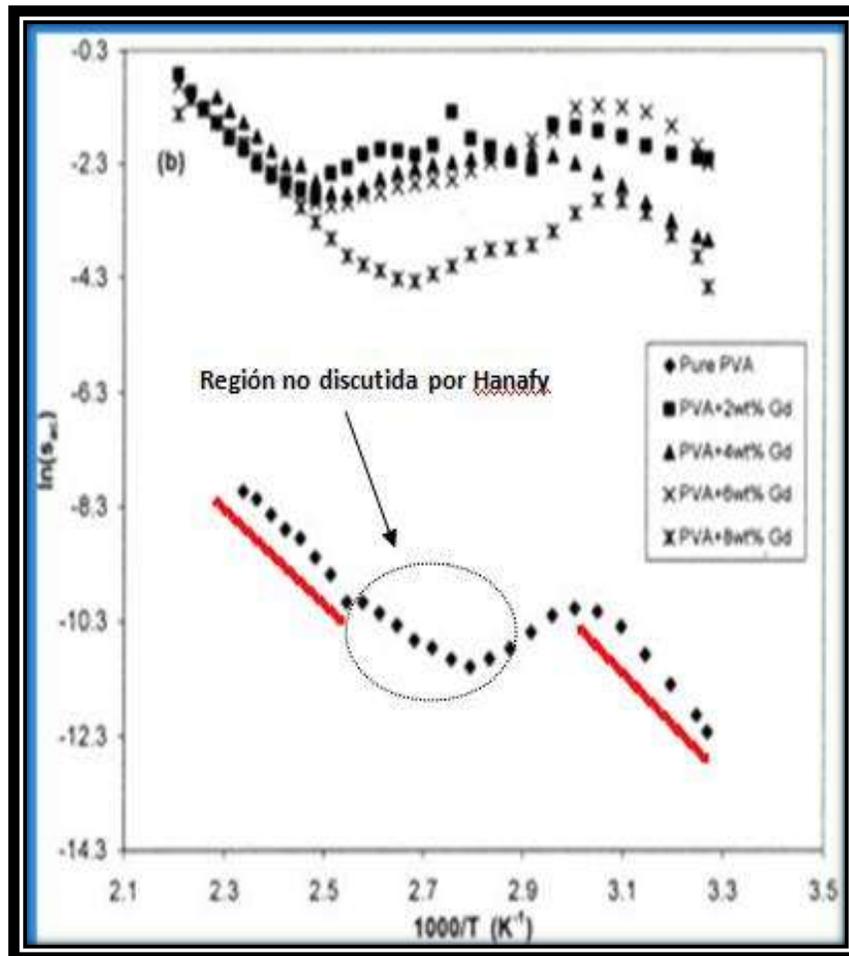


Figura 23. Relación entre σ_c y $1000/T$ para PVA puro y PVA-Gd a 100kHz. Se indica el comportamiento lineal en rojo

En su investigación, Bhargav et al. [48 22] realizaron estudios sobre el comportamiento dieléctrico y térmico de películas de PVA y mezclas basadas en PVA con un sal de sodio. Su estudio por DS se realizó en un intervalo de temperatura desde 30°C hasta 100°C. El incremento de la temperatura causa un

incremento en la conductividad debido al incremento del volumen libre y su respectiva movilidad iónica y segmental, este comportamiento reportan los autores se puede describir con la ecuación de Arrhenius tal y como se muestra en la *Figura 24*, pero no especifican si las muestras analizadas contienen algún porcentaje de humedad.

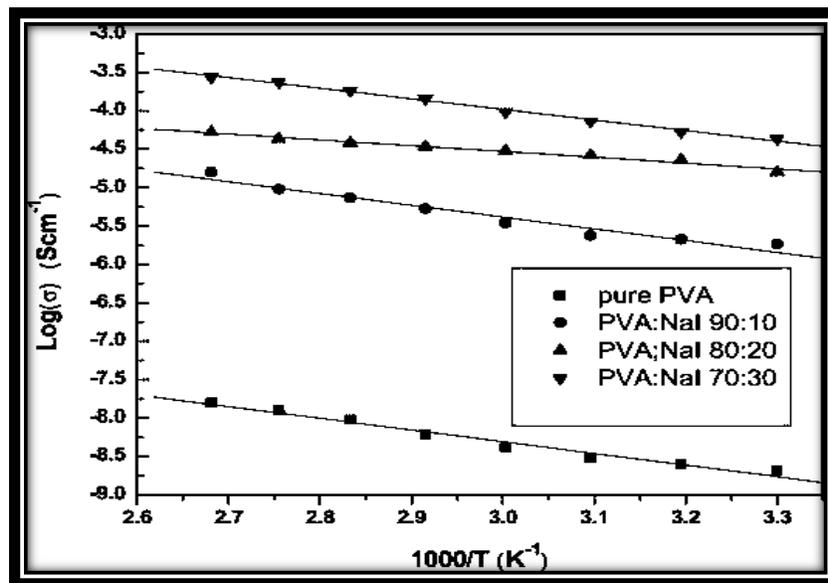


Figura 24. Gráfica de Temperatura versus log conductividad para películas de PVA y PVA-NaI.

2.4.1.2 Reportes de Comportamientos no lineales o tipo Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) en PVA y sus mezclas.

Linares et al. [15] estudiaron la dinámica molecular a través de su comportamiento dieléctrico de PVA y series de mezclas compatibles con Poli (vinil flúor) (PVDF). El análisis se realizó en un intervalo de frecuencia de 10^{-1} - 10^7 Hz y a temperatura de -150°C hasta 150°C. En este estudio la fase cristalina y la fase amorfa de las mezclas muestran dos procesos de relajación; α y β asociados en general al movimiento dinámico de segmentos y a movimientos localizados en la fase amorfa, respectivamente. En la *Figura 25* se muestra la relación de la frecuencia del máximo del pico de pérdida con el recíproco de la temperatura para el proceso de relajación

α . En todas las muestras analizadas con diferentes contenidos en porcentaje de PVDF, la relajación α se muestra como una curvatura en la región de alta frecuencia y es característica de la transición vítrea claramente descrita por la expresión de *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)*. Este comportamiento es característico de movimientos cooperativos de segmentos cuando el material se encuentra a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea T_g . Asimismo con la disminución del porcentaje en peso de PVDF la T_g de la mezcla aumenta. En la *Tabla 5* se resumen los parámetros calculados por estos autores a partir de la ecuación VFT para las mezclas PVDF/PVA, así como de la variación de la T_g con el contenido en peso de PVDF.

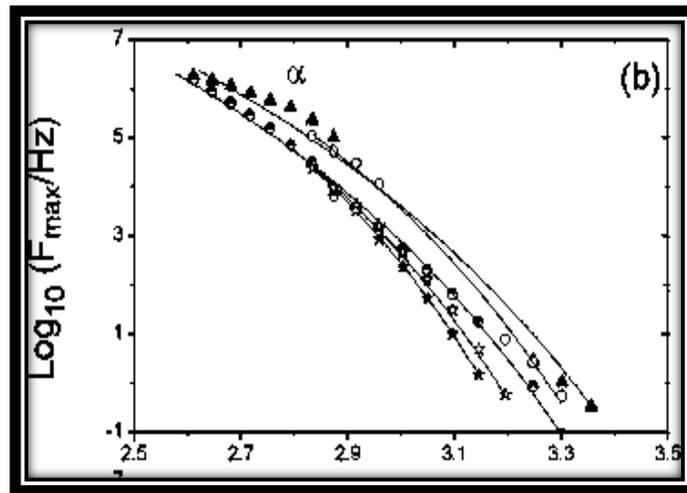


Figura 25. Relación de la Frecuencia de máxima pérdida versus $1000/T$ para PVDF-PVA reportado por Linares et al. Simbología: PVDF (●), PVA (*), y mezclas de diferente composición en peso: (▲) 80/20; (○) 70/30; (◐) 60/40; (*) 30/70.

Tabla 4 Parámetros de la ecuación VFT reportado por Linares et al.

Composition (wt%) (PVDF/PVA)	T_g (K)	T_0 (K)	D	$T^*(K)^a$
100/0	244.4	151.5	14.7	213.1
80/20	277.1	213.3	12.5	285.6
70/30	290.1	229.3	10.1	292.2
60/40	294.0	223.6	11.7	294.7
30/70	295.7	238.3	9.7	301.1
0/100	314.9	245.0	8.9	304.2

^a $T^*(K)$ es definida a $\tau=100$ s

Por su parte, Agrawal et al. [13] llevaron a cabo un estudio de las propiedades calorimétricas y dieléctricas en mezclas de PVA basadas en electrolitos de gel de una solución de tiocianato de amonio 0.2 M (NH_4SCN). Las mediciones por DS se realizaron en un intervalo de frecuencia de 40Hz-100kHz y un intervalo de temperatura de 14°C hasta 100°C. Ellos sugieren que a través de una revisión exhaustiva de las curvas obtenidas por DS en este estudio, las mezclas PVA- NH_4SCN presentan un comportamiento no lineal o tipo *Vogel-Fulcher-Tammann* (VFT) relacionado a la transición vítrea (ver *Figura 26*). Anteriormente en un estudio previo [44] de mezclas de PVA- NH_4SCN se encontraron dos comportamientos separados por la región de evaporación del agua descritos como comportamientos lineales a tipo Arrhenius. Además en este estudio de Shukla y Agrawal, las películas de gel que contienen un porcentaje de PVA mayor de 6.6% en peso también presentan el comportamiento lineal o Arrhenius. Sin embargo, como puede observarse en la *Figura 26*, la descripción de este comportamiento como un comportamiento no lineal es ambigua.

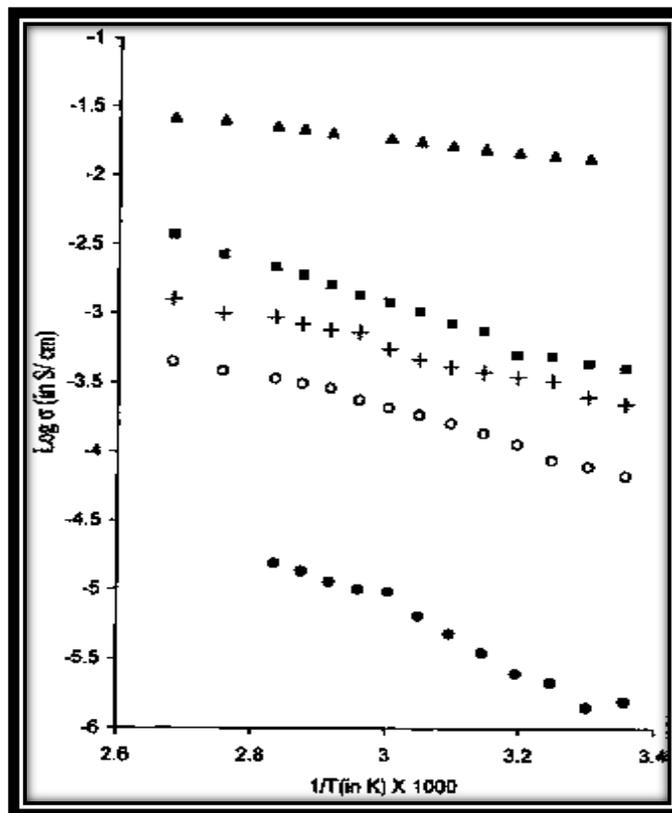


Figura 26. Gráfica de σ versus $1000/T$ para PVA- NH_4SCN reportada por Agrawal et al. NH_4SCN (▲) y geles con un contenido de 3 % (■), 5 % (○), 6.6 % (+) y 8 % (●) de PVA.

En su investigación sobre la adición de diferentes plastificantes y su efecto en mezclas basadas en PVA-PMMA-LiBF₄, Rajendran et al. [45] reportan por análisis dieléctrico desde 29°C hasta 100°C que estas mezclas obedecen a la relación VFT (ver *Figura 27*) y atribuyen este comportamiento a que usualmente varios plastificantes facilitan la movilidad de las cargas, la viscosidad para la migración de iones y el movimiento de segmentos en la matriz del PVA. Sin embargo, no se hace más discusión acerca del porque de este comportamiento ni su relación con el contenido de agua debido a los plastificantes utilizados en este estudio.

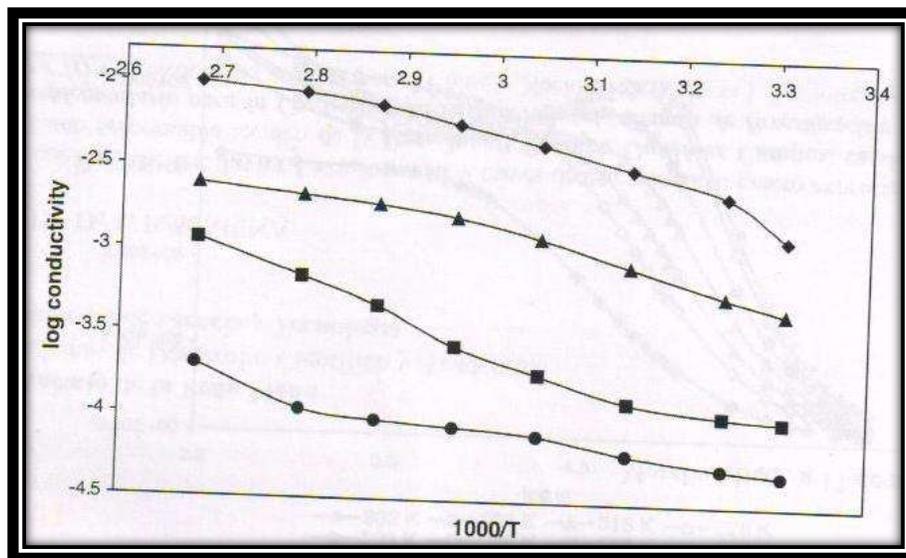


Figura 27. Relación de $\log \sigma$ versus $1000/T$ para PVA-PMMA-LiBF₄ reportado por Rajendran et al. donde se describe un comportamiento no-lineal o tipo VFT.

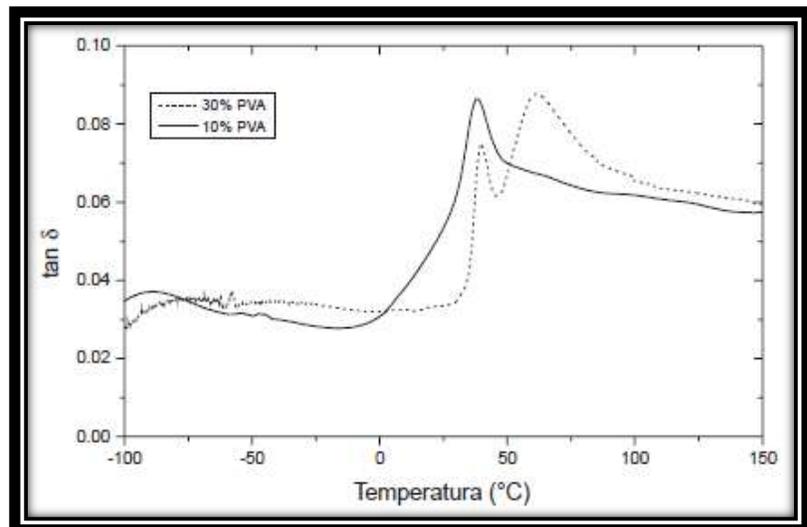
2.4.2 Estudios de PVA y sus mezclas por Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de mezclas de polímeros es el Análisis Dinámico Mecánico (DMA). Esta técnica permite obtener información acerca del entrecruzamiento de polímeros, principalmente de la T_g , además tiene una gran sensibilidad para detectar cambios en la movilidad interna molecular de las mezclas de polímeros. En el caso de PVA puro y sus mezclas existen diferentes reportes de

su T_g a través de esta técnica, sin embargo la asignación de la T_g a través de estudios por DMA solamente, es muy ambigua, ya que los diferentes procesos de relajación se presentan en forma de picos, de los cuales es difícil determinar su naturaleza por lo que es necesario el uso de técnicas complementarias que permitan su clara identificación.

Mendieta-Taboada et al. [46] reportan el estudio de las propiedades térmicas y viscoelásticas de películas elaboradas a base de mezclas de gelatina y PVA utilizando DMA en un intervalo de temperatura desde -50°C hasta 150°C y a una variación de frecuencia de 0.01Hz hasta 200Hz . Sus resultados mostraron que las películas con un 10% en peso de PVA presentan solamente un pico en el espectro de $\tan \delta$. Con el aumento de la concentración de PVA, los espectros muestran dos relajaciones en la gráfica de $\tan \delta$, y se evidencian claramente dos T_g indicando inmiscibilidad entre los dos componentes (ver Figura 28). En este estudio los autores reportan que el primer pico de $\tan \delta$ se presentó a temperatura similar a la de las películas con 10% de PVA ($\sim 38^{\circ}\text{C}$), mientras que el segundo pico se forma alrededor de 62°C , temperatura muy superior a la del primer pico, y sugieren que la T_g menor correspondería a la fracción rica en gelatina, ya que ese mismo pico fue observado en $\tan \delta$, de las películas con menor concentración de PVA, y que la T_g de mayor valor correspondería a la fracción rica en PVA. Sin embargo en este estudio no se menciona el efecto que tiene el contenido de humedad en las muestras analizadas sobre la transición vítrea.

Figura 28. Curvas de $\tan \delta$ de películas de gelatina-PVA reportadas por Mendieta-Taboada et al.



Por su parte, Sarti et al. [16] realizaron un estudio por medio de DMA y DSC para caracterizar mezclas de PVA/colágeno y PVA/gelatina. En su análisis por DMA (en un intervalo de temperatura desde -150°C hasta 230°C y a una frecuencia fija de 3Hz), emplearon el factor elástico de almacenamiento (E') y el factor mecánico de pérdida ($\tan \delta$) como función de la temperatura para obtener información acerca de los procesos de relajación dinámico-mecánicos de las mezclas (ver Figura 29). Cabe mencionar que en este estudio las muestras contenían un 51% de humedad. Ellos reportan dos picos relacionados a la transición vítrea cerca de 50°C y 230°C , estas temperaturas representan las T_g de PVA y gelatina, respectivamente. Este valor para la T_g lo atribuyen a que sólo una pequeña parte de la humedad presente en las muestras se evaporó durante el análisis y el resto del agua ejerce un efecto plastificante, además de que esta transición vítrea representa el movimiento cooperativo de segmentos de la cadena del polímero en el estado amorfo. Sin embargo como en estudios anteriores este comportamiento debido al contenido de humedad aún es impreciso para la determinación exacta de la T_g de la mezcla y/o de los componentes individuales.

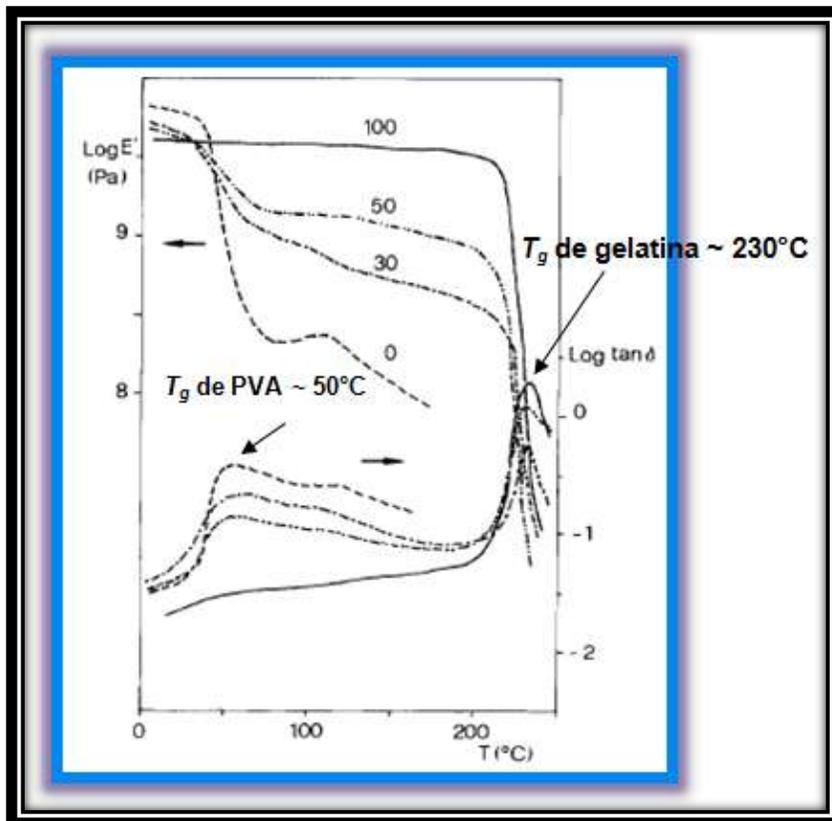


Figura 29.
Relación de E''
vs. T para
PVA/gelatina
reportada por
Sarti et al.

También por medio del DMA, Miura et al. [27] estudiaron las propiedades viscoelásticas y dinámicas de una mezcla de Alginato y PVA (Alg/PVA) con una solución de terborato de calcio (CaB_4O_7). Las mediciones dinámico-mecánicas fueron hechas en un intervalo de temperatura desde -150°C hasta 240°C y a una frecuencia de 11 Hz . La *Figura 30* muestra la variación del módulo dinámico de almacenamiento E' y el módulo de pérdida E'' en función de la temperatura para la mezcla Alg/PVA. En estos datos se observan tres dispersiones mecánicas para diferentes contenidos en peso de PVA. El primero de ellos cerca de -50°C , en segunda instancia un segundo pico relativamente repentino en E'' con un máximo a 70°C , el cual asignaron a la dispersión primaria α_a asociada con la transición vítrea del polímero. En esta región de la temperatura de transición, el módulo dinámico E' disminuye marcadamente desde un valor que los autores llaman “*módulo de enfriamiento*”, indicando que movimientos micro-Brownianos de la cadena principal de las moléculas de PVA llega a ser evidente en las regiones amorfas. La presencia de una dispersión secundaria β_a debido a un modo de relajación local del PVA en la cadena principal es también observado en un rango de 0°C a 30°C en la curva de E'' . Y finalmente, una tercera dispersión que proporciona la mezcla cerca de 100°C , es relacionada con la relajación del PVA en la fase cristalina.

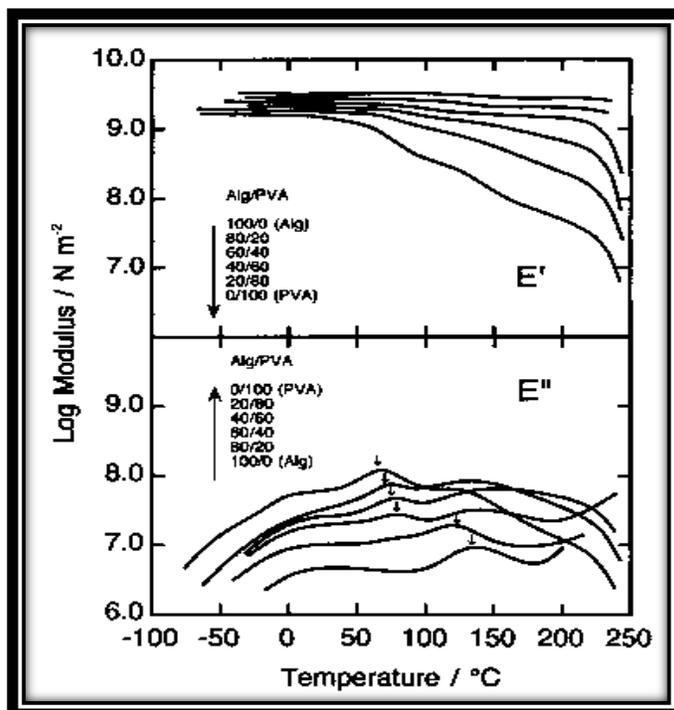


Figura 30. Dependencia de la temperatura con E' y E'' para Alg/PVA. Las flechas indican la posición del pico máximo de la dispersión α_a

2.4.3 Estudios de PVA y sus mezclas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los estudios efectuados por DSC para determinar la T_g de mezclas de polímeros han tenido gran aplicación en los últimos años. Esta técnica es uno de los principales métodos utilizados para la caracterización de materiales poliméricos ya que como se ha mencionado en el apartado anterior abarca un amplio rango de temperatura. Sin embargo, en muchos de los casos, el efecto de la evaporación del agua ha sido repetidamente mal interpretado; en muchos casos como la transición vítrea, debido a que el agua no ha sido adecuadamente eliminada en un primer barrido.

Park et al. [19] reportan el estudio efectuado por medio de DMA y DSC para una mezcla de PVA y Metilcelulosa (MC), las cuales fueron plastificadas con agua y con polietilenglicol 400 (PEG 400), con la finalidad de observar cual es el efecto plastificante de ambas sustancias sobre la mezcla PVA/MC. Las propiedades térmicas de la mezcla PVA/MC analizadas por DSC presentan el cambio de la transición térmica de PVA según su composición en la mezcla (ver *Figura 31*). En el rango de temperatura analizado (desde 150°C hasta 260°C), la MC no mostró ninguna transición. El PVA exhibe una amplia y relativamente marcada endoterma de fusión a través de un pico con un máximo en 228°C. Con un contenido mayor de 80% en peso de MC, éste pico endotérmico del PVA llega a ser cada vez menos prominente y la temperatura de fusión disminuye. A diferencia de su estudio por DMA donde se reporta una T_g de 85°C para PVA seco asociada a una relajación α , en el análisis por DSC no se hace ninguna discusión acerca del origen de las transiciones térmicas en el PVA y no se reporta valor alguno de su T_g ni tratamientos térmicos previos para eliminar el efecto de la humedad.

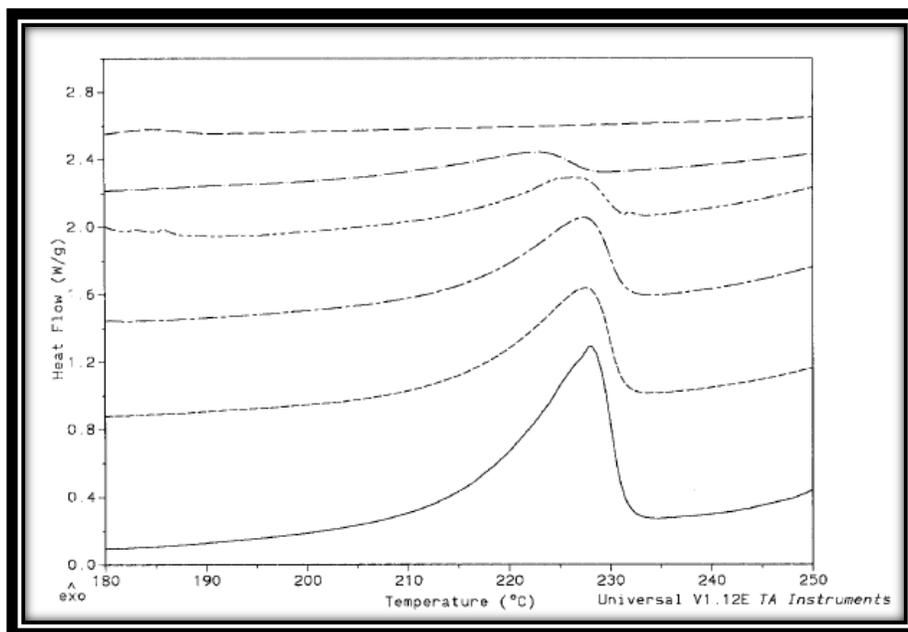


Figura 31. Termogramas obtenidos por DSC para PVA/MC reportados por Park et al. Muestras con diferentes contenidos en peso de PVA/MC: (—) 100/0, (---) 80/20, (- - -) 60/40, (- · - ·) 40/60, (· · ·) 0/100.

Por otro lado, Lagashetty et al. [12] realizaron la síntesis de películas de PVA con óxido de Molibdeno (MoO_3). Los estudios para determinar la T_g de la mezcla se hicieron a través de DSC y se muestran en la *Figura 32*. En ella se puede observar la presencia de dos picos endotérmicos, los cuales están muy separados y cambian a alta temperatura. El primer pico a 91°C corresponde a la remoción de agua y el segundo pico a 200°C es asignado como la temperatura de transición vítrea T_g del PVA. Y en los compuestos con una diferencia de 10°C en la que ellos han designado como la T_g , atribuyendo este comportamiento a un mejor acomodo de las cadenas del PVA con el MoO_3 . La distribución de las partículas MoO_3 incrementa en este caso la estabilidad de las películas de PVA.

Como se puede observar, aún cuando el primer pico a 91°C no ha sido asignado como la T_g del PVA como en casos anteriores, y si ha sido identificado como un efecto de evaporación de agua, en este estudio lo que ha sido identificada como la T_g

del PVA es la temperatura de fusión del mismo. Este hecho es originado debido a que los autores no han realizado un segundo barrido por DSC una vez que el agua se ha removido dando origen a esta confusión.

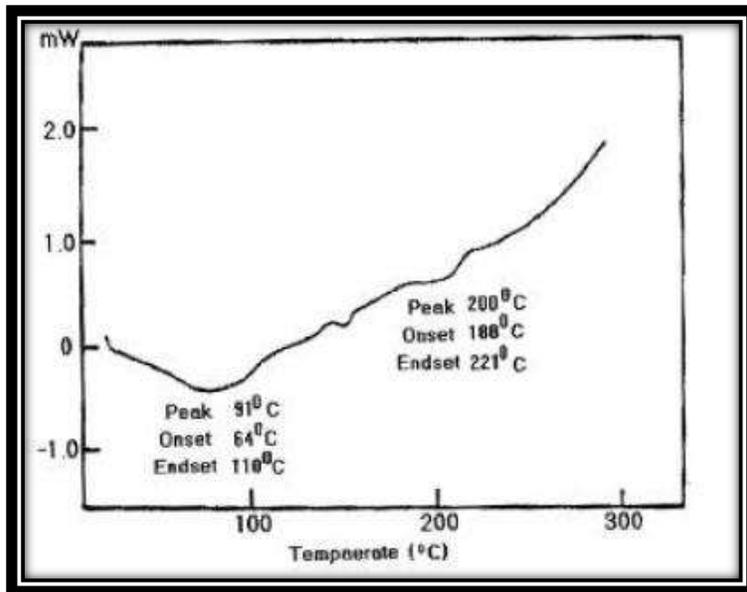


Figura 32. Termograma de DSC para PVA/MoO₃ reportado por Lagashetty et al.

En su estudio por DSC, Agrawal et al. [13] también realizaron análisis en mezclas de PVA basadas en electrolitos de gel de una solución de tiocianato de amonio (NH₄SCN) 0.2 M. El termograma de la *Figura 33* muestra un pico que ellos asignan como la temperatura de transición vítrea T_g del PVA alrededor de 90°C (curva b). Cuando el 2% en peso de PVA es agregado a la solución de NH₄SCN, se observa la existencia de una amplia transición endotérmica (curva d) en un intervalo de temperatura entre 150°C y 210°C. Esta transición la relacionan a la coexistencia de un electrolito complejo PVA/ NH₄SCN. Con la inclusión de 5.5% y 8% en peso de PVA (curvas e y f) observan una fuerte transición endotérmica cerca 35°C, los autores reportan que se debe probablemente a la interacción del grupo OH del PVA con la solución.

En este caso, los autores no realizan tratamientos térmicos previos para la eliminación del agua presente en las muestras, por lo que claramente confunden el efecto de evaporación del agua a 90°C con la T_g del PVA. Esta confusión es muy común en el análisis por DSC de materiales hidrofílicos.

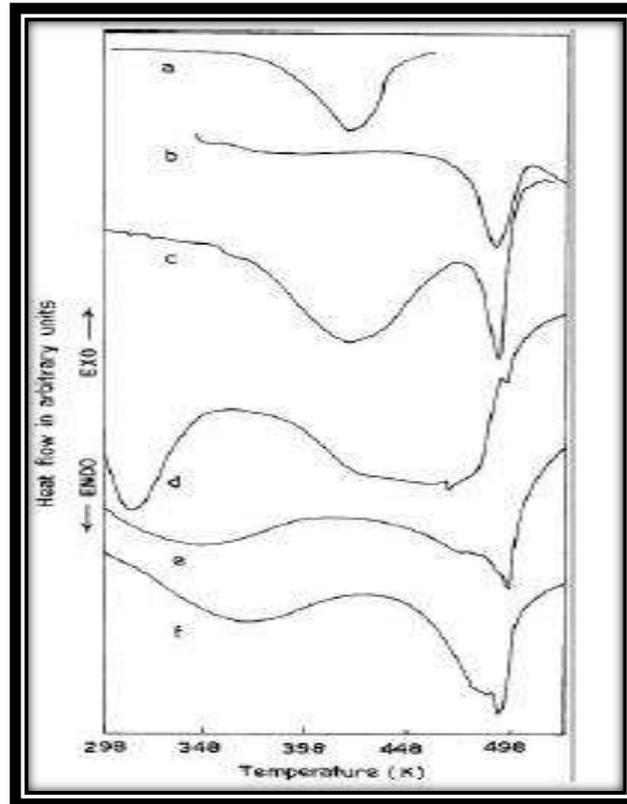


Figura 33. Termograma DSC de PVA-NH₄SCN reportado por Agrawal et al. (a) NH₄SCN, (b) PVA puros y muestras de gel conteniendo (c) 2%, (d) 4%, (e) 5.5% y (f) 8% en peso de PVA.

Por su parte Raju et al. [11] muestran el comportamiento térmico de muestras de PVA con un depósito de cobre (Cu⁺²). En sus resultados por DSC, reportan tres transiciones térmicas asignadas como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de vaporización para diferentes contenidos de cobre en la muestra. Además los autores hacen especial énfasis en que en su estudio no centran su atención a la evaporación del agua. Con un contenido de 5% de PVA se muestran dos picos endotérmicos (ver Figura 34), uno a 85°C y otro a 226°C que corresponden a la T_g y la T_m del PVA respectivamente. Sin embargo

cuando la concentración de Cu^{+2} incrementa de 0 a 5%, la T_g del PVA cambia de 85°C a 118°C debido a que el incremento de Cu^{+2} incrementa la actividad y el efecto estérico en las moléculas del PVA. Sin embargo, en este caso, aún cuando la T_g reportada para el PVA es consistente con la aceptada para PVA seco, los autores no mencionan si realizaron un tratamiento térmico previo al análisis por DSC, por lo que, el hecho de que la T_g no se manifieste como el típico escalón, sea porque este pronunciado pico endotérmico más bien corresponde a la evaporación del agua.

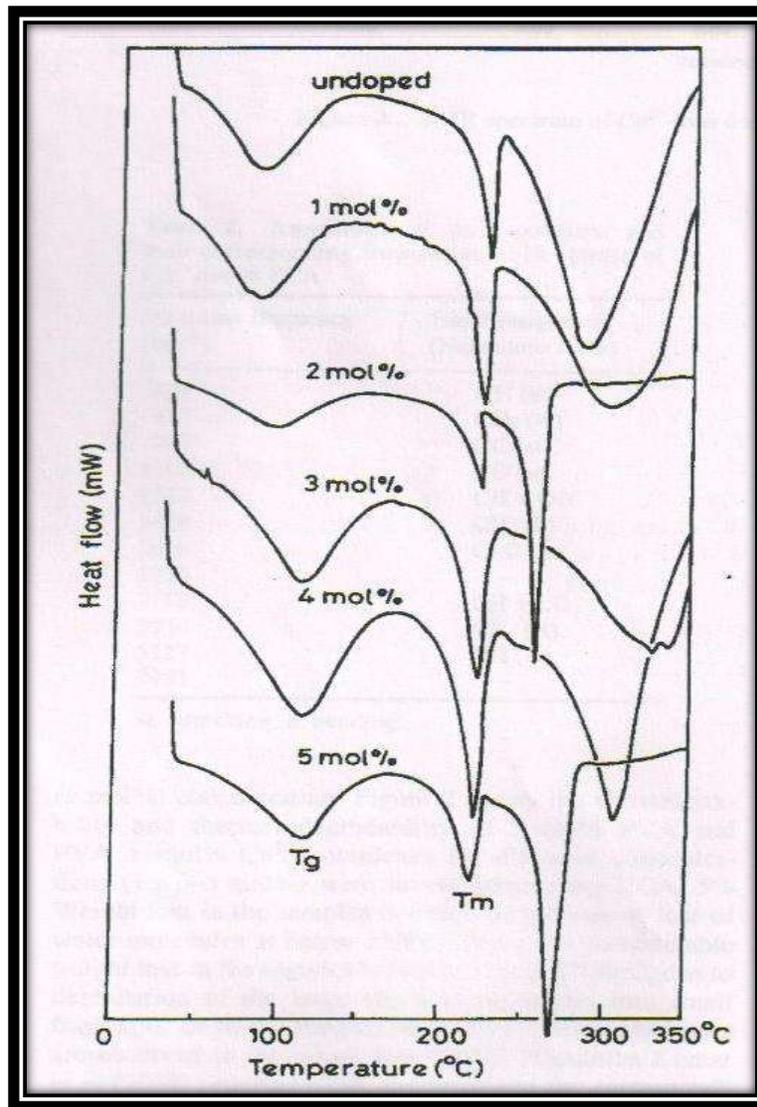


Figura 34. Termograma DSC en películas de PVA con un depósito de Cu^{+2} con diferentes concentraciones reportado por Raju et al.

Por otro lado, Zhao et al. [47] realizaron estudios sobre la esterificación de PVA con anhídrido maléico (MA) a través de una reacción químico-mecánica. Las propiedades de este producto fueron caracterizadas por DSC. Los datos obtenidos del análisis DSC se muestran en la *Figura 35*, en este estudio reportan que con la introducción de cantidades mayores de MA se limita la movilidad de la cadena de PVA y este comportamiento incrementa la T_g . Los valores que reportan para las T_g del PVA y MA son 20°C y 81.9°C , respectivamente. Sin embargo, no se realiza discusión alguna sobre el contenido de humedad y/o si se realiza algún tratamiento de esta humedad en las muestras para así poder determinar los valores de T_g de ambas sustancias además de que en la grafica que reportan por DSC no se aprecian los valores que obtienen para las T_g . Y este valor tan bajo reportado para la T_g del PVA se debe posiblemente al efecto plastificante del agua.

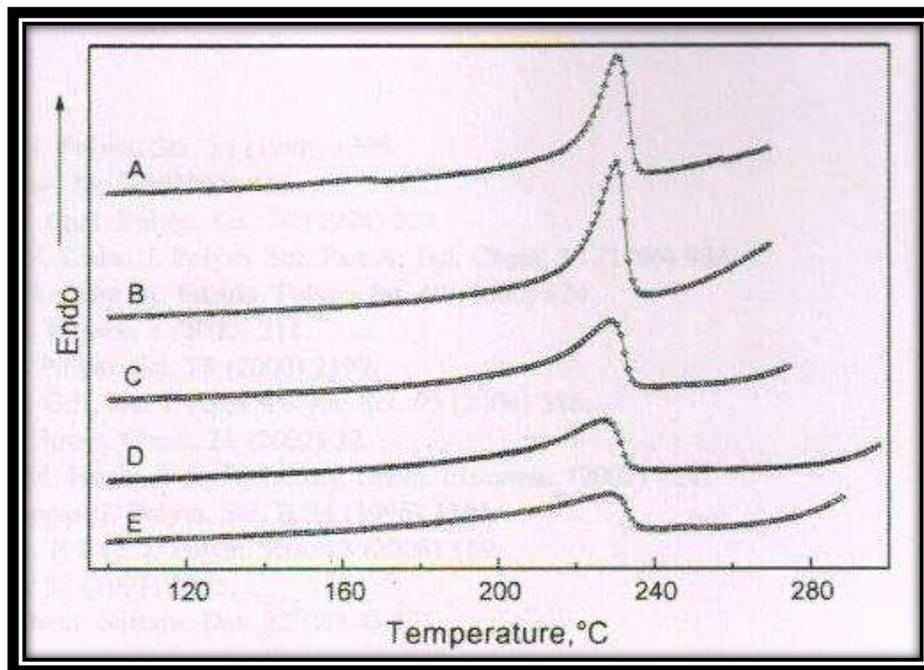


Figura 35. Termograma del análisis DSC reportado por Zhao et al. para PVA esterificado con ácido maléico (MA). Con la introducción de cantidades mayores de MA aumenta la T_g en el PVA.

Por otro lado, Perfetti et al. [48] emplearon el análisis por DSC para determinar la T_g de muestras de PVA con una solución de Hidroxi-metil-propil-celulosa (HPMC). En este estudio se utilizó el análisis TGA para determinar el contenido de agua en las muestras. Los picos de la *Figura 36* muestran el primer y segundo calentamiento de la muestra (línea en azul para el primer calentamiento y línea roja para el segundo calentamiento), además se observa el ajuste que se hizo para determinar una T_g de 67°C para PVA. Ellos mencionan que este pico en azul está relacionado con la evaporación de la humedad. Sin embargo, mencionan que no existe vínculo que relacione el contenido de humedad con las condiciones de las muestras secas para que la T_g pueda ser detectada a pesar de tener un control de humedad por análisis TGA.

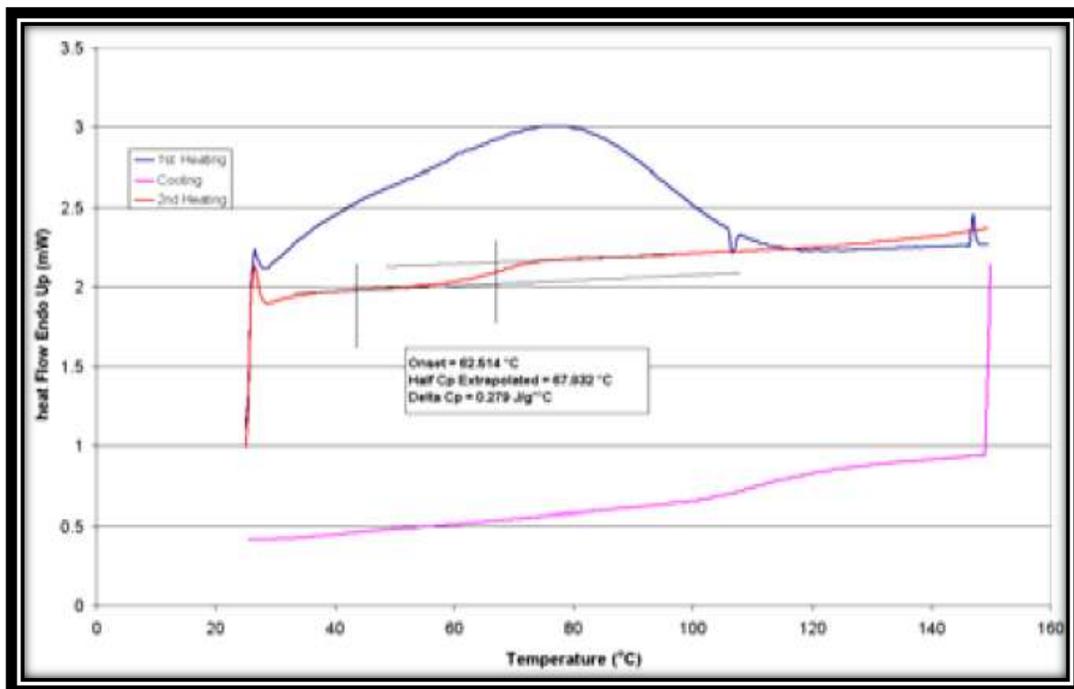


Figura 36. Termograma DSC reportado por Perfetti et al. indicando el ajuste que se hizo para detectar la T_g del PVA.

2.5 Técnicas complementarias para el Análisis Térmico del PVA.

2.5.1 Uso del Análisis Termogravimétrico (TGA) para la caracterización del polímero.

Bajo la denominación de Análisis Térmico se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios significativos. Una de estas técnicas es el Análisis Termogravimétrico (TGA). El análisis Termogravimétrico (TGA) está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada [49]. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios proporciona información sobre la descomposición de la muestra o la existencia de reacciones con otros componentes. Las mediciones termogravimétricas proporcionan un proceso simple y cuantitativo para estudiar la cinética de degradación de polímeros. Este análisis puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo Análisis Térmico Diferencial (ADT) o Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra, en general es muy utilizada para la determinación del porcentaje de humedad en muestras hidrofílicas. En la *Tabla 5* se resumen las aplicaciones más comunes de TGA.

Tabla 5 Aplicaciones de TGA

Aplicaciones del Análisis Termogravimétrico	
• Ciencia y tecnología de polímeros	• Industria farmacéutica
• Ciencia y tecnología de los materiales carbonosos	• Industria metalúrgica
• Ciencia de materiales	• Mineralogía y petrología
	• Catálisis

2.5.1.1 Obtención de curvas termogravimétricas

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termobalanza. En esta termobalanza se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa. La balanza de *modo nulo* es la más utilizada en TGA. Una figura esquemática de una termobalanza se muestra en la *Figura 37*.

El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal amplificada se utiliza para restaurar la posición del brazo, en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de masa. La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima, así para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1 μg . La señal eléctrica de salida se transforma en una curva denominada *termogravimétrica*.

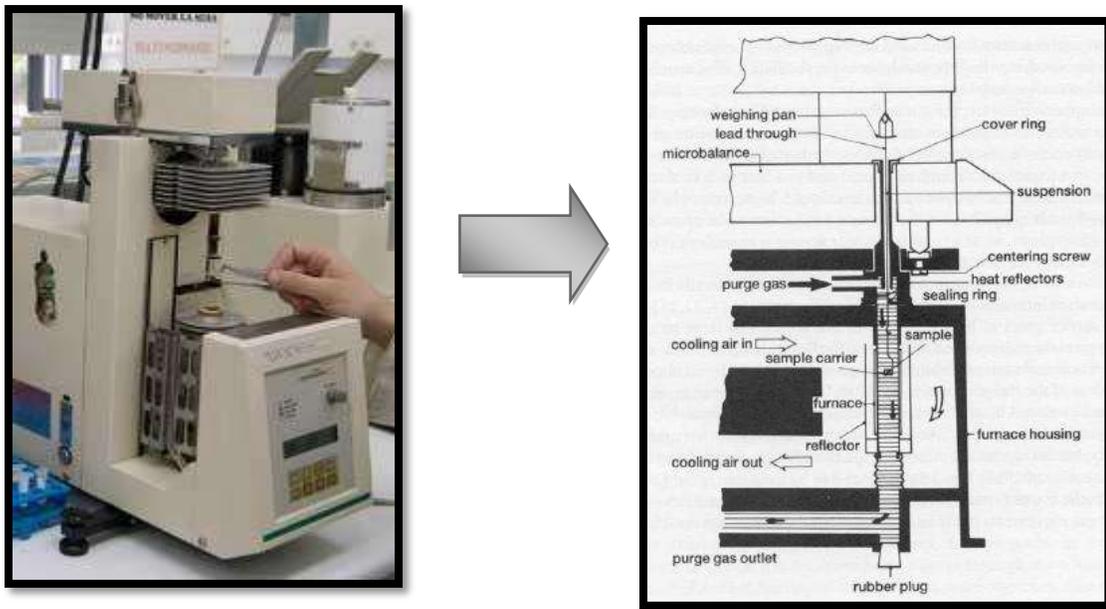


Figura 37. Termobalanza utilizada en un dispositivo para TGA.

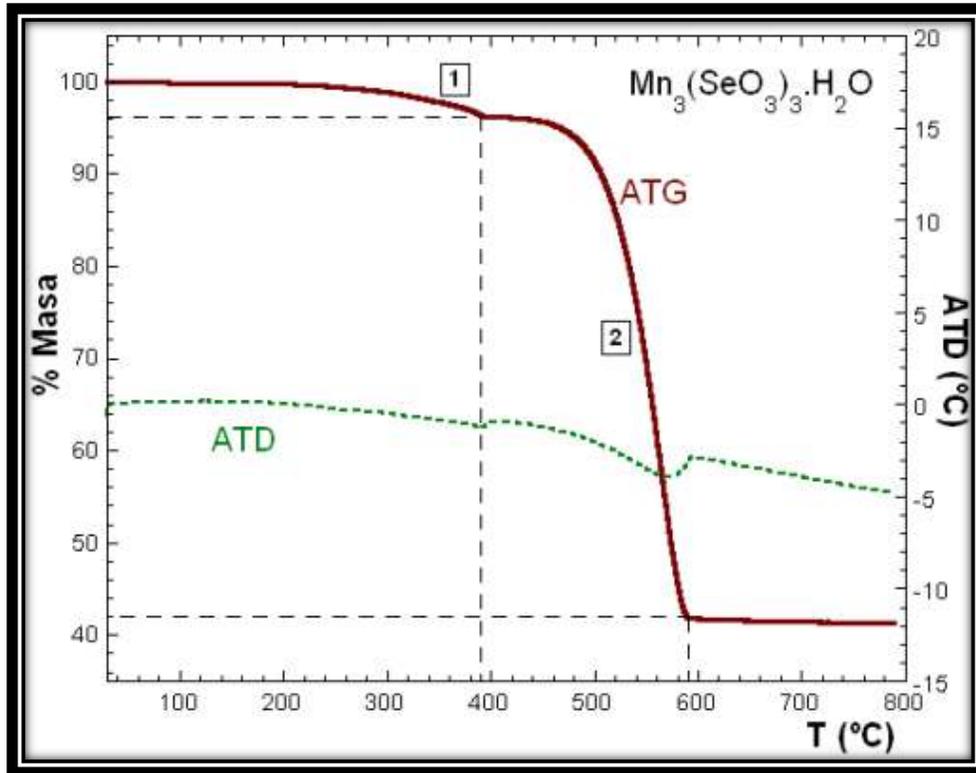


Figura 38. Curvas termogravimétricas obtenidas en un análisis TGA para el selenito de manganeso $Mn_3(SeO_3)_3 \cdot H_2O$.

2.5.2 Uso de Difracción de Rayos X (XRD) en la caracterización de polímeros.

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la Difracción de Rayos X ha proporcionado una cantidad importante de información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos se han deducido directamente de estudios de difracción [35]. Además tales estudios han aportado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos. La Difracción de Rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos.

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de éstas cuando interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz. Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente al ordenamiento periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

La XRD ha sido un instrumento muy útil para entender la estructura de los sólidos. La red de átomos en un cristal funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan los rayos X que lo atraviesan. Los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia que se puede utilizar para determinar la distancia entre los átomos del cristal.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de

los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad.

En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla.

En la obtención de la información que nos proporciona la XRD, se pueden distinguir dos aspectos diferenciados y complementarios: por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal, de modo que conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal y determinar el grado de ordenamiento del mismo, lo que a su vez es una medida de las fracciones amorfas y cristalinas del material.

2.5.2.1 Ley de Bragg

Los datos de rayos X pueden explicarse mediante un análisis geométrico propuesto por W.H. Bragg y W.L. Bragg en 1912 (ver *Figura 39*).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad 12$$

donde λ es longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina, θ el ángulo de difracción y n representa el orden

de difracción. A partir de la medida del ángulo que produce la intensidad máxima para los rayos X dispersados, junto con la longitud de onda de los rayos X, se puede calcular la distancia entre los planos atómicos.

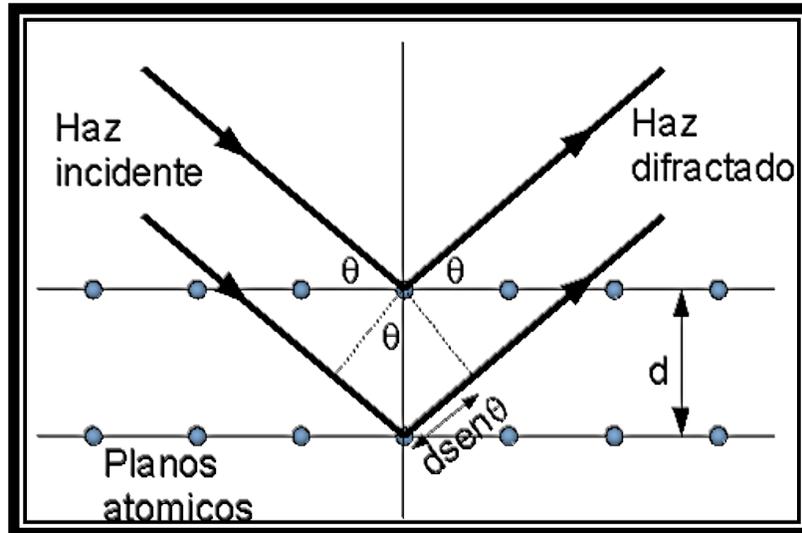


Figura 39. Representación esquemática de la Ley de Bragg.

Cuando se cumple la ecuación de Bragg, se producen los rayos difractados que forman un cono con la fila de átomos como eje del mismo. Como los rayos difractados también estarán en fase para el mismo ángulo pero al otro lado del haz incidente, existirá otro cono invertido con respecto al primero. Cuanto mayor sea n , mayor es el valor del ángulo de difracción y el cono será más cerrado. Aunque todos tienen el mismo eje y vértice, que es precisamente la intersección del haz primario y la fila de átomos.

2.5.2.2 Aplicaciones de XRD

Las aplicaciones de la XRD en el campo de la medicina son de todos conocidas, radiografías, tomografías, etc., pero su uso también se ha extendido a otras áreas tales como la detección de microfisuras en metales, en el análisis de obras de arte así como también para la caracterización de materiales como polímeros.

Tabla 6 Aplicaciones comunes de XRD

Aplicaciones de XRD	
• <i>Química Inorgánica</i>	• <i>Ciencia de materiales</i>
• <i>Cristalografía</i>	• <i>Cerámicos, polímeros</i>
• <i>Mineralogía</i>	• <i>Arqueología</i>
• <i>Farmacología</i>	• <i>Materiales de</i>
• <i>Física del estado sólido</i>	<i>construcción</i>
• <i>Ciencias ambientales</i>	

En este trabajo, se emplea el análisis por XRD a diferentes temperaturas para la determinación de las fracciones cristalina y amorfa del PVA, con lo que es posible obtener información determinante para el análisis integral y detallado de la naturaleza de su dinámica molecular y dilucidar aspectos antes no analizados.

3. METODOLOGÍA

3.1 Preparación de películas de PVA

Se emplea Alcohol polivinílico PVA de peso molecular Mw 89,000-98,000 gr/mol (kDA) y grado de hidrólisis >99% y PVA de peso molecular Mw 67,000 gr/mol, obtenidos de Sigma-Aldrich y usados tal y como son recibidos. Con la finalidad de diferenciarlos en lo sucesivo, los PVA empleados se etiquetan como *PVA I* y *PVA II*, respectivamente. Las películas de PVA se obtienen a través del método por evaporación de solvente de una solución acuosa de PVA al 7.8 % en peso.

El PVA se disuelve por agitación en un baño de glicerol a 90°C. Una vez preparada, la solución homogénea se vierte en cajas Petri plásticas de 10 cm de diámetro y son colocadas en una estufa para la evaporación de agua a 60°C durante 12 horas. A través de esta metodología se obtienen películas de espesores promedio de 10 μm , los cuales son medidas con un micrómetro Mituyoto.

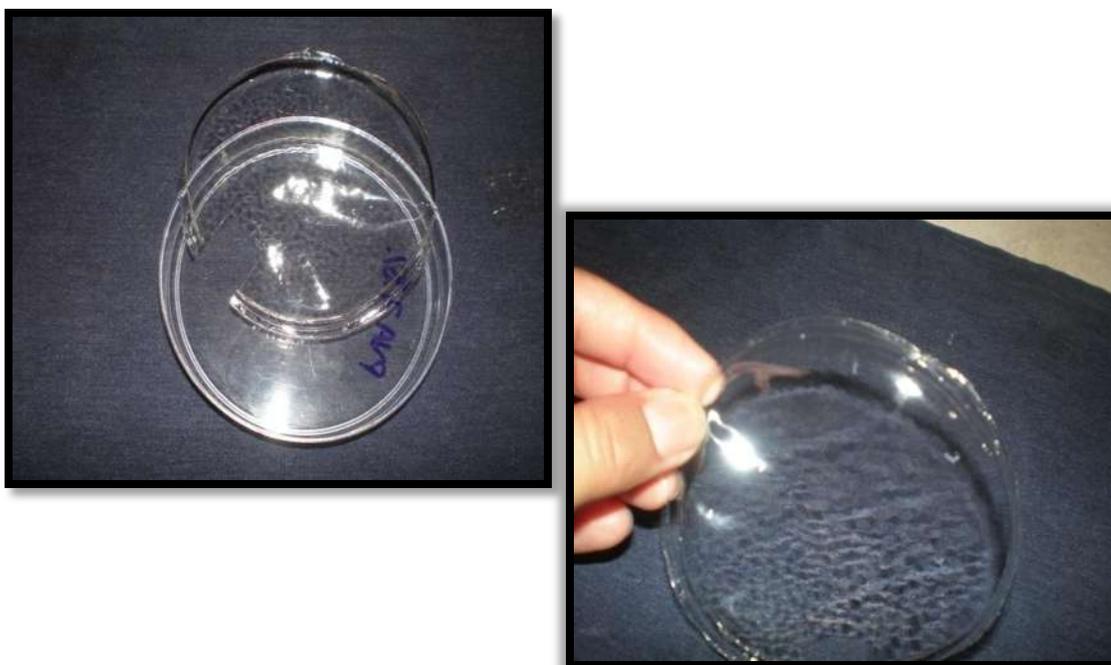


Figura 40. Películas de PVA obtenidas por el método de evaporación de solvente

3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El contenido de humedad se determinó por Análisis Termogravimétrico (TGA), en un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851e, con un peso inicial de muestra de 3 mg en un crisol de aluminio y en atmósfera de argón con un flujo de 75 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las mediciones por DSC, se llevaron a cabo en un calorímetro TA Instruments Q100 con un peso inicial de muestra de ca. 3-4 mg y una velocidad de calentamiento de 3°C/min y $\pm 1^\circ\text{C}$ y $1/60 \text{ s}^{-1}$ de amplitud de modulación y frecuencia respectivamente, empleando un crisol estándar de aluminio en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 80 mL/min y un crisol de referencia.

3.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis Dinámico Mecánico se llevó a cabo en un equipo TA Instruments modelo RSAIII, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de 0.1 Hz en una atmósfera de aire seco de 20°C a 300°C.

3.5 Espectroscopía Dieléctrica (DS)

Las mediciones dieléctricas se llevan a cabo en el intervalo de frecuencia de 0.1 Hz a 1 MHz empleando un analizador de impedancia Solartron 1260 con una interface de impedancia 1294 de 100Hz-110MHz y un analizador de impedancia Agilent Precision Impedance Analyzer 4294A. La amplitud de la señal de medición es 100 mV y se emplea una celda en conjunto con un microprocesador Watlow's Series 982 con un controlador de rampa de temperatura para las mediciones dieléctricas de 20 a 300°C.

Previo a las mediciones dieléctricas se deposita por medio de la técnica de sputtering una película delgada de oro en ambas caras para fungir como contactos y así formar un capacitor. Las mediciones dieléctricas se realizan en rectángulos pequeños (4 mm × 3 mm) de estas películas depositadas. Las mediciones dieléctricas se realizan cada 5°C y cada muestra permanece a la temperatura de medición durante 3 minutos para asegurar el equilibrio térmico.

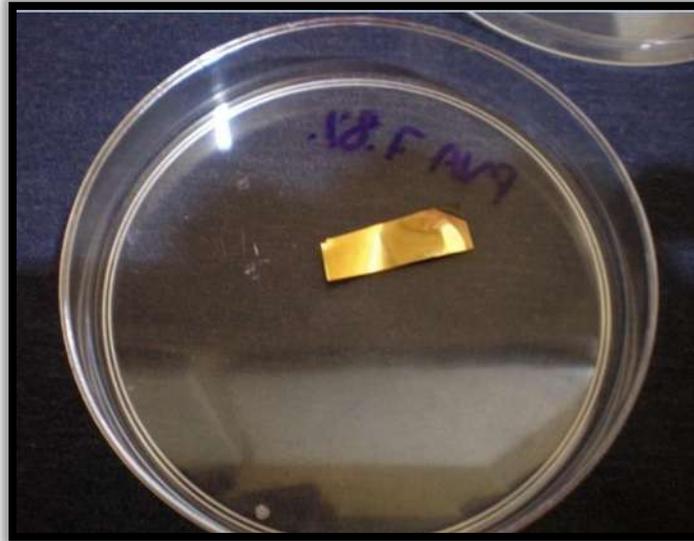


Figura 41. Películas de PVA con depósito de oro para su estudio por DS

3.5.1 Módulo dieléctrico

Generalmente en composites con inclusiones conductoras, corriente iónica y polarización interfacial pueden a menudo ocultar los procesos reales de relajación en la zona de baja frecuencia. Sin embargo, para analizar los procesos dieléctricos a detalle, la permitividad compleja ϵ^* es convertida al módulo eléctrico complejo M^* por medio de la siguiente ecuación:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad 13$$

donde M' es la parte real y M'' es la parte imaginaria del módulo dieléctrico, ϵ' es la parte real y ϵ'' es la parte imaginaria de la permitividad.

La interpretación de los datos experimentales en esta forma es el método más comúnmente empleado en la actualidad para obtener información acerca de los procesos de relajación en materiales con conductividad iónica y compósitos de polímeros con inclusiones de nanopartículas.

En esta representación, la polarización interfacial y las contribuciones de los electrodos no se toman en cuenta ya que está comprobado que estos factores no alteran el Módulo dieléctrico [24,25]. El pico de la parte imaginaria de M' depende de la temperatura y este módulo describe los movimientos iónicos traslacionales [17]. A través del valor de la frecuencia en el máximo del pico de la parte imaginaria del módulo dieléctrico M'' , se puede obtener el correspondiente tiempo de relajación

$\tau = \frac{1}{2\pi f_p}$ donde f_p es la frecuencia en el máximo del mencionado pico [24].

3.6 Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis de la fracción cristalina se llevó a cabo en un Difractómetro Rigaku DMax 2100 equipado con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) en el intervalo 2θ de 5 a 55° , a 30, 80, 120, 150 y 190°C , a 30 kV y 16 mA.

La fracción cristalina se calcula en aproximaciones estándar que asumen la intensidad experimental como una combinación de las intensidades de las fases cristalina y amorfa. Esto significa que para un material de dos fases, se pueden obtener las intensidades de ambas fases para determinar la fracción de cada una de ellas. El grado de cristalinidad se obtiene a través de la relación entre las intensidades de los picos de la integral de fase cristalina (I_c) y la fase amorfa (I_a) y la integral de la intensidad total de las curvas de difracción: ($I_c/(I_c+I_a)$). Los valores de las fracciones amorfa y cristalina se calculan por medio del software WinJADE MDI[®] versión 7.5.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Contenido de humedad

El contenido de humedad de las muestras de PVA se determinó y modificó por medio de dos tratamientos térmicos. Estos tratamientos térmicos inicialmente se realizaron con una muestra húmeda y posteriormente con muestras tratadas térmicamente a dos diferentes temperaturas; de 80°C y 120°C. Antes de los dos tratamientos térmicos se hizo un sólo barrido en una muestra húmeda desde 20°C hasta 120°C esto con la finalidad de comparar el contenido de humedad con las muestras sometidas a tratamiento térmico con una muestra húmeda (a condiciones de humedad y temperatura ambiente, sin tratamiento térmico previo). El proceso al cual fueron sometidas las películas húmedas se muestra en la *Figura 42*.

Las muestras tratadas térmicamente a 80°C se obtuvieron de la siguiente manera: se realizó un primer barrido desde 20°C hasta 80°C manteniendo esta temperatura durante 30 minutos, seguido de un enfriamiento de la misma muestra hasta 20°C, para posteriormente realizar un segundo calentamiento desde 20°C hasta 350°C. La *Figura 43* muestra el proceso para la modificación de la humedad antes descrito.

Una secuencia similar de *Calentamiento-Enfriamiento-Calentamiento* (H-C-H), se realizó para el segundo tratamiento térmico, calentando hasta 120°C en lugar de 80°C en el primer barrido.

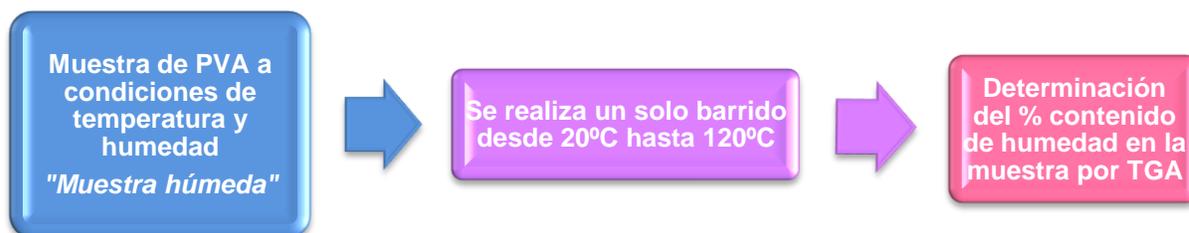


Figura 42. Determinación del contenido de humedad de una muestra de PVA sin tratamiento térmico



Figura 43. Tratamiento térmico de calentamiento-enfriamiento-calentamiento (H-C-H) para 80°C

Ambos tratamientos térmicos son realizados en las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, con la finalidad de relacionar los resultados obtenidos con el contenido y variación de la humedad presente en las películas de PVA.

4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el objeto de evidenciar que el contenido de humedad es un factor importante para la certera determinación de la T_g en el PVA, es necesario establecer el porcentaje de humedad en las películas sometidas a los diferentes tratamientos térmicos, dicho porcentaje puede determinarse por medio del Análisis Termogravimétrico (TGA) a través del registro de la pérdida de peso de la muestra en el transcurso de dichos tratamientos térmicos. Este análisis es un antecedente importante para el estudio de las técnicas por Espectroscopía Dieléctrica (DS), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA), ya que permite relacionar el cambio en el contenido de humedad por efecto de los diferentes tratamientos térmicos, con los datos calorimétricos, dieléctricos y dinámico-mecánicos realizados bajo el mismo esquema de variación en el contenido de humedad. Con ello se puede determinar de forma certera la variación de la T_g del

PVA a diferentes condiciones, que van desde PVA húmedo hasta PVA seco, pasando por un diferente porcentaje de humedad.

El porcentaje de pérdida de agua se obtuvo con la siguiente relación

$$\% \text{ pérdida de agua} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad 14$$

donde W_i es el peso inicial de la muestra y W_f es el peso de la muestra después del tratamiento térmico.

Debido a que el agua puede plastificar al PVA, reduciendo su temperatura de transición vítrea [16], es necesario determinar el contenido de humedad tanto de la muestra húmeda como de las películas tratadas térmicamente a 80°C y 120°C. Los resultados obtenidos por el análisis TGA se muestran en la *Figura 44*. Esta figura muestra un primer barrido desde 20°C hasta 120°C para una película de PVA I húmedo (inicialmente bajo temperatura y humedad ambiente, i.e. sin tratamiento térmico previo). Esta muestra húmeda registra una primera pérdida de peso de 4.16%, la cual está directamente relacionada con la pérdida de humedad por evaporación debido a efectos de la temperatura, y por lo tanto con el contenido de humedad. Con la analogía antes descrita, este es el porcentaje de humedad en el PVA I (húmedo) de una muestra sin tratamiento térmico previo. En este primer barrido la muestra se mantuvo a 120°C durante 30 minutos, con la finalidad de permitir la evaporación total de la humedad. Una vez transcurrido este tiempo, manteniendo el flujo de gas constante y el equipo cerrado para evitar la re-absorción de humedad, se realizó un enfriamiento hasta temperatura ambiente para posteriormente obtener un segundo barrido desde 20°C hasta 350°C. En este segundo barrido (ver *Figura 38* línea indicada como “tratado térmicamente a 120°C”), la pérdida de peso se reduce significativamente (0.45%) indicando, que el tratamiento térmico a 120°C es efectivo para la eliminación del agua prácticamente en su totalidad. Por lo tanto, esta segunda pérdida de peso de 0.45% corresponde

ahora al porcentaje de humedad de una “muestra seca tratada térmicamente a 120°C”. En este segundo barrido, también es posible observar la fusión del polímero alrededor de 250°C, en donde se inicia una pérdida de peso adicional a la zona relacionada con la pérdida de agua. La fusión inicia en 250°C y se extiende hasta 300°C.

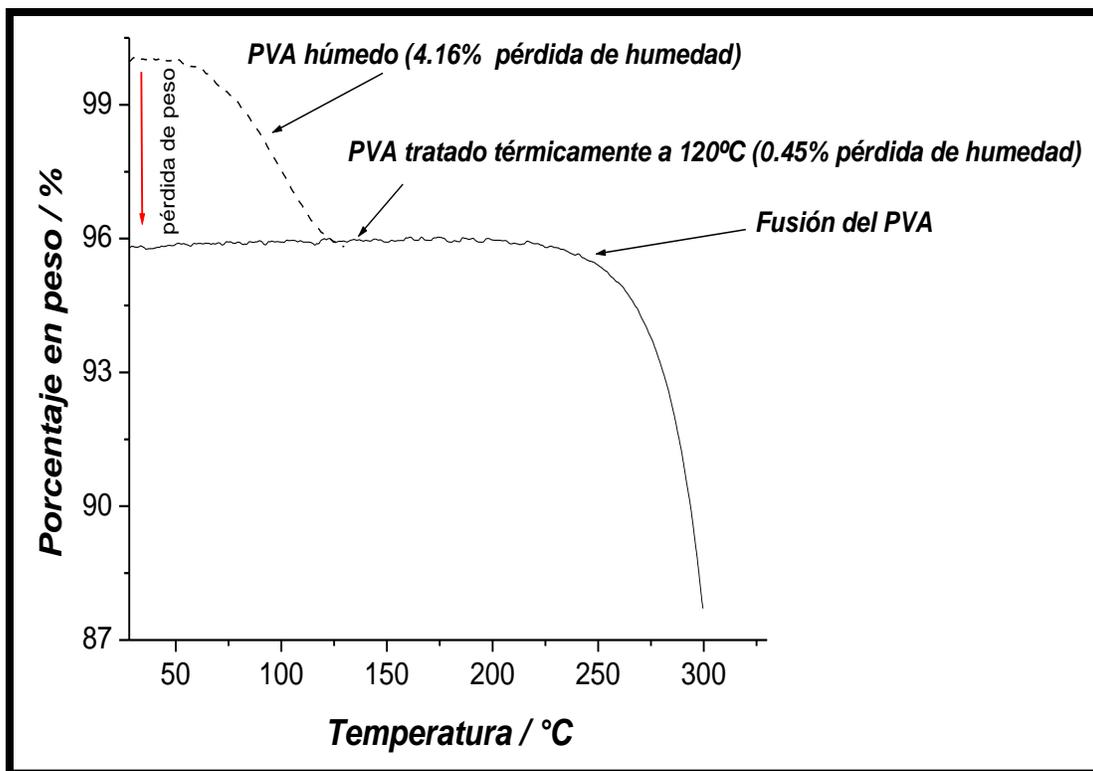


Figura 44. Análisis TGA sobre una muestra húmeda de PVA I. En este análisis la pérdida de peso de la muestra húmeda fue de 4.16% peso, y para el caso de la muestra “seca” después del tratamiento térmico a 120°C es de 0.45% peso.

El porcentaje de humedad para las películas tratadas térmicamente a 80°C se obtiene siguiendo el mismo esquema descrito para la muestra tratada térmicamente a 120°C. Sobre una misma muestra se realiza un primer calentamiento a 80°C, manteniendo esta temperatura durante 30 minutos dentro del equipo de TGA, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente y a esta misma muestra se le

realiza un segundo barrido desde 20°C hasta 350°C. La pérdida de peso registrada en este segundo barrido corresponde al porcentaje de humedad de una película tratada térmicamente a 80°C y es de 2.78% peso.

Por lo tanto, se puede observar que para descartar el efecto de la evaporación del agua en la detección de la transición vítrea y obtener condiciones de mínima humedad o muestras “secas”, es necesario que el contenido de humedad en PVA sea menor a 0.45% y esto se consigue con el tratamiento térmico de 120°C, ya que las muestras húmedas tienen porcentajes en peso de 4.16% y el tratamiento térmico a 80°C no elimina en su totalidad este porcentaje, por lo que las muestras analizadas con un tratamiento térmico previo a 80°C aún se encuentran húmedas a diferencia de las tratadas térmicamente a 120°C. Este porcentaje es el que va nos va a servir como antecedente en los análisis posteriores y así tener una idea más clara acerca del efecto contenido de humedad en la detección de la transición vítrea y con ello la T_g del PVA. Ya que las mediciones por DS, DSC y DMA se llevarán a cabo con los tratamientos térmicos a 80°C y 120°C, para relacionar los datos experimentales obtenidos por estas técnicas y el contenido de humedad, se tomarán los siguientes valores para las diferentes condiciones:

Tabla 7 Condiciones de humedad obtenidas por TGA

Muestra de PVA	Pérdida de peso (%)
<i>Húmeda</i>	<i>4.16% peso humedad</i>
<i>Tratadas térmicamente a 80°C</i>	<i>2.78% peso humedad</i>
<i>Tratadas térmicamente a 120°C</i>	<i>0.45% peso humedad</i>

Es necesario mencionar que se obtuvieron resultados similares para el caso de muestras de PVA II para estas tres condiciones.

4.3 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para el PVA I se muestra en la *Figura 45*. La línea punteada de la *Figura 45*, corresponde a un “primer barrido” desde 20°C hasta 350°C de una muestra húmeda (igual que para el análisis por TGA; se encuentra a condiciones de humedad y temperatura ambiente antes de iniciar el análisis), en la cual claramente se observa un pico endotérmico pronunciado cerca de 93°C. Este evento, de acuerdo a la hipótesis planteada en este trabajo, se sugiere está relacionado con la evaporación de la humedad, por lo que el pico es producido por el efecto de la evaporación del agua presente en la muestra. Este pico ha sido previamente reportado por varios autores [12,10], y en algunos casos ha sido asignado como la temperatura de transición vítrea del PVA [11,17]. Sin embargo, en los mencionados estudios, los autores realizan un solo barrido (similar al mostrado en nuestra curva de TGA para la película húmeda) sin tomar en cuenta el contenido de humedad en las muestras y su efecto sobre la temperatura de transición vítrea.

Con la finalidad de demostrar que el pico antes mencionado efectivamente está relacionado con la evaporación de la humedad del PVA, en este punto, se propone realizar un tratamiento térmico a 80°C (emulando las condiciones del análisis TGA descrito anteriormente) en una muestra húmeda previa a la obtención de un segundo barrido por DSC. Este tratamiento térmico se realiza dentro del equipo de medición por DSC, manteniendo la película de PVA a 80°C durante 30 minutos y realizando posteriormente un enfriamiento a temperatura ambiente sin abrir la celda de medición que se encuentra en atmósfera controlada con un gas inerte, de tal forma que no es posible que la película absorba nuevamente humedad del ambiente. Después del tratamiento térmico y una vez que el PVA se encuentra nuevamente a temperatura ambiente, a esta misma muestra se le realiza un segundo barrido desde 20°C hasta 350°C, obteniéndose la curva de puntos mostrada en la *Figura 45* (etiquetada como: *tratada térmicamente a 80°C*). En esta curva nuevamente se observa un pico endotérmico, sin embargo éste es menos pronunciado y se ha desplazado a una temperatura mayor (alrededor de 120°C). Este efecto de disminución de la intensidad

del pico y desplazamiento hacia mayores temperaturas, da indicio de que la temperatura elegida para el tratamiento térmico, no ha sido efectiva para la total eliminación del efecto de evaporación de humedad, sin embargo, si ha sido efectiva para la eliminación de un porcentaje elevado de la misma lo que origina este desplazamiento del pico y disminución en su intensidad.

Debido a los resultados obtenidos con el tratamiento térmico a 80°C, se propone realizar el tratamiento térmico a 120°C a una muestra húmeda (condiciones de humedad y temperatura ambiente) para determinar la efectividad de esta temperatura en la eliminación de la humedad. Para el caso de este tratamiento térmico a 120°C, se sigue la misma dinámica descrita para el tratamiento a 80°C, supliendo ahora a los 80°C por 120°C.

El segundo barrido obtenido después del tratamiento térmico a 120°C se muestra en la *Figura 45* (línea sólida etiquetada como: *tratada térmicamente a 120°C*). En este caso se observa claramente que el tratamiento térmico a 120°C es efectivo para demostrar que el pico endotérmico obtenido con un solo barrido en una muestra húmeda, corresponde efectivamente al efecto de evaporación de humedad de la muestra. Al realizar un tratamiento térmico a 120°C seguido de un segundo barrido, es posible eliminar el pico endotérmico relacionado a este evento, debido a que bajo estas condiciones, el contenido de humedad en el PVA es mínimo y no se produce algún cambio detectado por DSC alrededor de 93°C previamente mal asignado como la transición vítrea del PVA [12,10].

El tratamiento térmico a 120°C además de eliminar el efecto de la evaporación de humedad, permite revelar claramente la región donde se muestra el comportamiento típico de la transición vítrea (un escalón generado por un cambio en la capacidad calorífica). De esta forma, se observa que no es posible detectar el fenómeno de la transición vítrea (T_g de ca. 65.5°C) a través del análisis por DSC cuando el efecto de evaporación del agua está presente, debido a un efecto de enmascaramiento.

Un comportamiento similar de la evaporación del agua se observó para PVA II (mostrado en la Figura 45).

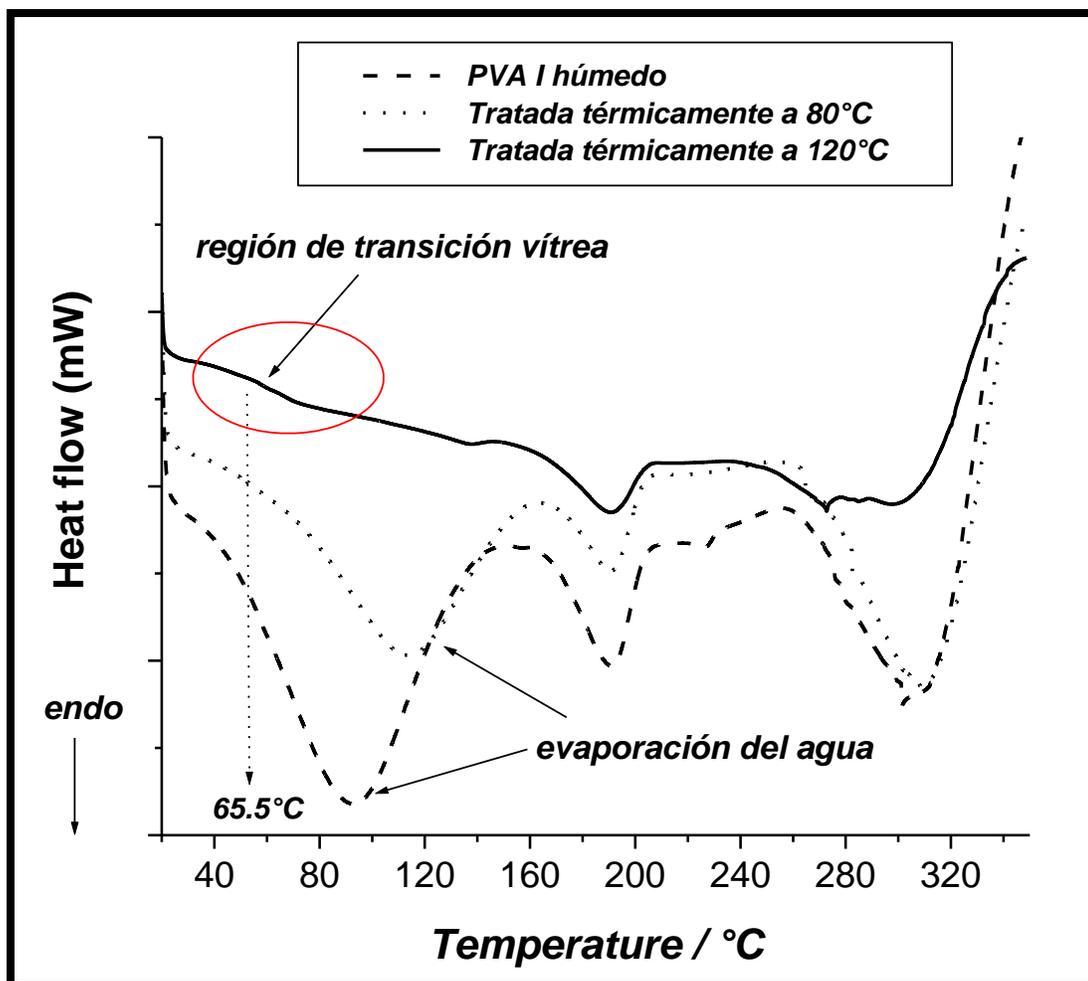


Figura 45. Termograma DSC obtenido para PVA I. La evaporación del agua se describe por un pronunciado pico endotérmico, el tratamiento térmico de 120°C, fue el más adecuado para eliminar por completo la humedad esto permitió que la transición vítrea pudiera ser detectada.

A través del análisis térmico también es posible registrar las temperaturas de fusión y de descomposición de una muestra de PVA tal y como lo muestra la Figura 46, ambas temperaturas difieren dependiendo del peso molecular y el grado de hidrólisis.

El punto de fusión T_m es directamente proporcional al peso molecular y al grado de hidrólisis, es decir, cuando la temperatura de fusión T_m aumenta, el peso molecular aumenta y también aumenta con el grado de hidrólisis [50]. En este estudio las temperaturas de fusión T_m por análisis DSC para PVA I y PVA II analizados son de 191°C y 226°C correspondiendo al PVA de menor y mayor peso molecular respectivamente.

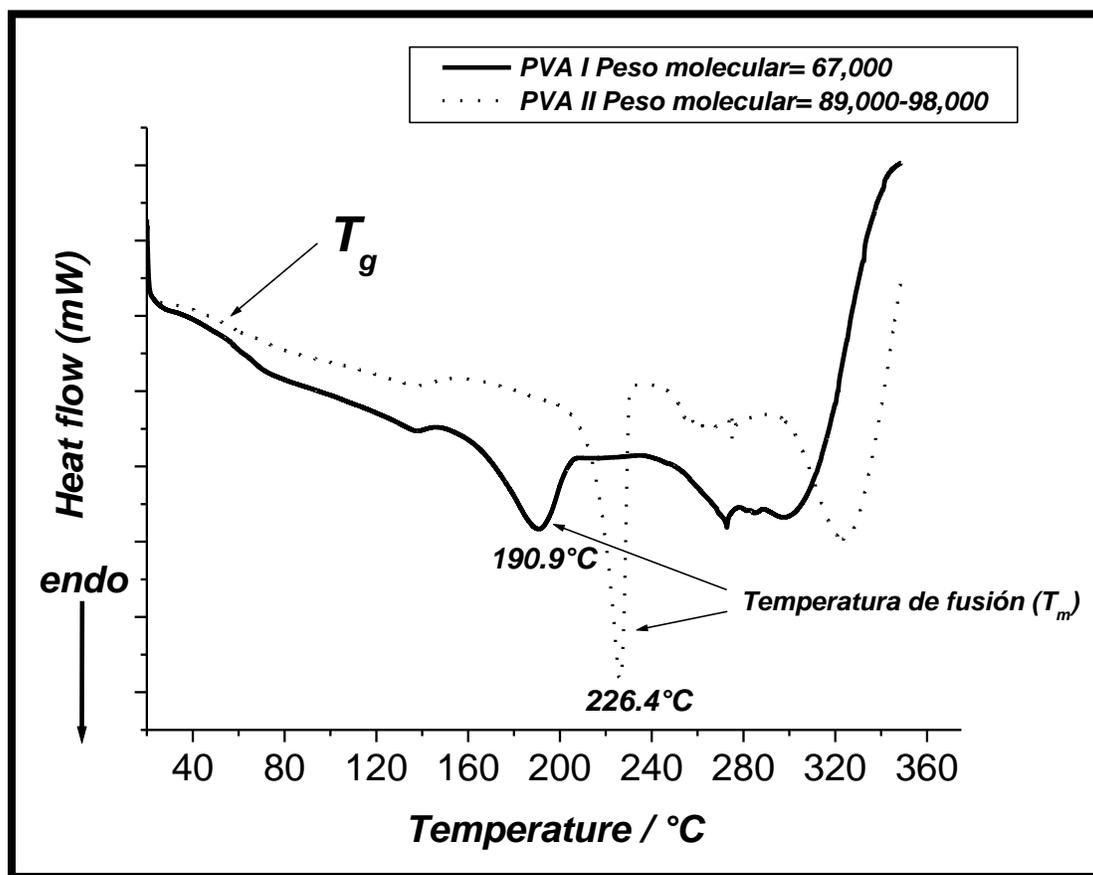


Figura 46. Comparación de PVA I y PVA II, ambos tratados térmicamente a 120°C. Se observan dos diferentes temperaturas de fusión (T_m) para PVA I y PVA II.

El análisis DSC ha sido una técnica muy utilizada para obtener información acerca de la temperatura de transición vítrea del PVA y otros polímeros; sin embargo, en este trabajo, se ha demostrado que el efecto de la evaporación del agua en el análisis por

DSC, ha sido siempre un factor determinante que ha llevado a interpretaciones incorrectas de la T_g del PVA. Con la intención de evidenciar aún más la influencia del agua sobre el fenómeno de transición vítrea, se realizaron análisis a través de la Espectroscopía de Impedancia Eléctrica (DS) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA). La discusión de los resultados obtenidos por ambas técnicas es el tema central de la siguiente sección.

4.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

De igual forma que por el análisis DSC descrito anteriormente, este análisis se llevó a cabo sobre muestras húmedas y con los dos tratamientos térmicos propuestos a 80°C y 120°C, esto con la finalidad de determinar y evidenciar el efecto de la humedad sobre la temperatura de transición vítrea del PVA y sobre las relajaciones dinámico-mecánicas que se encuentran directamente relacionadas con las desplegadas por las otras técnicas (DSC y DS).

El factor de amortiguamiento $\tan \delta$ para PVA I se muestra en la *Figura 47*. Se realizó un primer y único barrido sobre una muestra húmeda de PVA I definido en la figura como “PVA húmedo” a condiciones de temperatura y humedad ambiente (de forma análoga como en los análisis TGA y DSC) desde 20°C hasta 350°C. En esta figura se observa que el pico del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) que se encuentra cerca de 49.22°C ha sido comúnmente reportado como la temperatura de transición vítrea del PVA por otros autores [16,23]. En nuestro caso, este pico registra un pequeño hombro arriba de 60°C, este primer evento a 49.22°C probablemente sea un efecto adicional al efecto plastificante del agua sobre la relajación α (el cual desplaza la T_g a valores menores (60°C) respecto de la T_g del PVA seco, 88°C). Este fenómeno puede estar relacionado con movimientos originados por un complejo PVA-agua.

La T_g en el PVA has ido previamente reportada por DMA con picos $\tan \delta$ entre 38°C y 55°C por varios autores [16, 17, 23, 51, 52], sin embargo, ellos no especifican el contenido de humedad presente en las muestras, o no hacen una adecuada eliminación de la misma, asignando solo un valor específico para la temperatura de transición vítrea del PVA. La causa por la que los picos de $\tan \delta$ no están bien definidos es debido a un efecto de superposición del fenómeno de la transición vítrea y movimientos originados por un complejo formado entre PVA-agua. Adicionalmente, la altura y forma del pico $\tan \delta$ puede variar sistemáticamente con el contenido de fracción amorfa la cual puede cambiar por efecto de la temperatura.

Ahora, con el objeto de nuevamente evidenciar el efecto del contenido de humedad en la detección de la transición vítrea, pero sobre las relajaciones dinámico-mecánicas del PVA, a una segunda muestra se le realiza el tratamiento térmico previo a 80°C. La muestra húmeda de PVA se somete a un primer barrido desde 20°C hasta 80°C y se mantiene esta temperatura durante 30 minutos sin sacarla del equipo de medición y en atmósfera controlada para evitar nuevamente que la muestra absorba humedad. Posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente y se le realiza un segundo barrido desde 20°C hasta 350°C. Este segundo barrido es el que se describe en la curva denominada “PVA tratado térmicamente a 80°C” (ver Figura 47). Se puede observar que este tratamiento térmico es efectivo para eliminar el hombro descrito en la muestra húmeda y la temperatura de esta relajación se ha desplazado a valores superiores (75.1°C) respecto de la muestra húmeda, evidenciando que el contenido de humedad de las muestras húmedas (4.16%, ver análisis por TGA) es significativo sobre el comportamiento dinámico-mecánico del PVA, y que el tratamiento térmico a 80°C (contenido de humedad menor a 2.78% peso) es parcialmente efectivo en la eliminación del agua al desplazar la T_g a valores superiores reduciendo así el efecto plastificante.

El segundo barrido después del tratamiento térmico de 120°C (realizado siguiendo la metodología anteriormente descrita para 80°C), también se muestra en la *Figura 47*. El pico $\tan \delta$ se describe por la curva etiquetada como “PVA tratado térmicamente a 120°C” (curva de círculos). Nuevamente, la temperatura de esta relajación se desplaza hacia valores superiores (77.32°C).

Este tratamiento térmico a 120°C mostró también ser en este estudio el más conveniente para la eliminación del agua dado que para el tratamiento a 80°C, el efecto del agua todavía está presente. Cuando el agua está presente ocasiona una menor intensidad y amplitud de la relajación α pudiéndola detectar solamente como un pequeño hombro que parcialmente fusionada con una relajación originada por movimientos del complejo PVA-agua; y como consecuencia registrando valores menores de la temperatura de transición vítrea. La pérdida de agua determinada por análisis TGA fue de 0.45% y 2.78% para muestras tratadas térmicamente a 120°C y 80°C respectivamente. Por esta razón, a 80°C sólo una pequeña cantidad de agua se elimina, por lo tanto influye en el valor de la temperatura de transición vítrea, es por eso, que el tratamiento térmico a 120°C fue necesario para descartar el efecto del agua sobre la T_g detectada por DMA. El efecto plastificante del agua se hace evidente y por lo tanto, esta relajación detectada debajo de 100°C mediante el análisis por DMA está relacionada con la transición vítrea. Adicionalmente, cerca de 180°C se observa un nuevo evento a través del inicio de la definición de un nuevo pico (ver *Figura 47*), el PVA I a esta temperatura llega a su punto de fusión por lo que la señal del equipo se pierde y otro análisis ya no es posible debido a que se trata de un ensayo por tensión.

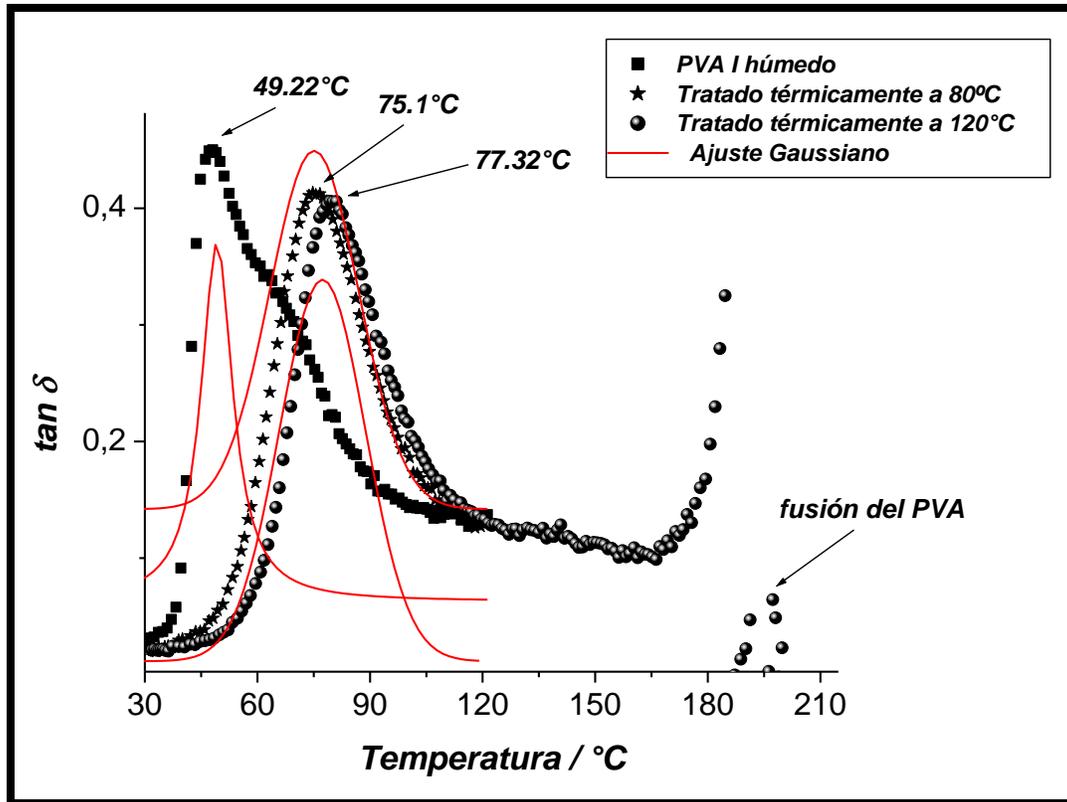


Figura 47. $\tan \delta$ vs. Temperatura para PVA I. El agua plastifica al PVA y ocasiona un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea hacia temperaturas menores. Cuando el contenido de humedad disminuye la T_g se desplaza hacia valores mayores.

Nishio et al. [53] usando el análisis DMA, reportaron en su estudio dos picos localizados cerca de 80°C y 35°C, describiendo cada uno de ellos como una relajación α asociada con la transición vítrea y una relajación β_a relacionada a una relajación local del PVA respectivamente. Basados en esto, se observa que la relajación descrita por ellos como relajación β_a está relacionada con movimientos originados por el complejo PVA-agua (en este trabajo detectado a 49.22°C). En nuestro caso, esta superposición desaparece cuando las muestras se trataron térmicamente a 120°C. Por otro lado, Sarti et al. [16] reportaron en su termograma de DSC para el PVA un escalón asociado a la temperatura de transición vítrea en 42°C, posteriormente llevaron a cabo tratamientos térmicos de calentamiento y enfriamiento, obteniendo un T_g de 80°C. No obstante en su estudio por DMTA,

observaron un pico $\tan \delta$ cerca de 50°C asociándolo a la transición vítrea. Además sugieren que el efecto plastificante del agua sobre la T_g lo atribuyen a una pequeña relajación de transición vítrea dinámica mecánica del PVA y a la presencia de una pequeña fracción cristalina en la película utilizada en su experimento. Mencionaron que las diferentes curvas de DSC y el espectro DMTA tuvieron poca intensidad y amplitud debido a la pérdida de agua. En otra investigación, Gautam et al. [51] llevaron a cabo un análisis de PVA por medio de DMA desde -50°C a 150°C y asignaron una T_g de 40°C para PVA puro, sin más discusión y/o análisis al respecto.

Tian et al. [52], con un solo barrido por DMA obtuvieron una T_g para PVA puro cerca de 55°C, del mismo modo, las temperaturas de transición vítrea de perlita/PVA y de compósitos orgánicamente modificados de mon-morilonita (OMMT)/PVA también fueron analizados con un solo barrido, y en este caso las T_g obtenidas tuvieron un aumento de 30°C comparado con el PVA puro, sin embargo, ellos tampoco realizan discusión alguna al respecto o acerca del efecto del contenido de humedad. Yang C.C et al. [23] reportan una temperatura de transición vítrea de 71°C por análisis DSC para PVA puro, en contraste, por análisis por DMA, ellos obtiene una T_g de 44°C. Los autores atribuyen esta diferencia a la alta sensibilidad que tiene el análisis DMA comparado con el análisis DSC pasando por alto el efecto del agua en los dos análisis.

En este trabajo, también se realizó un análisis similar con dos tratamientos térmicos de 80°C y 120°C para muestras de PVA II. En este caso y nuevamente después del tratamiento térmico a 80°C, el tratamiento térmico a 120°C fue el más conveniente para poder descartar el efecto del agua sobre la muestra.

La Figura 48 muestra una comparación del segundo barrido para PVA I y PVA II después del tratamiento térmico a 120°C. En esta figura se puede observar que una vez que el efecto de la humedad ha sido eliminado, la transición vítrea es dependiente del peso molecular; a mayor peso molecular, mayor temperatura de transición vítrea. Este aumento de la temperatura de transición vítrea en

aproximadamente 5°C se atribuye a una menor movilidad de los segmentos de la cadena del polímero. En las moléculas más grandes la movilidad es limitada debido a su tamaño y es por esta razón que las cadenas no pueden deslizarse fácilmente, en consecuencia requieren relativamente una energía mayor para que el polímero pase de un estado vítreo a un estado flexible.

Adicionalmente, en la *Figura 48* también es posible observar un pico cerca de 140°C, el cual se atribuye a la llamada relajación β_c causada por cambios en los movimientos de la cadena del PVA. De acuerdo a Nishio et al. [53], ésta es una relajación cristalina de PVA que comúnmente aparece como dos picos separados, no obstante las muestras con relativamente baja cristalinidad exhiben un solo pico $\tan \delta$ a ca. 140°C. En esta misma figura se observa un nuevo evento de transición cerca de 210°C en *PVA II*. Sin embargo, nuevamente esta relajación no está definida completamente debido a que se relaciona con la temperatura de fusión del PVA y por ello no es posible extender el análisis debido a que se trata de un esfuerzo de tensión.

Los picos $\tan \delta$ de *PVA II* son más amplios si se comparan con los picos de *PVA I*, esto se debe a que en las muestras de PVA con mayor peso molecular hay más energía almacenada que energía disipada en forma de calor, además de que en el *PVA II* la viscoelasticidad es más considerable.

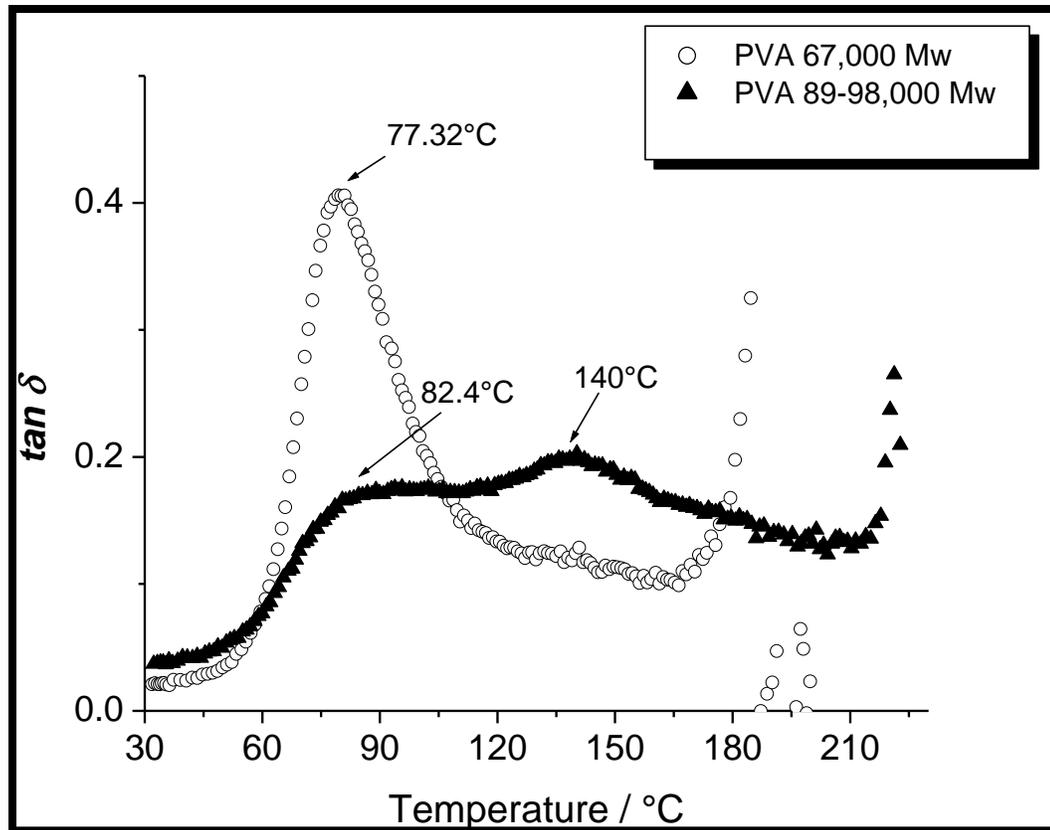


Figura 48. Gráfica de $\tan \delta$ vs. Temperatura para PVA I y PVA II. En PVA II se muestra el pico asociado a la relajación secundaria β_c a 140°C. En este caso el PVA II es más cristalino que el PVA I.

4.5 Análisis de las relajaciones dieléctricas (DS)

4.5.1 Análisis de la conductividad (σ_{dc})

El comportamiento de la conductividad en corriente directa (σ_{dc}) de las películas de PVA fue analizado por Espectroscopía Dieléctrica (DS) usando la metodología anteriormente descrita por González-Campos et al. [24,26]. La resistencia en corriente directa (R_{dc}) fue obtenida de la intersección del semicírculo y el eje de la parte real en el plano de la impedancia (cuando $Z'' = 0$), como se muestra en la *Figura 49*. Una vez calculada la resistencia, es posible calcular la conductividad, σ_{dc} relacionando el valor de la resistencia con las dimensiones de la muestra a través de la siguiente expresión:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{R_{dc} \times A} \quad 15$$

donde, d son el espesor y A el área una película de PVA respectivamente.

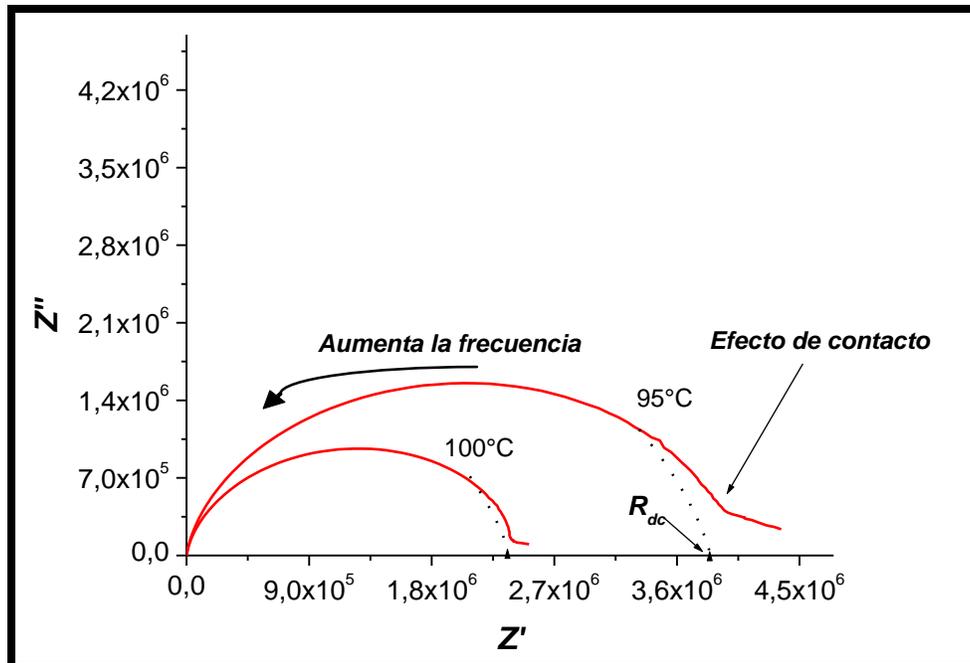


Figura 49. Cálculo de la conductividad (σ_{dc}) y resistencia (R_{dc}) en corriente directa a través del espectro dieléctrico del PVA

Como se observa en el espectro dieléctrico del PVA (Z'' vs Z' de la *Figura 49*) se observan dos diferentes comportamientos:

- 1) El típico semicírculo a “*alta frecuencia*” la cual corresponde a la señal de bulto del PVA, y
- 2) Una respuesta casi lineal a “*baja frecuencia*” la cual está asociada con la polarización interfacial (Maxwell-Warner) debido a un efecto adicional producido por la polarización de la interface formada por la película de PVA y los contactos de oro [24]. Esta respuesta dieléctrica a baja frecuencia es fácilmente influenciada por un contacto imperfecto entre el electrodo de metal y la muestra, sin embargo, en nuestro caso es muy fácil distinguir este efecto de los contactos del oro y diferenciarlo del espectro de impedancia de la señal de bulto de PVA (la parte del espectro a alta frecuencia corresponde a la señal de PVA) por lo tanto, la parte cuasi-lineal del espectro es descartada en análisis posteriores.

Al igual que en los análisis por DSC y DMA, el análisis dieléctrico también se realizó con los dos tratamientos térmicos propuestos a 80°C y 120°C, esto con el fin de demostrar de nueva cuenta el efecto del contenido de humedad sobre la T_g del PVA pero ahora en función del comportamiento dieléctrico del material.

La dependencia de la conductividad (calculada con la *Ecuación 15*), respecto del inverso de la temperatura absoluta de un primer barrido sobre una muestra de PVA II húmedo se muestra en la *Figura 50*. Se observa una disminución de la conductividad σ_{dc} con el aumento de la temperatura, y se diferencian claramente dos regiones que hemos definido como de *baja* (en un intervalo de temperatura de 20-80°C) y *alta temperatura* (de 140°C hasta 300°C), con una discontinuidad intermedia entre 80°C y 140°C. El comportamiento observado en estas dos regiones es claramente no-lineal, y en ambos casos, estas dos regiones pueden describirse por la expresión no-lineal

tipo *Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)* relacionada con la relajación α y por ende con la temperatura de transición vítrea:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-DT_0}{T - T_0}\right) \quad 16$$

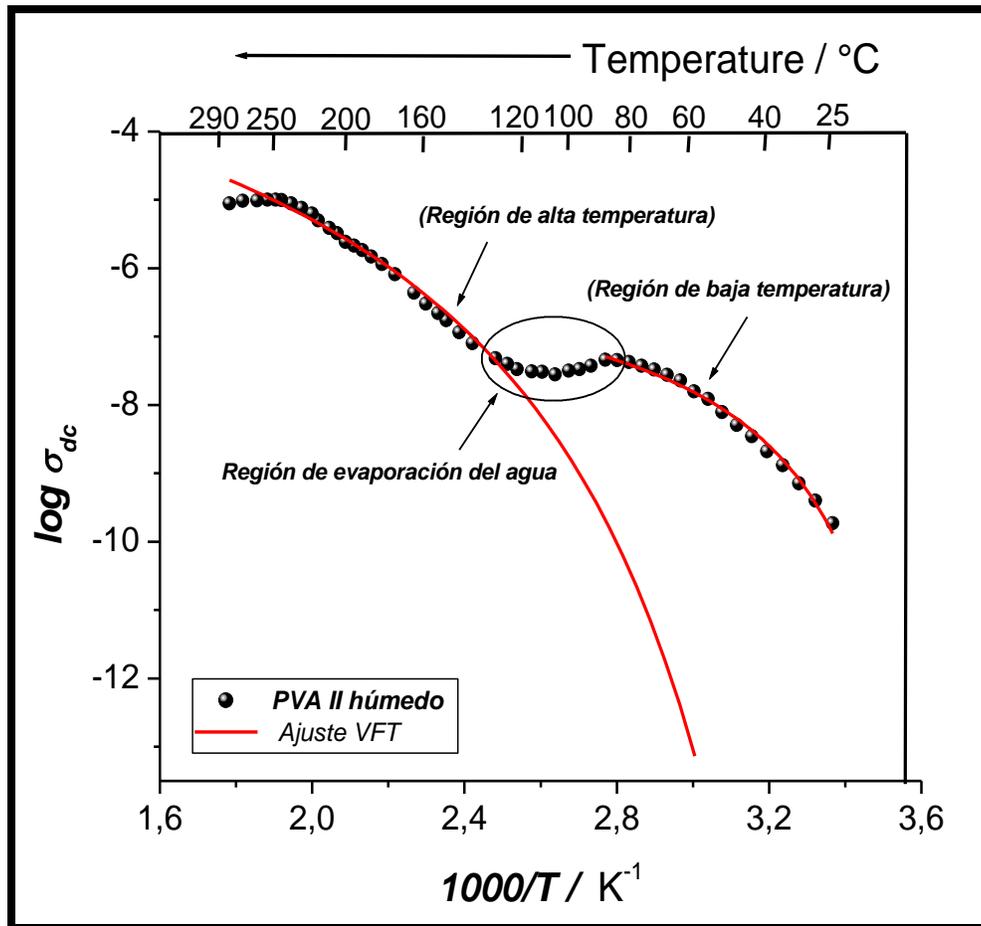


Figura 50. Gráfica de $\log \sigma_{dc}$ versus $1000/T$ para PVA II

Este comportamiento, es muy similar al obtenido en un segundo barrido para una muestra tratada térmicamente a 80°C en la celda de medición bajo atmósfera controlada. Este comportamiento es una clara evidencia de la presencia del fenómeno de transición vítrea en las muestras de PVA. En la *Figura 51* se observa claramente que la relajación de baja temperatura (debajo de 80°C) desarrolla una

temperatura de Vogel (definida anteriormente en la sección 2.3.3.1) más baja que la relajación de alta temperatura (arriba de 140°C). Esto es debido que el efecto plastificante del agua en el PVA está presente debajo de 80°C en la muestra húmeda y aún en la muestra tratada térmicamente a 80°C.

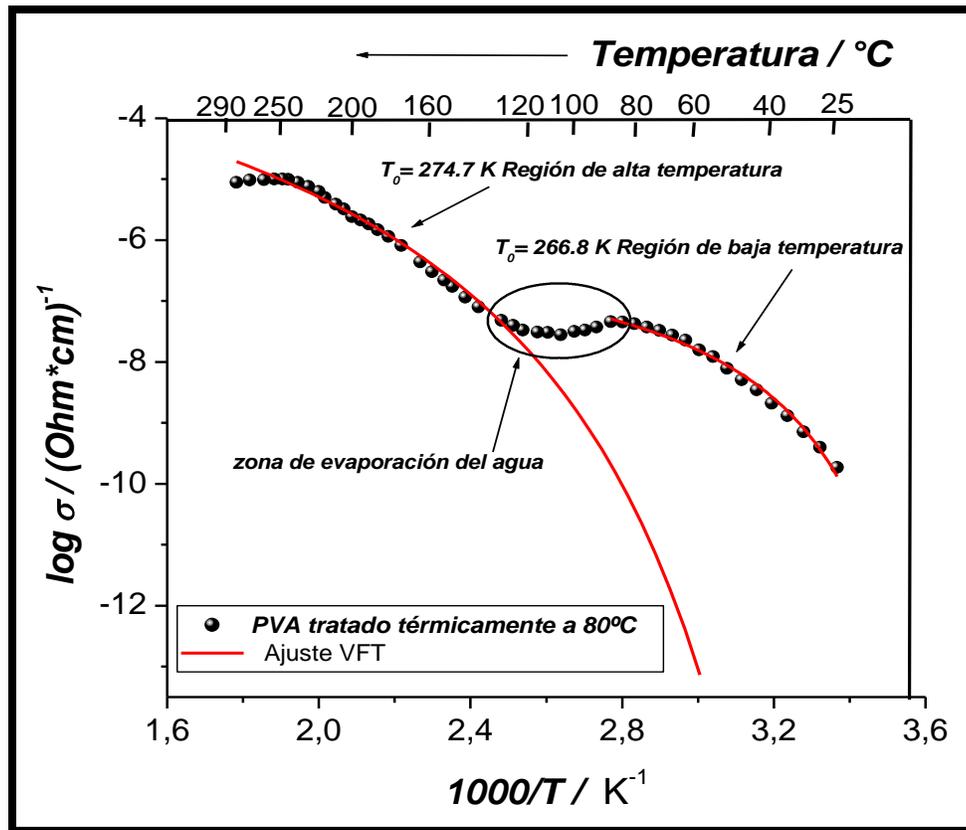


Figura 51. Gráfica de $\log \sigma_{dc}$ versus $1000/T$ para PVA II húmedo tratado térmicamente a 80°C.

Estas dos regiones de baja y alta temperatura fueron previamente reportadas por Hanafy [20] en PVA puro y mezclas de PVA/GdCl₃. Hanafy clasifica estas dos regiones como *Región I* (30°C-60°C) y *Región II* (84°C-160°C) y las describe como dos relajaciones lineales o tipo *Arrhenius* en películas de PVA puro.

Si comparamos los datos de Hanafy de conductividad versus el recíproco de la temperatura absoluta, con los datos experimentales obtenidos en este trabajo en el

mismo intervalo de temperatura (30-160°C) analizado por Hanafy, tal y como lo muestra la *Figura 52 b*, se podría asumir que los datos experimentales obtenidos en este trabajo presentan un comportamiento similar al comportamiento lineal o Arrhenius reportado por este autor. Es decir, si el trabajo experimental para la obtención de los datos dieléctricos se hubiese realizado solamente en el intervalo de temperatura propuesto por Hanafy (30°C-160°C), se caería en el mismo error reportado anteriormente. Se asumiría que las dos relajaciones presentadas en PVA húmedo son lineales y serían relacionadas con movimientos secundarios. De esta forma, si no se hubiese realizado el estudio en un intervalo de temperatura más amplio, se llegaría a la misma conclusión y no se habrían detectado el comportamiento real las relajaciones no lineales relacionadas con la transición vítrea.

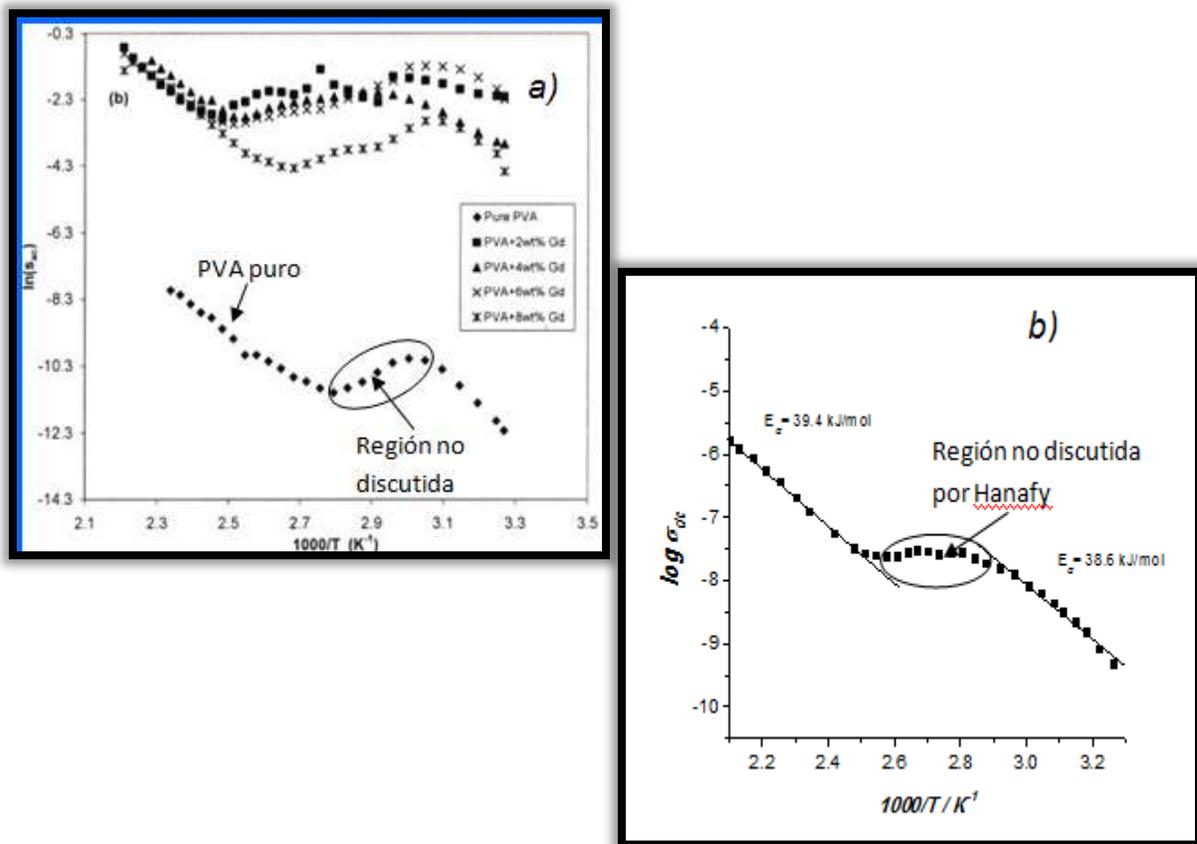


Figura 52. Gráficas de $\log \sigma_{dc}$ versus. $1000/T$ para PVA. **a)** Datos experimentales obtenidos por Hanafy [20] en un intervalo de temperatura desde 30°C hasta 160°C para PVA puro y mezclas basadas en PVA; **b)** Datos experimentales obtenidos en este trabajo para PVA II húmedo en un intervalo de temperatura desde 25°C hasta 160°C .

Sin embargo, al realizar el análisis dieléctrico en un intervalo de temperatura más amplio (hasta 300°C), es posible evidenciar claramente que estos dos comportamientos en ambas regiones de baja (25°C-80°C) y alta temperatura (120°C-250°C) son claramente no lineales tal y como lo muestra la *Figura 51*. Con esto se evidencia que Hanafy no interpreta adecuadamente estas relajaciones y las describe como relajaciones lineales, debido a que su análisis no lo realizó en un intervalo de temperatura más amplio. Además proporciona los valores correspondientes a la energía de activación E_a para una relajación lineal y las asigna a movimientos generados por un mecanismo de conducción, a diferencia de las dos regiones no-lineales tipo VFT descritas en este trabajo asociadas a la transición vítrea. Así mismo, no proporciona discusión alguna acerca de la disminución de la conductividad por el aumento de la temperatura entre 80°C y 140°C indicado en la *Figura 52 a*. Ésta representa una zona de transición entre estas dos relajaciones de baja y alta temperatura y se propone que está relacionada al efecto de evaporación de agua, este hecho será discutido más adelante.

Un estudio similar fue reportado por Bhargav et al. [22], con el análisis de la conductividad desde 30°C hasta 100°C, ellos reportan la presencia de un comportamiento Arrhenius único sin especificar las condiciones de humedad de la muestra (ver *Figura 24* en la *sección 2.4.1.1*). En otro estudio, Agrawal et al. [13] proponen un comportamiento VFT de la conductividad de películas de PVA puro y tratado con de sales de amonio (*Figura 25* de la *sección 2.4.1.2.*), sin embargo no hacen ninguna discusión acerca del contenido de humedad.

Como puede observarse, existe una evidente controversia acerca de la asignación de la naturaleza de los procesos de relajación desplegados por medio de la Espectroscopía Dieléctrica (DS) en PVA puro, ya que algunos autores las interpretan como relajaciones lineales de tipo secundario, mientras que otros aseguran que se trata de relajaciones no lineales relacionadas con la transición vítrea.

Centrándonos en la región de alta temperatura de la *Figura 51*, es evidente que el ajuste teórico de la relación tipo VFT (línea continua) sugiere una extensión de la relajación primaria (o relajación tipo α) en todo el intervalo de temperatura bajo ciertas condiciones; que en este caso debido a los antecedentes del análisis por otras técnicas, se sugiere será la eliminación total de la humedad. Dado que al parecer el tratamiento térmico a 80°C no fue eficiente para eliminar el efecto de la humedad sobre la transición vítrea a través de esta técnica, se procedió a realizar el segundo tratamiento ahora a 120°C. Después de mantener la muestra a 120°C durante 30 minutos en el equipo DS y luego de su posterior enfriamiento a 20°C, se obtuvo un segundo barrido desde 25°C hasta 300°C (contenido de agua < 0.45% como se calculó por TGA) el cual se muestra en la *Figura 53*. Después de este tratamiento, el comportamiento teórico predicho por el ajuste VFT sobre la relajación de alta temperatura es claramente desplegado por los datos experimentales. De esta manera las dos regiones VFT separadas por la región de evaporación del agua desaparecen y se presenta una sola relajación no lineal en todo el intervalo de temperatura analizado y por ende, es posible asignar un solo valor a la T_g del PVA.

El comportamiento dieléctrico real del PVA sin la influencia del agua (*PVA seco*) es claramente descrito por el ajuste VFT en todo el intervalo de temperatura analizado y es característico de la relajación α o de la transición vítrea. Este comportamiento ha sido reportado en polímeros amorfos tales como polipéptidos **[4]**.

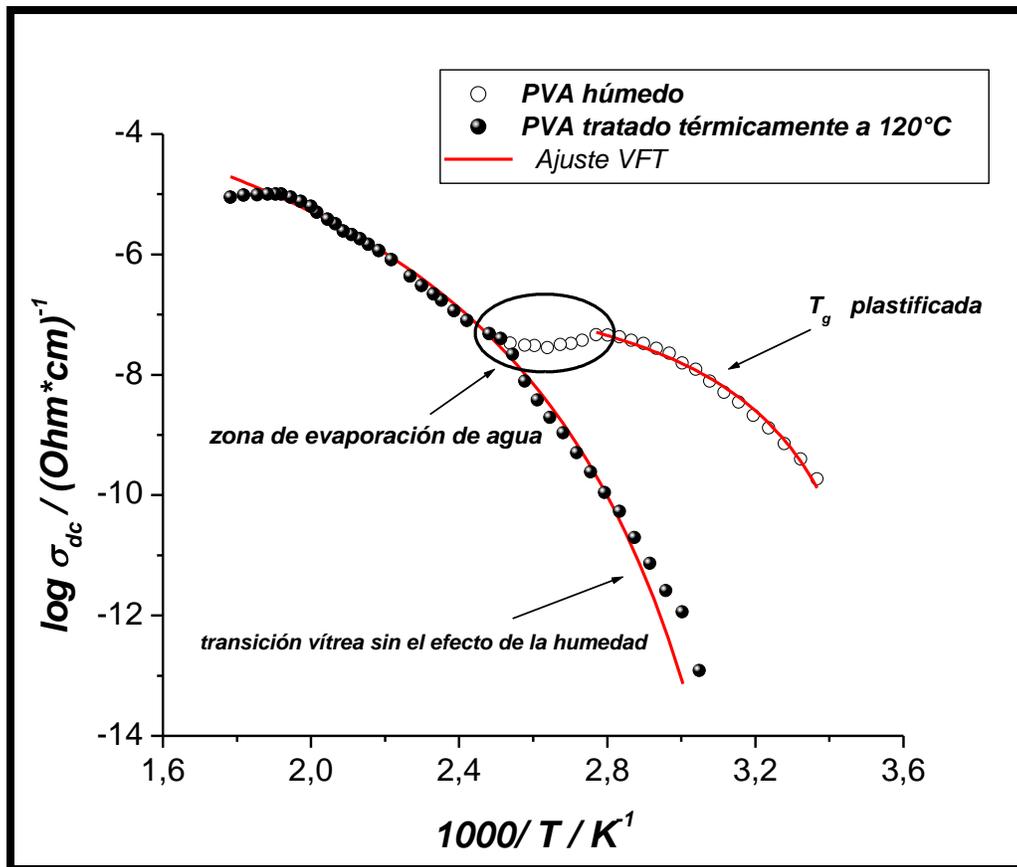


Figura 53. Gráfica de $\log \sigma_{dc}$ vs. $1000/T$ para PVA húmedo y tratado térmicamente a 120°C . Los comportamientos VFT definidos como de baja y alta temperatura se observan en una sola región.

Por otro lado, la región de transición entre 80°C y 140°C , efectivamente corresponde al efecto de la evaporación del agua. Esto se puede verificar con lo siguiente: en una muestra húmeda y en muestras con contenidos de humedad arriba de 2.78% (muestra tratada térmicamente a 80°C), la disminución de la conductividad a partir de 80°C es debido a que, a esta temperatura el agua comienza a evaporar por el aumento de la temperatura y por ende la conductividad del PVA disminuye (es decir, el agua aumenta la conductividad en muestras de PVA con humedad respecto del PVA seco) hasta llegar a la temperatura en la que la evaporación del agua ha llegado casi a su totalidad (a 140°C) y no afecta más a la relajación tipo α , originándose así la relajación de alta temperatura. Una consecuencia adicional del efecto plastificante del agua es la obtención de valores más bajos en la temperatura de Vogel y valores más altos en la conductividad en el PVA húmedo.

4.5.2 Análisis del componente imaginario de la impedancia, Z''

En la *Figura 54* se muestra la parte imaginaria Z'' del espectro dieléctrico como función de la frecuencia (f) para muestras húmedas y secas de PVA II. Es importante hacer notar que se sigue el mismo esquema de tratamientos térmicos descritos anteriormente. En este caso las mediciones dieléctricas se tomaron cada 5°C para así poder registrar la historia térmica de la muestra durante los tratamientos térmicos. De igual manera se hizo un primer barrido en muestras húmedas realizando un primer calentamiento a 120°C durante 30 minutos, para su posterior enfriamiento a 20°C y finalmente realizar un segundo barrido desde 25°C hasta 300°C y así obtener una “*muestra seca o tratada térmicamente a 120°C*”.

Para el caso de una “*muestra seca*”, se observa en la *Figura 54* que a temperaturas menores de 120°C es posible observar que la relajación en muestras secas (líneas discontinuas) se presenta a una frecuencia menor respecto de una muestra húmeda (líneas continuas), este evento se asocia con la relajación α y se debe a que cuando el contenido de humedad es mínimo, ocasiona que el tiempo de relajación sea mayor, además de que existe una menor movilidad en la cadena del polímero por la falta de humedad y ausencia del efecto plastificante del agua. Para una muestra húmeda sin tratamiento térmico previo (comparar por ejemplo la relajación a 70°C en la muestra húmeda y seca), la relajación α puede observarse a una frecuencia mayor respecto de una muestra seca a la misma temperatura. Esto es debido a que un contenido mayor de humedad está presente, es decir, cuando el agua está presente la conductividad se incrementa y es por ello que existe una mayor movilidad molecular facilitando el movimiento de las cadenas, lo que hace que el tiempo de relajación sea menor (lo que corresponde a frecuencias mayores) debido al efecto plastificante del agua. Esta conclusión ha sido reportada en otros estudios similares previos [54].

Ahora si comparamos el espectro de una muestra húmeda y una “muestra seca” a 120°C, el comportamiento dieléctrico es casi el mismo debido a que en a esta temperatura, la humedad presente en una muestra *húmeda* ahora ha sido eliminada y ambas muestras poseen el mismo contenido de agua que está por debajo de 0.45% (como se calculó en el análisis TGA). En contraste, para el tratamiento a 80°C (comparar muestra húmeda y seca a 80°C en la *Figura 54*), todavía se distingue una menor frecuencia para la muestra seca respecto de la húmeda. Esto nos confirma de nueva cuenta que el tratamiento a 120°C es el adecuado para eliminar completamente el agua y que el contenido de humedad debajo de 2.78% (contenido de humedad para el tratamiento térmico a 80°C) fue necesario para evitar el efecto del agua en la dinámica molecular del PVA.

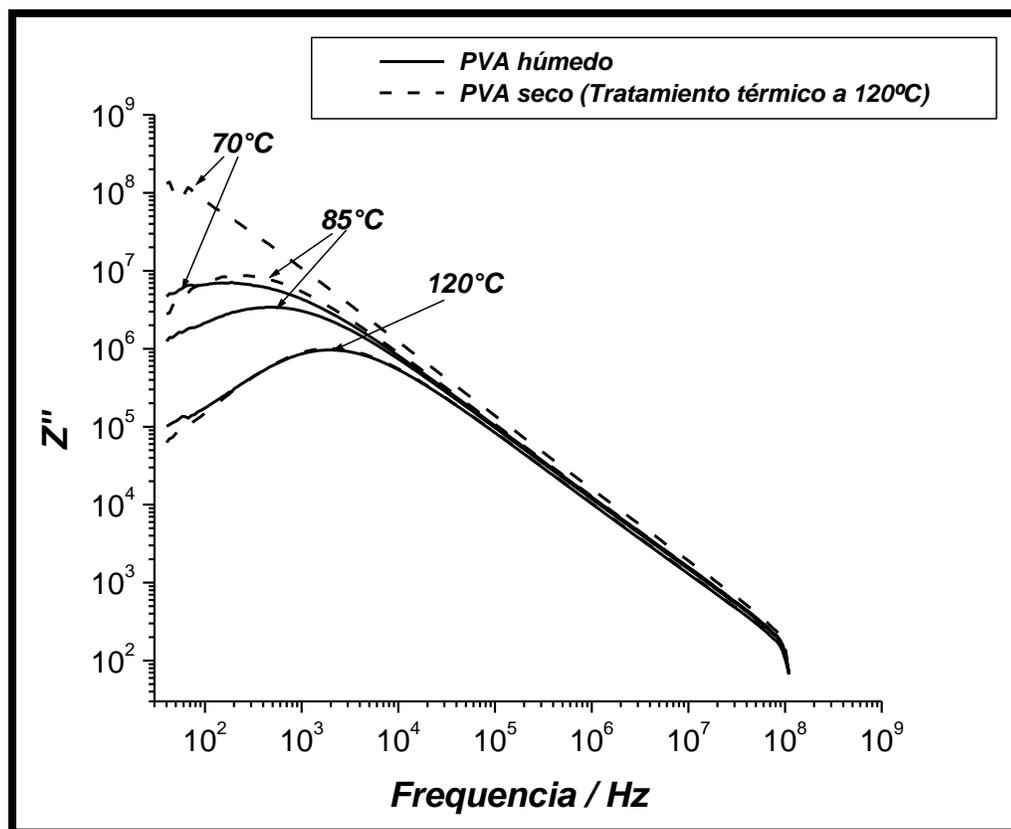


Figura 54. Z'' vs. Frecuencia para PVA II húmedo y PVA II seco. Se observa que la relajación cambia a bajas frecuencias por efecto de la disminución del contenido de agua.

4.5.3 Análisis del tiempo de relajación (τ)

4.5.3.1 Módulo dieléctrico (M^*)

Generalmente en composites con inclusiones conductoras, corriente iónica y polarización interfacial se pueden a menudo ocultar los procesos reales de relajación en la zona de baja frecuencia [24]. Sin embargo, para analizar los procesos dieléctricos a detalle, la permitividad compleja ϵ^* es convertida al módulo eléctrico complejo M^* por medio de la siguiente ecuación:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad 13$$

donde M' es la parte real y M'' es la parte imaginaria del módulo dieléctrico, ϵ' es la parte real y ϵ'' es la parte imaginaria de la permitividad.

La interpretación de los datos experimentales en esta forma es el método que se emplea actualmente para obtener información sobre los procesos de relajación en materiales con conductividad iónica y en composites de polímeros con inclusiones de nanopartículas. En la representación de los datos experimentales, la polarización interfacial o polarización Maxwell-Wagner, así como las contribuciones de los electrodos para el análisis dieléctrico de la muestra no se toman en cuenta, ya que se ha comprobado que estos 2 factores no alteran al Módulo Dieléctrico [24-26]. El pico de la parte imaginaria de M' depende de la temperatura y este módulo describe los movimientos iónicos traslacionales [17].

El tiempo de relajación τ se obtuvo a partir de la frecuencia del máximo del pico del componente imaginario M'' según la ecuación:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}} \quad 18$$

donde τ es el tiempo de relajación y $f_{m\acute{a}x}$ es la frecuencia del máximo del pico M'' . La dependencia del tiempo de relajación respecto de la temperatura, se obtiene al analizar la frecuencia del máximo del pico de M'' a cada temperatura, este valor de la frecuencia se introduce en la *Ecuación 18* obteniendo el correspondiente tiempo de relajación y posteriormente se grafica el tiempo de relajación obtenido como una función de la temperatura.

Siguiendo con la metodología de los análisis anteriores, en este caso también se realizaron los dos tratamientos térmicos a 80°C y 120°C. El resultado de una muestra húmeda de PVA puede observarse en la *Figura 55* en donde se observan al igual que para la conductividad, los dos comportamientos *VFT* definidos anteriormente en las regiones de baja y alta temperatura y separados por la región de evaporación de agua (entre 80°C y 140°C). En la gráfica se puede ver que existe una tendencia similar al comportamiento desplegado por la conductividad al incrementar la temperatura, es decir, en este caso existe una disminución del tiempo de relajación conforme se aumenta la temperatura por efecto de la evaporación del agua. Esto es una clara evidencia de que el tiempo de relajación es fuertemente dependiente de humedad, la temperatura y la viscosidad del material.

En el proceso α , la viscosidad y el tiempo de relajación disminuyen drásticamente cuando hay un aumento en la temperatura. Tanto para la viscosidad como para el tiempo de relajación, se observa un drástico incremento con la disminución de la temperatura, así estos parámetros desarrollan una curvatura muy cerca de la T_g . Las temperaturas de Vogel (T_0) calculadas con el modelo *VFT* para los datos del tiempo de relajación τ se obtienen de la siguiente expresión:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad 19$$

Al hacer el correspondiente ajuste *VFT* se puede apreciar que los valores de la temperatura de Vogel (T_0) obtenidos son muy similares a los obtenidos con el análisis de la conductividad ($T_0 = 267.2$ K y $T_0 = 274.7$ K para *PVA I* y *PVA II*, respectivamente).

La T_g se considera comúnmente como la temperatura a la cual el tiempo de relajación característico de materiales poliméricos es cercano a 100 s [55], es decir, en la Ecuación 19:

$$T = T_g (a \tau = 100 \text{ s}).$$

Con esta premisa, los parámetros calculados por el ajuste *VFT* para *PVA I* y *PVA II* tratados térmicamente a 120°C se resumen en la *Tabla 8*.

Tabla 8 Parámetros de la ecuación *VFT*, T_g (100 s) para la relajación primaria α en películas de *PVA* secas.

<i>Muestra</i>	DT_0	$\tau_0(\text{sec})$	T_0 (K)	T_g (100 s) (K)
<i>PVA I</i>	$501.9 \pm 5 \times 10^{-4}$	$1.65 \pm 0.02 \times 10^{-10}$	274.2 ± 0.026	316.8
<i>PVA II</i>	$651.0 \pm 4 \times 10^{-4}$	$1.86 \pm 0.016 \times 10^{-11}$	274.5 ± 0.024	325.7

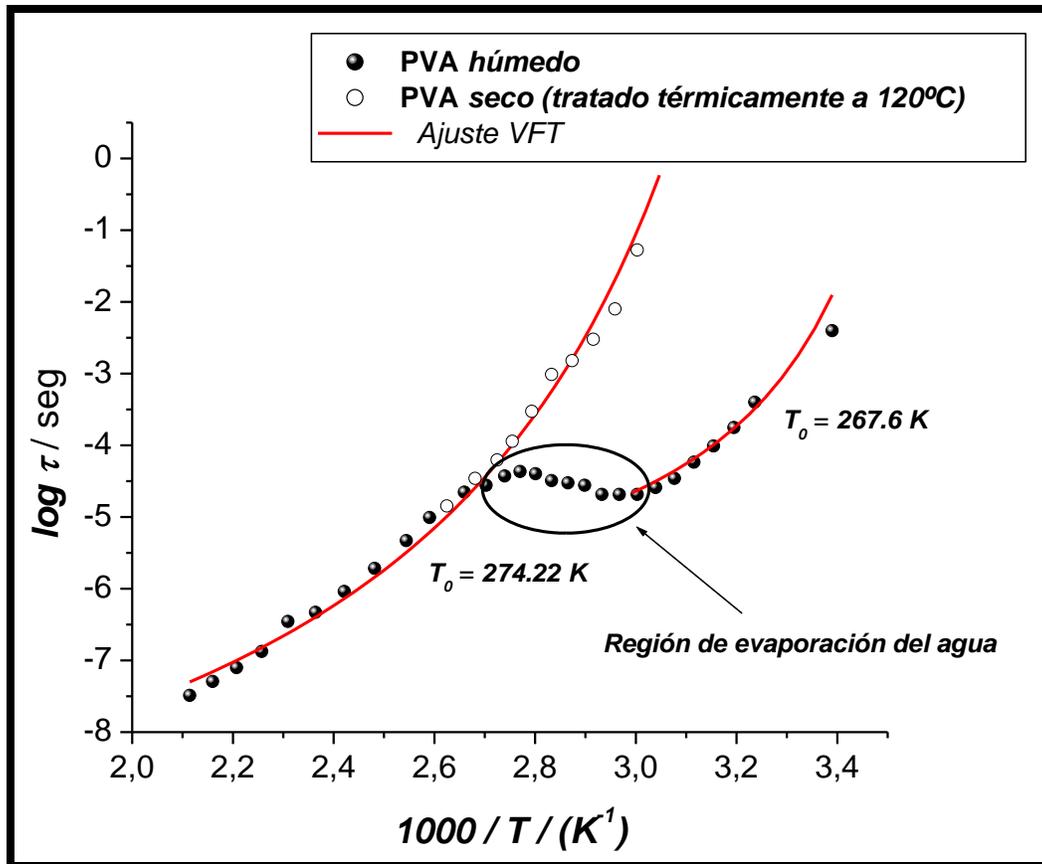


Figura 55. Gráfica de $\log \tau$ vs. $1000/T$ para PVA húmedo y tratado térmicamente a 120°C. En la región de evaporación del agua se nota una clara disminución del tiempo de relajación al aumentar la temperatura

De acuerdo con la *Tabla 8* la temperatura de transición vítrea calculada es función del peso molecular como se demostró en los análisis DSC y DMA analizados anteriormente. La T_g disminuye cuando el peso molecular promedio del polímero disminuye, en concordancia con investigaciones previas reportadas en otros estudios [56-58]. La transición vítrea depende del volumen libre entre las cadenas del polímero y los polímeros con alto peso molecular, incluyen menor cantidad de cadenas con volumen libre, es por ello que por lo general tienen valores altos en su T_g [58]. Sin embargo, en el ácido poli-láctico (PLA) esta consideración del volumen libre gradualmente va alcanzando un límite a medida que su peso molecular aumenta ya que las cadenas del polímero están desordenadas.

4.5.4 Análisis del componente imaginario M''

El análisis del comportamiento del módulo complejo M^* , puede brindar información adicional acerca del efecto la humedad en el PVA, específicamente con el análisis del componente imaginario M'' ; un parámetro comúnmente utilizado para detectar los procesos de relajación en polímeros. La gráfica del módulo dieléctrico M'' vs. $1000/T$ a una frecuencia fija de 1 kHz para PVA // húmedo y seco se muestra en la *Figura 56*.

En las muestras húmedas (línea continua de la *Figura 56*) se detectan dos picos, uno a 40°C y otro a 88°C. Ambos picos son dependientes de la frecuencia y son térmicamente activados, demostrando que la frecuencia de relajación aumenta con la temperatura. Estos dos picos de relajación han sido reportados anteriormente por otros autores a través de gráficas de M'' , ϵ'' y $\tan \delta$ [14, 20, 59, 15, 22] para PVA puro, mezclas y composites base PVA. Estas relajaciones a 40°C y 88°C fueron asignadas como la relajación β atribuida a la orientación de los grupos de dipolos y la transición vítrea del PVA respectivamente.

Sin embargo, siguiendo el esquema de tratamientos térmicos propuesto en el presente trabajo, las “muestras secas” (tratadas térmicamente a 120°C) con contenidos de humedad de 0.45% presentan un comportamiento muy diferente respecto de las muestras húmedas (contenido de humedad 4.16%); en las muestras secas (línea discontinua de la *Figura 56*) el pico a baja temperatura (40°C) desaparece después del tratamiento térmico a 120°C (ver *Figura 56*). Este factor nos conduce a la conclusión de que esta relajación presente a más baja temperatura nuevamente es originada por el efecto de la humedad y no corresponde a una relajación de movimientos secundarios locales de las cadenas como se ha reportado anteriormente en la literatura.

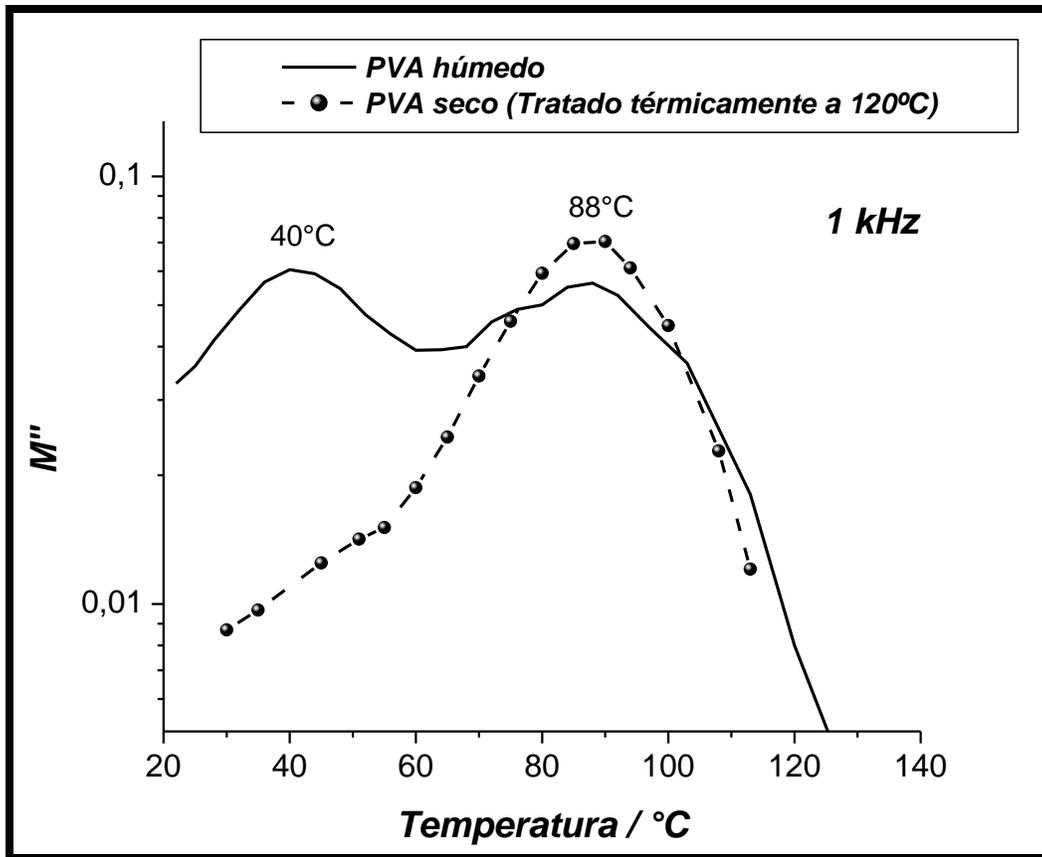


Figura 56. Variación de M'' con la temperatura en PVA II. La relajación de baja temperatura desaparece después del tratamiento térmico

4.6 Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)

La *Figura 57* muestra el patrón de difracción obtenido por XRD a 30°C, 80°C y 120°C, pasando desde PVA húmedo hasta PVA seco para la determinación de las fracciones cristalina y amorfa del PVA. En esta figura se puede observar que conforme aumenta la fracción cristalina por el aumento de temperatura existe una menor intensidad en los picos, es decir, se observan menos pronunciados. *Mooney (1941)* determinó por XRD que el tipo de estructura cristalina presente en el PVA es pseudo-ortorrómbica. En otro estudio *Bunn (1948)* propone una estructura monoclinica proporcionando los valores correspondientes de los parámetros de esta estructura. Sin embargo existe poca información acerca del tipo de estructura está presente en el PVA.

La *Figura 58* muestra la variación de la fracción cristalina. En esta figura se puede observar que a partir de 80°C hay un aumento en la cristalinidad del PVA la cual es causada por efecto de la temperatura y la evaporación del agua. En este caso por efecto de la temperatura la muestra húmeda comienza a ser ahora una “*muestra seca*”. Este aumento en la cristalinidad ocasiona un aumento en la T_g ya que el movimiento en las moléculas del polímero se vuelve más complicado y por lo tanto se necesita una mayor energía para que las moléculas se muevan a otras nuevas posiciones. La interacción de los grupos OH del PVA con el agua forman enlaces de hidrógeno, estos enlaces en gran medida son responsables del comportamiento en su dinámica molecular. Esta interacción OH-agua ocasiona la destrucción de enlaces internos y externos en el PVA afectando a sus regiones cristalinas; por lo tanto el agua actúa como plastificante por un aumento en el volumen libre en la fase amorfa es por ello que al haber humedad las moléculas se mueven más fácilmente que en ausencia de agua. [60]. El tratamiento térmico a 120°C también en este caso fue el más adecuado para eliminar por completo la humedad (contenido de humedad menor a 0.01%) y contribuyó al incremento de la cristalinidad en PVA y a un cambio en el comportamiento de la dinámica molecular del PVA observado a través del cambio en sus procesos de relajación. Además cuando la muestra húmeda es

tratada térmicamente a 120°C la cristalinidad del PVA aumenta de 36% a 47%, lo cual demuestra de nueva cuenta que las relajaciones moleculares en el polímero pueden ser grandemente afectadas por el contenido de humedad.

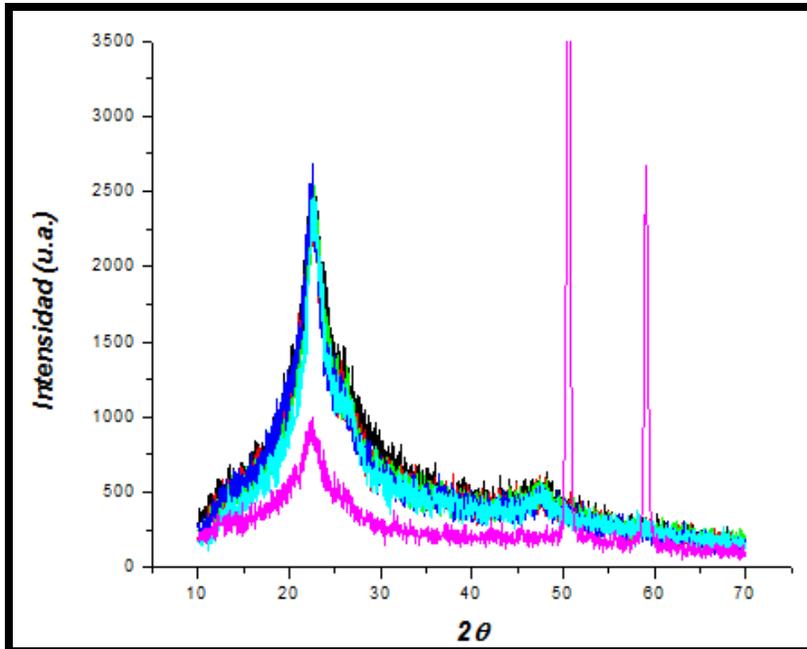


Figura 57. Patrón de difracción obtenido por XRD a diferentes temperaturas para la determinación de la fracción cristalina y amorfa del PVA.

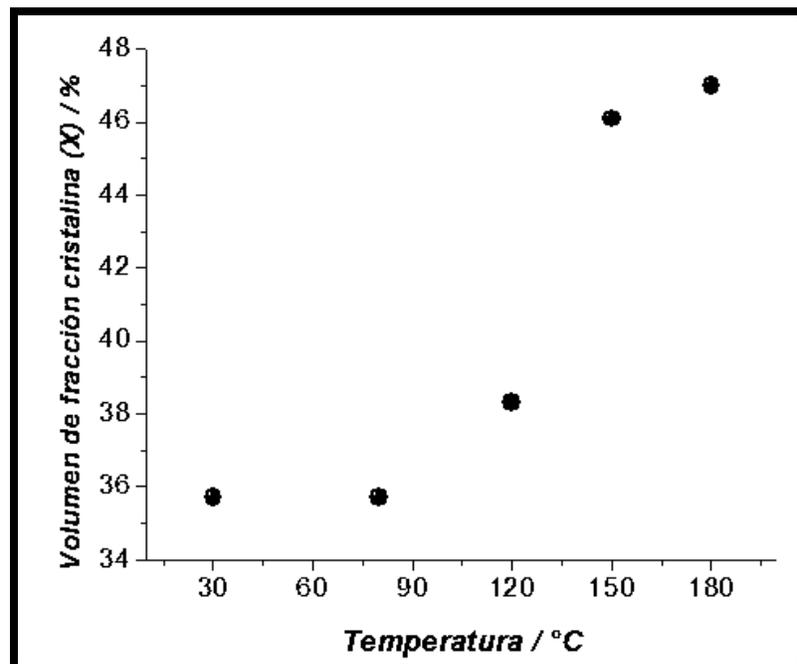


Figura 58. Aumento de la cristalinidad en PVA seco. El aumento en la cristalinidad se debe a la disminución del contenido de humedad.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se realizó el análisis integral de la dinámica molecular del alcohol polivinílico (PVA) a través de tres diferentes técnicas: la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) y la Espectroscopía Dieléctrica (DS). En este estudio fue posible demostrar que los procesos de relajación, así como la temperatura de transición vítrea del PVA son altamente dependientes del contenido de humedad y del peso molecular. A través de las diferentes técnicas utilizadas en este estudio y con la eliminación del agua por medio de los diferentes tratamientos térmicos fue posible mostrar dos diferentes comportamientos del fenómeno de transición vítrea; uno de ellos relacionado con el efecto plastificante del agua.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) permitió establecer que la temperatura más conveniente para eliminar por completo el agua es 120°C, con lo cual es posible evitar el efecto de la humedad sobre la dinámica del PVA al igual que en análisis posteriores por medio de DSC, DMA y DS. En los análisis por DMA y DS se demostró que el efecto del agua ha sido repetidamente mal interpretado y asignado a relajaciones de naturaleza secundaria en el PVA.

En el análisis por DS, las muestras húmedas despliegan, dos comportamientos *VFT* separados por la región de evaporación del agua (desde 80°C a 140°C) observados en las regiones de baja (desde 20°C a 80°C) y alta temperatura (cerca de 140°C). Estos dos comportamientos habían sido anteriormente descritos como comportamientos lineales relacionados con movimientos laterales de las cadenas poliméricas debido a que la humedad no se había eliminado y el intervalo de temperatura analizado no fue eficiente para observar claramente la naturaleza no-lineal de estos dos procesos. Una vez que el agua es eliminada, en muestras secas el efecto de la humedad es excluido y esos dos comportamientos *VFT* se fusionan en una sola región por lo que la relajación α se detecta en todo el rango de temperatura

analizado hasta llegar a la temperatura de fusión del PVA y es posible asignar un solo valor de T_g sin el efecto plastificante del agua.

Adicionalmente, a través del análisis por Difracción de Rayos X (XRD) fue posible obtener el grado de cristalinidad del PVA donde se demostró al igual que en las demás técnicas utilizadas en este trabajo, la cristalinidad también depende del contenido de humedad y efectos de la temperatura. Estos resultados también fueron relacionados a la dinámica molecular del PVA.

Tal y como se ha comprobado, es de vital importancia la eliminación adecuada de la humedad presente en el PVA para entender la naturaleza real de los diferentes procesos de relajación encontrados en este polímero. Debido a que el PVA es comúnmente utilizado en nuevas mezclas y composites para la elaboración de materiales novedosos en búsqueda de nuevas aplicaciones, estos materiales pueden estar sujetos a diferentes condiciones de procesamiento a diferentes temperaturas y condiciones de humedad, y una inadecuada interpretación de los procesos de relajación del PVA y sus mezclas puede conducir a malinterpretar la naturaleza de su dinámica molecular, o algunas propiedades como la transición vítrea, disolución o miscibilidad.

5.2 Recomendaciones

Para la realización de proyectos posteriores referentes al estudio de la dinámica molecular del alcohol polivinílico (PVA) se recomienda seguir un esquema similar de control de humedad como en el presentado en este trabajo utilizando el Análisis Termogravimétrico para tener un registro de los porcentajes de humedad y con ello determinar la temperatura óptima para eliminar por completo el efecto del agua sobre la transición vítrea del polímero.

Además de recomienda utilizar las mismas técnicas presentadas en este trabajo como DSC, DS, DMA y XRD a fin de poder determinar de manera clara y efectiva la naturaleza real de los procesos de relajación existentes en el PVA tales como la relajación α asociada a la temperatura de transición vítrea.

Así mismo, sugiere seguir el mismo esquema de control de humedad por tratamientos térmicos en cada técnica con la finalidad de corroborar en cada una de ellas el efecto que tiene la humedad sobre la transición vítrea del material.

Finalmente, se sugiere realizar un estudio en compuestos o mezclas base PVA siguiendo el esquema presentado en este trabajo, con la finalidad de determinar y verificar la influencia de la incorporación de otros compuestos en la estructura de este polímero y sobre su capacidad de absorción de humedad, específicamente sobre su dinámica molecular. De esta forma será posible posicionar a las técnicas y métodos propuestos en este trabajo como una metodología efectiva en el análisis y determinación adecuada de la temperatura de transición vítrea de polímeros y sus mezclas.

REFERENCIAS

1. Cano Serrano E., Urbina Fraile M. *Polímeros Inteligentes y sus Aplicaciones*. Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología. Parque científico de la Universidad Carlos III de Madrid. Leganés Tecnológico 2009.
2. E. Hernández B., R. Cruz R., F. Robledo S., L. Santoyo M., *Caracterización del alcohol polivinílico usado en recubrimientos de base acuosa*. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas, abril-junio, 2007/vol. 38, número 002. Asociación Farmacéutica Mexicana, A. C, Distrito Federal, México, pp. 15-25.
3. C. E. Echeverri, C. Vallejo, M.E. Londoño, *Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas*. Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 12, p. 59-66. Diciembre 2009 Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).
4. Lee, A. L.; Wand, A. J. Nature 2001, 411, 501-504.
5. R.J. Namdeo; L.G. Vinod; J. Nair Karthik; M.K. Hanmantrao *Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector*. Department of Pharmaceutics, Bharati Vidyapeeth college of Pharmacy, Near Chitranagari, Morewadi, Kolhapur-416 013, Maharashtra State, India.
6. Hassan, C. M. y Peppas, N. (2000b). *“Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels”*. *Macromolecules*, vol. 33, pp. 2472-2479.
7. Stammen, J. A.; Williams, S.; Ku, D. N. and Guldberg, R. E. (2001). *“Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression”*. *Biomaterials*, vol. 22, pp. 799-806.

8. Seong Soo Kim, Seon Jeong Kim, Yoon Duk Moon, Young Moo Lee. *Thermal characteristics of chitin and hydroxypropyl chitin*. Polymer 1994; 35:15:3212-16.
9. Yu-Bey Wu, Shu-Huei Yu, Fwu-Long Mi, Chung-Wei Wu, Shin-Shing Shyu, Chih-Kang Peng, An-Chong Chao. *Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitosan/cellulose blends*. Carbohydrate polymers. 57(2004)435-440.
10. R. Y. M. Huang, J. J. Shieh, J. Appl. Polym Sci 1998:70:327.
11. C.H. Linga Raju, J.L. Rao, B.C.V. Reddy, K. Veera Brahmam. *Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol*. Bull Mater Sci 2007:30:215-218.
12. Lagashetty A., V. Havanoor, S. Basavaraja, A. Venkataraman. *Synthesis of MoO₃ and its polyvinyl alcohol nanostructured film* Bull Mater Sci 2005:28:477-481.
13. Agrawal S.L, A. Awadhia. *DSC and conductivity studies on PVA based proton conduction gel electrolytes*. Bull Mater Sci 2004:27:523-527.
14. Migahed M.D., N.A. Bakr, M. I. Abdel-Hamid, O. El-Hanafy, M. El-Nimr. *Dielectric Relaxation and Electric Modulus Behavior in Poly (vinyl alcohol)-Based Composite Systems*. Journal of applied Polymer Science, 1996; 655:662.
15. Linares A., A. Nogales, D. R. Rueda, T. A. Ezquerra. *Molecular Dynamics in PVDF/PVA blends as revealed by dielectric loss Spectroscopy*. J. Polym Sci: Part B: Polym Phys 2007:45:1653-1661.

16. Sarti B.; Scandola M., *Viscoelastic and thermal properties of collagen/poly(vinyl alcohol) blends* Dipartimento di Chimica G. Ciamician dell Università di Bologna and Centro di Studio per la Fisica delle Macromolecole del CNR. Via Selmi, 40126 Bologna, Italy Biomaterials 1995; 785:792.
17. Kohler, M.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. Eur Phys J E 2008;27:115-122.
18. Lee Y. M., S. S. Kim. *Properties of chitin, chitin derivatives and blends with PVA*. Korea Polymer Journal 1996;4:178-185.
19. Park J. S., J.W. Park, E. Ruckenstein. *A dynamic mechanical and thermal analysis of unplasticized and plasticized poly(vinyl alcohol)/methylcellulose blends*. J Appl Polym Sci 2001;80:1825-1834.
20. Hanafy T.A. *Dielectric Relaxation and Alternating-current conductivity of Gadolinium-doped poly (vinyl alcohol)*. Departament, Faculty of Science, Fayoum University, Fayoum 63514, Egypt; J. Appl Polym Sci 2008;108:2540-2549.
21. Pawde S.M., K. Deshmukh; *Chacacterization of Polyvinyl Alcohol/Gelatin Blend Hydrogel Films for Biomedical Applications* Departament of Physics, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, Matunga, Mumbai 400019, India, 2008; Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 109,3431:3437.
22. Bhargav P.B., B.A. Sarada, A.K. Sharma and V.V.R.N Rao, *Electrical Conduction and Dielectric Relaxation Phenomena of PVA Based Polymer Electrolyte Films* Departament of Physics, S. V. University, Tirupati-517 502, India. Journal of Macromolecular Science 2009, 131:137.

23. Yang C.C, Y. J. Lee, J. M. Yang. *Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes*. J of Powder Sources 2009:188:30-37.
24. González-Campos J. Betzabe, Prokhorov E., Luna-Bárcenas Gabriel, Mendoza-Galván A., Sanchez Isaac C., Nuño Donlucas Sergio M., Garcia-Gaitan B., Kovalenko Y. *Relaxations in chitin: evidence for a glass transition*. J Polym Sci. Part B: Polym Phys 2009:47:932-943.
25. González-Campos J. Betzabe, Prokhorov E., Luna-Bárcenas Gabriel, Fonseca-García Abril, Sanche Isaac C. *Dielectric relaxatpoons of Chitosan: the effect of wáter on the α -relaxation and the glass transition temperature*. J Polym Sci. Part B: Polym Phys 2009:47:2259-2271.
26. González-Campos J. Betzabe, Prokhorov E., Luna-Bárcenas Gabriel, Sánchez Isaac C., Lara-Romero Javier, Mendoza-Duarte M. E., Villaseñor Francisco, Guevara-Olvera Lorenzo. *Chitosan/Silver nanoparticles composite: molecular relaxations investigation by dynamic mechanical analysis and impedance spectroscopy*. J Polym Sci. Part B: Polym Phys 2010:48:739-748.
27. Miura K., Kimura N., Suzuki H., Miyashita Y., Nishio Y. *Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate* Department of BioEngineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan 1998; 139:144
28. Cendoya I.; Lopez D.; Alegría A.; Mijangos C., *Dynamic Mechanical Properties of Poli (vinyl alcohol) and Poli (vynil alcohol)-Based Nanocomposites*. Instituto de Ciencias y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Juan de la Cierva 3, Madrid E-28006, Spain.2001; 1968:1975.

- 29.** El-Zaher N. A., Osiris. W. G., *Thermal and Structural Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Doped with Hydroxypropyl Cellulose* National Institute for Standards, Giza, Egypt Biophysics Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt 2004; 1914:1923.
- 30.** Yang J. M.; Yu Su W.; Leu T.L.; Yang M.C, *Evaluation of chitosan/PVA blended hidrogel membranes* Departament of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, Kwei-Shan, Tao-Yuan 333, Taiwan, ROC Elsevier 2004, 39:51.
- 31.** Miaudet P., A. Derré, M. Maugey, C. Zakri, P. M. Piccione, R. Inoubli, P. Poulin; *Shape and Temperature Memory of Nanocomposites with Broadened Glass Transition*. Centre de Recherche Paul Pascal-CNRS, Université Bordeaux I, 115 Avenue Schwitzer, F-33600 Pessac, France. Science 2007; 1293:1296.
- 32.** Alí A. M, Z. Ajiji; *Investigation and characterization of PVA-g-AAc/Zol membranes for possible practical use in separation processes*. Polimer Technology Division, Departament of Radiation Technology, Atomic Energy Commission of Syria, P. O. Box 6091, Damascus, Syria ELSEVIER 2009,927:932.
- 33.** Rico G.L; *Mezclas de polímeros: Estudio de su compatibilidad*. Departamento de Física Química Facultad de Ciencias Químicas Madrid, España 1993.
- 34.** University of Southern Mississippi. School of Polymers and High Performance Materials. 2009.
- 35.** Skoog A.D; Holler F. J; Nieman T.A, *Principios de Análisis Instrumental 5ª Edición*. Mc Graw Hill 2001.

36. Digón. R.D *Estudio de la relajación dieléctrica en mezclas polar-no polar por reflectometría en dominio del tiempo (T.D.R)* Universidad de Zaragoza Facultad de Ciencias 2005.
37. Raju, G. G. *Dielectrics in Electrical Fields*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2003.
38. Martínez-Salazar J.; Vega J.F *Una mirada a la física de polímeros en España*. España Octubre-Diciembre 2009.
39. Dionísio M., N.M. Alves and J.F. Mano. *Review: Molecular dynamics in polymeric systems*. e-polymers, N° 044, ISSN 1618-7229. 2004.
40. Dufresne A., Jean-Yves Cavallé, Daniéle Dupeyre, Marcela Garcia-Ramirez, Jorge Romero. *Morphology, phase continuity and mechanical behavior of polyamide 6/chitosan blends*. Polymer 1999; 40:1657-66.
41. Runt J. P. and Fitzgerald John J. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials; fundamentals and applications*. American Chemical Society, Washington, DC. 1997.
42. Perkin Elmer *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)* 1991.
43. Turi C.A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Oress, Inc. San Diego.1981.
44. Shukla P.K., Agrawal S.L., Bull Electrochem. India 1996.
45. Rajendran S., M. Sivakumar, R. Subadevi. *Investigations on the effect of various platicizers in PVA-PMMA solid polymer blend electrolytes*. Materials Letters 2004:58:641-649.

46. Mendieta-Taboada O.; Sobral Paulo José do A.; Carvalho R. A.; Habitante A. M., *Estudio de las propiedades termo mecánicas de películas biodegradables a base de mezclas de gelatina y PVA*. Revista Sociedad Química de Perú. 75 (1) 2009.
47. Zhao Bo; Hui Lu Can; Liang Mei. *Solvent-free esterification of poly (vinyl alcohol) and maleic anhydride through mechanochemical reaction*. Chinese Chemical Letters 2007:1353-1356.
48. Perfetti G.; Laarhoven B.; Meesters G.; *Influence de polymer coating on strength and damage of granules: mechanical properties of polymer films*. PARTEC 2007 Netherlands 2007:30-33.
49. Barrera J.E; Rodríguez J.A; Perilla J.E; Algecira N.A, *Estudio de la degradación térmica de poli (alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial*. Ingeniería e Investigación, año/vol.27, número 002, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia 2007 pp.100-105.
50. K. Lewandowska, K. *Thermochimica Acta* 2009:Vol. 493 p.p. 42-48.
51. Gautam A., S. Ram. *Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposites films*. Materials Chemistry and Physics 2010;119: 266-271.
52. Tian H., H. Tagaya. *Dymanic mechanical property and photochemical stability of perlite/PVA and OMMT/PVA nanocomposites*. J Mater Sci 2008:43:766-770.
53. Nishio Y., Manley R. St J. *Cellulose/Poly(vinyl alcohol)blends prepared from solutions in N, N-Dimethylaetamide-Lithium Chloride*. Macromolecules 1988:21, 1270-1277.

-
54. Schartel, B.; Wendling, J.; Wendorff, J.H. *Macromolecules* 1996:29:1521-1527.
55. Rasmussen, B. F.; Stock, A. M.; Ringe, D.; Petsko, G. A. *Nature* 992, 357, 423-424.
56. Schaller-Povolny L.A., Smith D. E. Labuza T. P. *Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin*. *International Journal of Food Properties* 2000:3:173-192.
57. Ding Y., V.N. Novikov, A. P. Sokolov, A. Cailliaux, C. Dalle-Ferrier, C. Alba-Simionesco, B. Fick. *Influence of molecular weight on fast dynamics and fragility of polymers*. *Macromolecules* 2004:37:9264-9272.
58. Omelczuk M. O., McGinity J. W. *Molecular weight on drug release from tables containing Poly(DL-lactic acid)*. *Pharmaceutical Research* 1992:9:26-32.
59. Singh K. P, P. N. Gupta. *Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes*. *Eur. Polym J* 1998:7:1023-1029.
60. Hernández, M.C.; Suárez, N.; Martínez, L.A.; Feijoo, J.L.; Mónaco, S.L.; Salazar, N. *Phys Rev E* 2008:77:051801-0518010.