Regresa al Indice

Efecto de recocidos en Poli(Etilen Tereftalato) orientado: cercanos a las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

L. H. May Hernández, F. Hernández Sánchez, P. I. González Chi*
Unidad de Materiales
Centro de Investigación Científica de Yucatán
Calle 43, No. 130, Col. Chuburna de Hidalgo, C.P. 97200
Mérida, Yucatán, México
*email: ivan@cicy.mx

Resumen

Las propiedades mecánicas de fibras de PET recocidas a temperaturas cercanas a la Tg y la Tm, fueron medidas. Dichas temperaturas fueron estimadas del análisis de la cinética de cristalización en PET amorfo, conocidas como cristalización en fundido y frió, mediante las rutas isotérmicas y no isotérmicas respectivamente.

INTRODUCCION

El poli(etilen tereftalato) PET es ampliamente usado en la industria, en un estado semicristalino para fabricar botellas, películas, fibras, etc., siendo sus propiedades mecánicas una función primaria de la textura cristalina, la fracción de volumen cristalino y, la extensión y orientación molecular. Este ultimo, además de la historia térmica, son factores que pueden ser afectados fuertemente por el proceso flujo-deformación aplicado al polímero durante su procesamiento. Por otro lado, el entendimiento de la relación entre las características de deformación (esfuerzo de corte, deformación, geometría, etc.) y la microestructura inducida (estado cristalino, orientación y tensión de cadena) son vitales para entender las predicciones relativas a las propiedades finales del producto.

Varios trabajos [1-3] respecto al desarrollo térmico del PET amorfo bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas, han establecido la presencia de dos endotermas de fusión. Pocos son los trabajos referentes al análisis del PET orientado, debido a los efectos inherentes que causa la orientación de sus cadenas[3,4].

Desde un punto de vista científico, los estudios de la cinética de cristalización están limitados a condiciones idealizadas constantes. En tal situación, el análisis teórico es relativamente fácil y los problemas relacionados a velocidades de enfriamiento y gradientes térmicos dentro del espécimen, son evitados. A nivel tecnológico, la cristalización no isotérmica en frió o cristalización dinámica, es una técnica que se asemeja a las condiciones industriales de procesamiento para cristalizar polímeros.

TEORIA

El desarrollo de la cristalinidad con respecto al tiempo ha sido descrito con diferentes tratamientos. La aproximación de libre crecimiento asume que la evolución de un centro de crecimiento individual es independiente de la masa claramente transformada como también del crecimiento de otros centros. Una mejor descripción de la cinética de cristalización toma en cuenta la invasión mutua de los centros de crecimiento, y asume que cesará el crecimiento. Dicho problema ha sido considerado y el proceso es caracterizado por la relación de Avrami [5]:

$$1- X_{Cr} = \exp(-Kt^n) \qquad (1)$$

donde $1- X_{Cr}$ es la fracción en volumen de material no cristalizado al tiempo t, y K es una constante.

Regresa al Indice

En tanto, el grado de cristalinidad esta dado por:

$$1- X_{Cr}(t) = 1-\exp(-Kt^n) \qquad (2)$$

donde *n* puede ser obtenido de la pendiente del grafico de [**log(-ln** 1- X_{Cr}**)**] contra [**log *t***].

En algunos polímeros han sido encontrados valores enteros de n = 4 y n = 3, sin embargo, en otros casos, a partir de los datos de prueba el exponente es fraccional. Debido a que la relación de Avrami es valida solo para la parte inicial de la cristalización, es un error tratar de arreglar los datos sobre el intervalo completo de cristalización y probablemente contribuya a valores sin sentido respecto a los exponentes reportados.

Si bien la ecuación de Avrami esta diseñada para determinar parámetros de la cinética de cristalización en condiciones isotérmicas, varios métodos han sido desarrollados basados en esta ecuación, para analizar procesos no isotérmicos. En general, el estudio de la cristalización no isotérmica puede ser llevada a cabo de dos formas: enfriando desde temperaturas superiores a la Tm y calentando desde temperaturas por debajo de la Tg, a diferentes velocidades de enfriamiento y calentamiento, respectivamente. A comparación, en la cristalización isotérmica, se realiza el enfriamiento y calentamiento a una sola velocidad y la más rápida posible, hasta llegar a una temperatura especifica permaneciendo por un tiempo determinado. En ambos casos, isotérmico y no isotérmico, sus dos procesos son conocidos como cristalización en fundido y en frió, y siempre se parte de material amorfo.

Ozawa [6] extendió la ecuación de Avrami a condiciones no isotérmicas. Asumiendo que el proceso de cristalización no isotérmica puede estar compuesto infinitesimalmente de pequeños pasos de cristalización isotérmica, de lo cual se deriva la siguiente ecuación:

$$1-X_{Cr}=\exp[-K(T)/\phi^m] \qquad (3)$$

donde K(T) es función de la velocidad de calentamiento, ϕ es la velocidad de calentamiento y m es el exponente de Ozawa que depende en las dimensiones del crecimiento del cristal. Graficando el Log[-ln(1-X_{Cr})] contra el Log (ϕ) a una temperatura dada, se obtiene una línea recta que valida el método de Ozawa. Entonces K(T) y m son determinados de la intercepción al origen y de la pendiente, respectivamente.

Durante una cristalización no isotérmica la relación entre tiempo y temperatura de cristalización esta dada por:

$$t=[T-To]/\phi \qquad (4)$$

donde T es la temperatura de cristalización al tiempo de cristalización t, To es la temperatura inicial a la cual comienza la cristalización.

EXPERIMENTAL

En este estudio fue utilizado fibras de PET con una densidad lineal de 1.11 g/cm, de la empresa Hilos y Cordeles. El Pet amorfo fue obtenido enfriando bruscamente películas fundidas en nitrógeno liquido para eliminar cualquier presencia cristalina.

La cinética de cristalización isotérmica y no isotérmica fue desarrollada en un DSC-7 Perkin-Elmer. La cristalización isotérmica en fundido fue realizada enfriando a 350 °C/min hasta la temperatura de cristalización escogida. La cristalización no isotérmica en frió fue realizada calentando hasta una Tc a velocidades entre 2.5 a 50 °C/min.

El análisis mecánico de las fibras fue realizado en un microtensómetro vertical Newport usando una celda de carga de 250 g y una velocidad de deformación de 0.008 s^{-1}.

Regresa al Indice

RESULTADOS

Las exotermas de cristalización isotérmica del PET convertidas a valores de cristalinidad relativa, se muestran en la figura 1. Se observa un claro efecto de la temperatura sobre la velocidad de cristalización, desplazando las curvas a mayores tiempos.

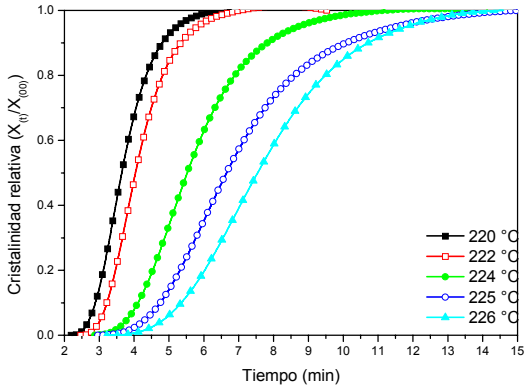

Figura 1. Cristalinita relativa vs. Tiempo de cristalización de PET a diferentes temperaturas

La figura 2 muestra las curvas de Avrami de las cuales se obtuvieron los parámetros de cristalización, siendo de importancia la constante k, que fue relativamente la misma en este intervalo de temperaturas. El exponente n fue encontrado fraccional entre valores de 3-4.

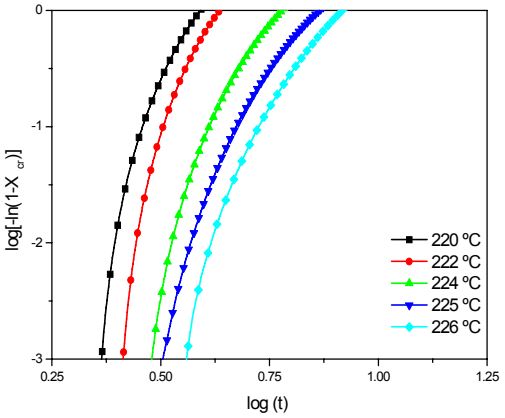

Figura 2. Curvas de Avrami del desarrollo de la cristalización isotérmica para el PET.

La figura 3 muestra el desarrollo de la cristalinidad en función de la velocidad de calentamiento (cristalización no isotérmica). Se observa que el incremento en la velocidad de calentamiento aumenta la velocidad de cristalización del PET, contrariamente ocurre a menores velocidades de calentamiento. Esto ultimo por efecto del tiempo de inducción.

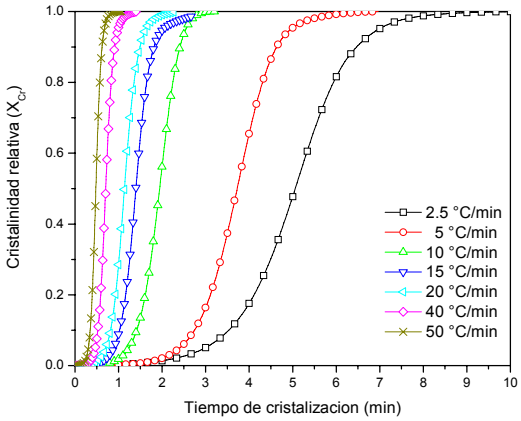

Figura 3. Cristalinita relativa vs. Tiempo de cristalización de PET a diferentes velocidades de calentamiento

La Figura 4, presenta las curvas de Ozawa, las cuales presentan un comportamiento lineal que asegura la validez de esta ecuación. De igual manera, el parámetro K fue el de mayor importancia, el cual fue constante en el intervalo escogido.

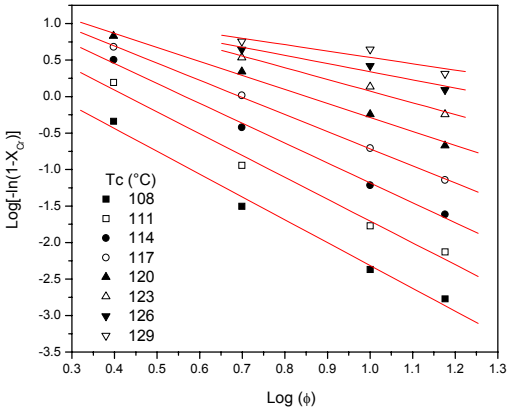

Figura 4. Curvas de Ozawa, a diferentes temperaturas de cristalización

Regresa al Indice

De las curvas de Avrami y Ozawa, se estableció utilizar dos temperaturas para practicar recocidos en fibras de PET, dichos recocidos se realizaron partiendo desde el estado vítreo y bajo restricciones mecánicas.

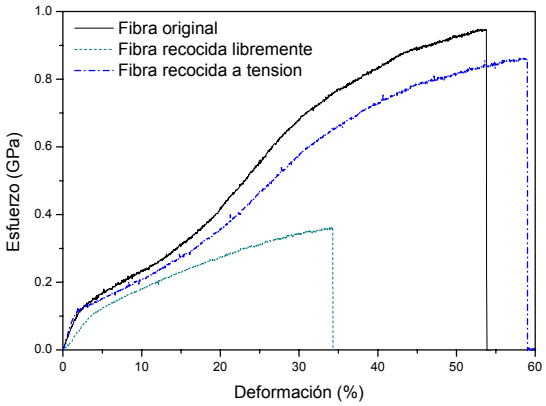

Figura 5. Curvas Esfuerzo Vs. Deformación de fibra de PET

La figura 5 muestra el comportamiento de 3 muestras de fibra de PET: la original, una recocida a una temperatura cercana a la Tm y, una recocida a la misma temperatura y bajo una carga constante. La deformación y el esfuerzo último disminuyen drásticamente en la fibra recocida sin alguna restricción.

CONCLUSIONES

El efecto de recocidos en las propiedades últimas de la fibra de PET orientada, es más significativo cuando las restricciones mecánicas son nulas. Esto permite un libre ordenamiento que elimina cualquier orientación inicial y repercute negativamente en las propiedades finales de la fibra. Sin embargo, cuando es sujeta a tensión constante cerca de la temperatura de fusión, provoca una desarticulación de cadenas que influye en un incremento de su deformación sin superar a la original, siendo sus módulos similares.

REFERECIAS

1.P. Zhu, *Eu. Polym. J.* **35**, 739 (1999)
2.P. Zhu, *Eu. Polym. J.* **33**, 1817 (1997)
3.V. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci*. **29,** 3726 (1984)
4.Z. Zhang, *Polymer,* **44**, 2547 (2003)
5.M. Avrami. *J. Chem. Phys.,* **8**, 212 (1940)
6.T. Ozawa. *Polymer*, **12**, 150, (1971)