

Estudio dieléctrico del envejecimiento físico

M.C. Hernández, N. Suárez y M. Puma
Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar
Apartado 89000, Caracas 1080A Venezuela

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 12 de octubre de 2004

La influencia del envejecimiento físico en las propiedades dieléctricas de un poliárilato y un policarbonato derivados de la tirosina: Poli(DTH succinato) y poli(DTO carbonato) respectivamente, es estudiada utilizando la técnica de Corrientes de Polarización Estimuladas Térmicamente (TSPC). La caracterización dieléctrica, utilizando electrodos de bloqueo, permite estudiar el efecto de los cambios estructurales del material sobre las relajaciones asociadas con la redistribución de cargas debido a la conductividad de la muestra y con la relajación segmental que se genera en torno a la transición vítrea del polímero. Partiendo de un modelo fenomenológico se ajustan los espectros obtenidos y se comparan los parámetros físicos que describen cada proceso, en función del envejecimiento y el material estudiado.

Descriptores: Relajación estructural, TSPC, poli(DTH-succinato), Poli(DTO carbonato).

The influence of physical aging on the dielectric properties in tyrosine-derived polyarylate and polycarbonate: Poly(DTH succinate) and Poly(DTO carbonate), is studied using the Thermally Stimulated Polarization Technique (TSPC). The dielectric characterization, using blocking electrodes, allows to study the effect of the structurally changes in the material, on the relaxations related to the charge redistribution originated by the conduction through the sample as well as the segmental relaxation that occur around the glass transition temperature of the polymer. Using a phenomenological model the spectra measured are fitted and the parameters obtained are compared as a function of the aging time and the material studied.

Keywords: Structural relaxation, TSPC, poly(DTH-succinate), Poly(DTO carbonate).

PACS: 73.23.-b; 73.40.-c; 81.40.Tv

Cuando un polímero se enfría desde el estado de equilibrio de líquido viscoso hasta un estado de sólido amorfo o semicristalino, la historia térmica del material alrededor de la transición vidrio-caucho afecta fuertemente sus propiedades en la fase amorfa. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g , el polímero se encuentra en un estado de no equilibrio, lo cual origina cambios en los movimientos moleculares dentro del material. Estos cambios del material hacia el equilibrio termodinámico se conocen como envejecimiento físico o relajación estructural y afectan particularmente a las relajaciones moleculares presentes cerca de la transición vítrea [1]. En el proceso de envejecimiento físico, se producen cambios en las propiedades termodinámicas del material, como el volumen específico o la entalpía, en las propiedades mecánicas, como la complacencia, y en las propiedades dieléctricas [2]. El efecto del envejecimiento sobre las propiedades viscoelásticas y dieléctricas del material puede estudiarse a partir del espectro de relajaciones, bien sea en el dominio de frecuencias, aplicando una perturbación periódica (mecánica o eléctrica), o en el dominio de temperatura, induciendo un estado de ordenamiento en el material con la aplicación de una perturbación constante [3]. Las técnicas de Corrientes de Depolarización Estimuladas Térmicamente, TSDC, y Corrientes de Polarización Estimuladas Térmicamente, TSPC; resultan particularmente importantes en el estudio del envejecimiento físico [4], debido a su gran sensibilidad con los cambios en el entorno molecular cuando se estudian procesos de reorientación dipolar en polímeros, que presentan en su estructura molecular, momentos dipolares eléctricos permanentes [5].

Las muestras estudiadas son polímeros biodegradables derivados de la tirosina [4, 6] con potenciales aplicaciones

en el diseño de implantes. En la Fig. 1 se presenta la estructura de la unidad repetitiva en cada polímero. Para su estudio dieléctrico las muestras son moldeadas y cortadas formándose películas delgadas de 19 mm de diámetro; con un espesor de 0.488 mm para el Poli(DTH succinato), DTHS, y 0.291 mm para el Poli(DTO carbonato), DTOC; las caras en ambos casos fueron evaporadas con aluminio a fin de garantizar un potencial constante en la superficie. A cada lado de la muestra se colocan discos de zafiro de 0.216 mm de espesor y este conjunto se dispone entre dos electrodos circulares que actúan como condensadores. La temperatura de envejecimiento en cada caso es de 300 K, y el tiempo de envejecimiento se calcula respecto al último espectro medido. En el caso de las mediciones de TSPC, luego de mantener la muestra a la temperatura de envejecimiento durante un cierto tiempo, ésta es enfriada a una velocidad aproximada de 1 K/s, hasta una temperatura de nitrógeno líquido; a esta temperatura se aplica entre los electrodos un voltaje constante (100 V para el DTHS y 50 V para el DTOC); en serie con la muestra se conecta un electrómetro marca Cary modelo 401M, capaz de medir corrientes del orden de 10^{-15} A. En estas condiciones se calienta la muestra con una velocidad lineal de 0.07 K/s hasta una temperatura de 340 K, registrándose digitalmente la dependencia de la corriente de polarización en función de temperatura.

La muestra con los electrodos de bloqueo puede representarse con un circuito equivalente [4, 7], el cual consiste de dos capacitores ideales representando a los zafiros, y una capacitancia en paralelo con una resistencia, que simulan el comportamiento de la muestra; esta resistencia se caracteriza por una dependencia en temperatura a partir de un tiempo de

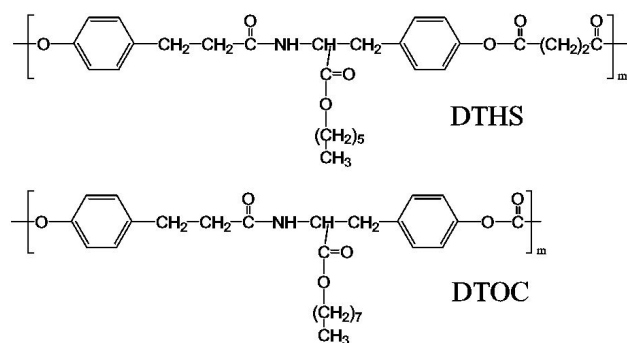


FIGURA 1.

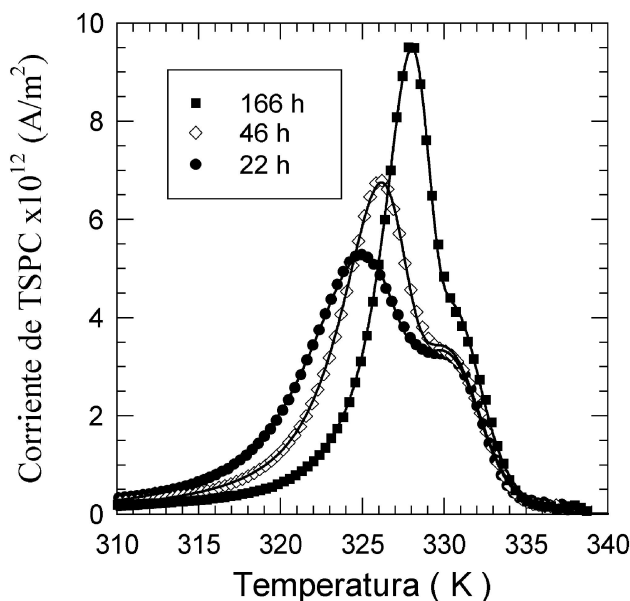


FIGURA 2. Estructura química del Poli(DTH succinato) y el Poli(DTO carbonato).

relajación $\tau(T)$. Los electrodos de bloqueo generan en los espectros de TSPC una relajación asociada con la redistribución de la carga dentro del material en torno a la temperatura de transición vítrea del material, la cual puede ser descrita con una expresión de la forma

$$I(T) = Q_0 f(T) \left(\alpha + \frac{1}{T} \right) \exp(-f(T)), \quad (1)$$

con

$$f(T) = \frac{T}{b\tau_0} \exp(\alpha(T - T_g)), \quad (2)$$

donde b es la velocidad de calentamiento, α y τ_0 son constantes relacionadas con la aproximación del modelo de WLF para el tiempo de relajación y Q_0 es una constante relacionada con la intensidad del pico de redistribución de carga. Además de este pico, se genera una relajación asociada con la transición vítrea del material, la cual puede ser ajustada por la expresión

$$I(T) = I_0 \frac{\exp(\beta(T - T_g))}{\exp(\eta(T - T_g)/T) + 1}, \quad (3)$$

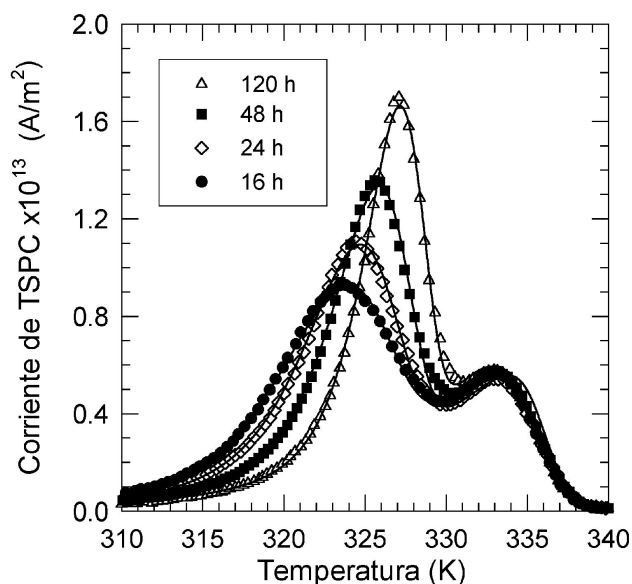


FIGURA 3. Espectros de TSPC del poli(DTH-succinato) a distintos tiempos de envejecimiento.

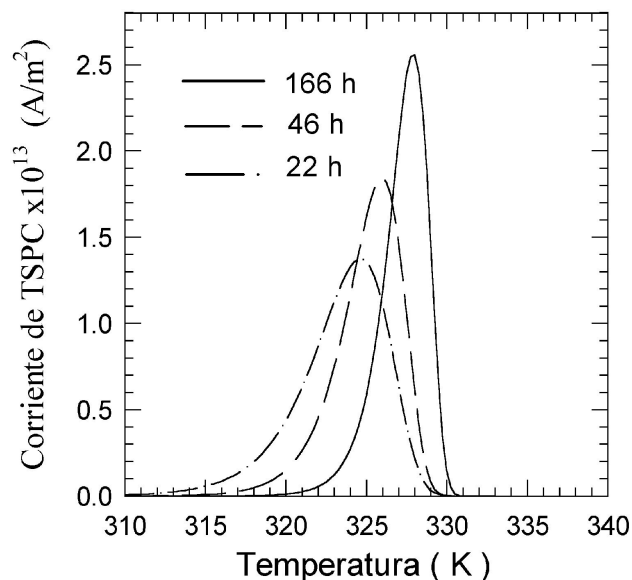


FIGURA 4. Espectros de TSPC del poli(DTO) a distintos tiempos de envejecimiento.

donde I_0 , β y η son constantes que caracterizan el perfil del pico de TSPC. Aun cuando los procesos físicos asociados a cada relajación son distintos, se espera un origen común en términos del efecto que tienen los movimientos moleculares cooperativos presentes en la muestra cuando ésta se acerca a la transición vidrio-caucho. En general, para las muestras envejecidas y polarizadas con electrodos de bloqueo, se esperan efectos de procesos de reorientación dipolar así como de redistribución de carga, por lo que las relajaciones medidas son ajustadas simultáneamente con las Ecs. (1) y (2). El efecto del envejecimiento sobre los procesos de relajación del DTHS y

el DTOC se muestran en la Fig. 2 y en la Fig. 3 respectivamente. En ambos materiales la temperatura de envejecimiento es la misma (300 K) y los tiempos de envejecimiento son similares. Los símbolos en las Figs. 2 y 3 representan los datos experimentales y las líneas continuas son el resultado de ajustar las Ecs. 1 y 3 a cada espectro, dejando libres los valores de todos los parámetros, y utilizando un algoritmo no lineal de minimización estándar. Como puede observarse en estas figuras, los ajustes obtenidos con el modelo propuesto son excelentes, aun cuando el número de parámetros a ajustar es relativamente pequeño. Partiendo de los ajustes es posible generar los modos de relajación asociados con cada proceso; en la Fig. 4 se muestran los picos de relajación asociados con la redistribución de carga para los distintos tiempos de envejecimiento en la muestra de Poli (DTH succinato). El efecto sobre las relajaciones segmentales asociadas a la transición vítrea del mismo material se muestran en la Fig. 5. Comparando las Figs. 4 y 5 se puede apreciar que, aun cuando el envejecimiento afecta ambos procesos, su efecto sobre el proceso de redistribución de carga es más importante, alterando tanto la posición como la forma de estas relajaciones. En el caso del poli (DTO carbonato), los resultados en los ajustes para los picos de redistribución de carga se muestran en la Fig. 6, y en la Fig. 7 se presentan los resultados para la relajación segmental. Al igual que en el poli (DTH succinato), el proceso de envejecimiento del material afecta notablemente la relajación asociada con la redistribución de cargas. Para el pico de reorientación dipolar que se produce en la relajación segmental del poli(DTO carbonato) (Fig. 7), el efecto del envejecimiento es muy débil; tanto el perfil como la posición de esta relajación permanecen prácticamente constantes (a los tiempos de envejecimiento medidos). En la Fig. 5, donde se presenta el modo segmental del poli(DTH succinato), se observa que si bien no cambia la posición del máximo de

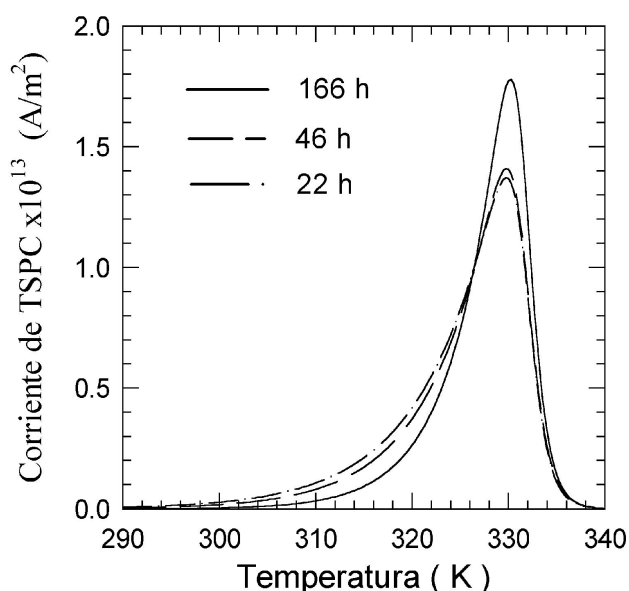


FIGURA 5. Espectros de redistribución de carga en poli(DTH-succinato) a distintos tiempos de envejecimiento.

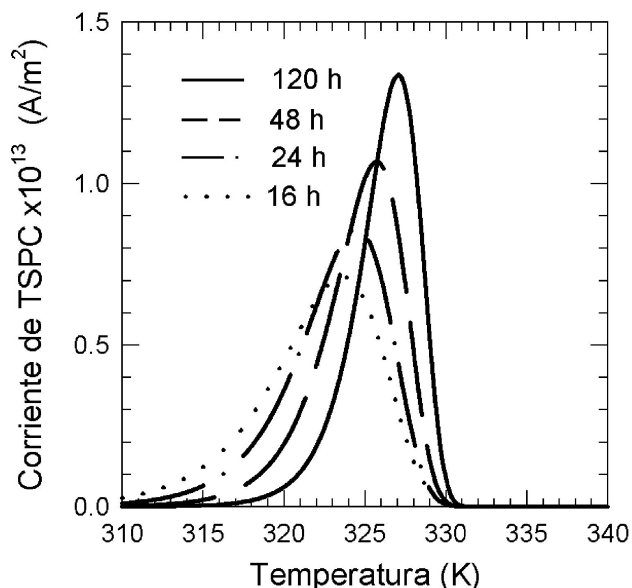


FIGURA 6. Relajación segmental en poli(DTH-succinato) a distintos tiempos de envejecimiento.

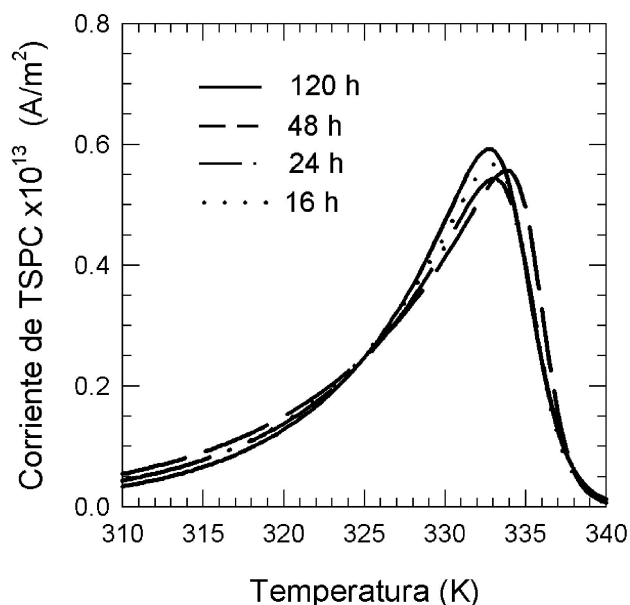


FIGURA 7. Espectros de redistribución de carga en poli(DTO) a distintos tiempos de envejecimiento.

la relajación con el tiempo de envejecimiento, sí se ve afectada en el perfil del pico. Esta diferencia puede entenderse si comparamos las temperaturas de transición vítrea de ambos materiales, determinadas promediando la temperatura del máximo en las curvas simuladas. En el caso del DTHS se obtiene una $T_g = (330,3 \pm 0,8)$ K, y para el DTOC, la $T_g = (333,2 \pm 0,5)$ K. Al tener el poli(DTO carbonato) una temperatura de transición vítrea ligeramente mayor, el envejecer la muestra a 300 K, por tiempos similares a los empleados en el poliarilato, se espera que produzca cambios menores en el proceso de relajación segmental. Los valores

TABLA I. Variación de los parámetros α y β con el tiempo de envejecimiento para DTHS y DTOC.

	DTHS	166 h	46 h	22 h	DTOC	120 h	48 h	24 h	16 h
$\alpha(K^{-1})$	0.817	0.581	0.430	$\alpha(K^{-1})$	0.572	0.456	0.372	0.310	
$\beta(K^{-1})$	0.208	0.152	0.136	$\beta(K^{-1})$	0.132	0.101	0.115	0.117	

para la temperatura de transición vítrea obtenidos de los ajustes se comparan bien con mediciones de TSDC realizadas previamente en estos materiales [8], indicando la validez del modelo utilizado para describir la relajación segmental en estos experimentos. Comparando ambas estructuras (Fig. 1), se observa que la longitud de la cadena lateral es muy similar, teniendo el DTOC dos grupos metileno más, sin embargo en la cadena principal, el DTHS tiene dos grupos metilo y un grupo carboxilo adicional, lo que produciría una cadena principal más flexible, y podría explicar la ligera disminución de su T_g al compararla con el DTOC. Al observar los picos de relajación asociados con la redistribución de carga, mostrados en las Figs. 4 y 6 es claro que el envejecimiento afecta la conductividad en ambos polímeros. La posición de los picos indica que en ambos materiales el máximo de la relajación se desplaza hacia mayor temperatura con el tiempo de envejecimiento; Este comportamiento ha sido reportado en experimentos similares por TSDC en relajaciones segmentales de polímeros semicristalinos y amorfos [1, 3]. En el caso de relajaciones dipolares, este comportamiento se asocia con una disminución en la movilidad molecular por efecto de la relajación estructural del material. Aun cuando en nuestro estudio no podemos hablar de variaciones importantes del volumen libre en el material (a los tiempos de envejecimiento utilizados), debido a que la temperatura de transición vítrea no varía apreciablemente, está claro que el envejecimiento incrementa la energía de los procesos que generan la redistribución de cargas dentro del material.

Una tendencia similar se observa en los parámetros α y β (Tabla I). En el DTHS los valores de α y β cambian más que en el DTOC, siendo el valor de β en este material prácticamente constante. Estos parámetros se relacionan con el perfil y posición en temperatura de los picos que describen los procesos de reorientación dipolar y redistribución de carga, y su comportamiento similar con el tiempo de envejecimiento indica un origen común para ambos procesos. Debido a que en el modelo fenomenológico utilizado se supone una dependencia en temperatura de tipo WLF del tiempo de relajación para los dos procesos estudiados [4, 7], es razonable encontrar en los procesos de redistribución de carga un comportamiento similar al observado en relajaciones dipolares, debido a que el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF), puede ser derivado a partir del modelo del volumen libre. Los resultados presentados indicarían que a los tiempos de envejecimiento estudiados, las variaciones en el volumen libre del material son lo suficientemente pequeñas como para no afectar la relajación segmental, sin embargo, estas pequeñas variaciones producen cambios en las propiedades de conducción del polímero que pueden apreciarse en las relajaciones que se producen por la redistribución de cargas.

En conclusión, podemos afirmar que el uso de la técnica de TSPC con electrodos de bloqueo permite estudiar en detalle el efecto de los cambios estructurales en un material sobre las relajaciones dipolares y los procesos de conducción alrededor de la temperatura de transición vidrio-caucho. El modelo de circuito equivalente utilizado permite describir los efectos del envejecimiento sobre las distintas relajaciones observadas; los parámetros obtenidos a partir de este modelo indican un origen común para los dos procesos estudiados. Estos resultados indican que para los tiempos de envejecimiento utilizados, los cambios en la movilidad molecular sólo afectan la conductividad del polímero, modificando en forma apreciable a los picos de relajación asociados con la redistribución de cargas dentro del material.

1. U. Kubon, R. Schilling, and H. Wendorff, *Coll. & Pol. Sci.*, **266**, 123, (1988).
2. E. Schlosser and A. Schonhals, *Polymer*, **32**, 2135, (1991).
3. J. A. Diego, J. C. Cañadas, M. Mudarra and J. Belana, *Polymer*, **40**, 5355, (1999).
4. N. Suárez and M. Puma, *J. App. Pol. Sci.*, **69**, 293, (1997).
5. M. C. Hernández, E. Laredo, A. Bello, P. Carrizales, L. Marcaño, V. Bálsamo, M. Grimau and A. J. Müller, *Macromolecules*, **35**, 7301, (2002).
6. N. Suárez, E. Laredo, A. Bello, J. Kohn, *J. App. Pol. Sci.*, **63**, 1157, (1997).
7. M. Puma, *Pol. for Adv. Tech.*, **8**, 39 (1997).
8. N. Suárez, S. Brocchini and J. Kohn, *Rad. Eff. & Def. in Solids*, **155**, 379, (2001).