

Estudio de la movilidad molecular de PVB mediante análisis mecánico dinámico

Martín Edgar Reyes Melo, Flor Yanhira Rentería Baltiérrez,
Beatriz López Walle
UANL, CIIDIT, FIME
mreyes@gama.fime.uanl.mx

RESUMEN

La creciente demanda de materiales poliméricos para aplicaciones de ingeniería eléctrica, electrónica o mecatrónica requiere no solamente de la caracterización de la dependencia temporal o en temperatura de sus propiedades fisicoquímicas, sino que también es necesario complementar dicho estudio con la caracterización de su movilidad molecular, la cual es producto de su estructura amorfa alejada del equilibrio termodinámico. En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la movilidad molecular del polivinil butiral o PVB, el cual, dadas sus propiedades fisicoquímicas, es un importante candidato para llevar a cabo funciones de tipo eléctrico, electrónico y/o mecatrónico. A partir de mediciones experimentales del comportamiento viscoelástico obtenidas mediante análisis mecánico dinámico (DMA), y utilizando la teoría de movimientos moleculares cooperativos, se determinó que la energía de activación de la transición vítrea del PVB es función de su peso molecular promedio y depende fuertemente de la temperatura en un intervalo de $T^ \approx 1.1T_g$ a $T_0 \approx T_g - 50K$. Así, la dependencia en temperatura de la energía de activación de la transición vítrea del PVB, es análoga a la dependencia en temperatura de la cooperatividad de su movilidad molecular.*

PALABRAS CLAVE

Polivinil butiral, movilidad molecular, energía de activación.

ABSTRACT

The growing demand of polymeric materials for applications in electrical, electronic or mechatronics engineering requires not only characterizing the temporal or temperature dependence of their physicochemical properties, but also it is necessary to complement the study with the characterization of its molecular mobility, which is the product of its amorphous structure away from thermodynamic equilibrium. In this work, we study the molecular mobility of the polyvinyl butyral or PVB, which by their physicochemical properties, is an important candidate to perform electric, electronic and/or mechatronics functions. The experimental measurements of the viscoelastic behavior obtained by dynamic mechanical analysis (DMA), and considering the cooperative molecular motions theory, it was determined that the activation energy of the PVB glass transition is a function of the average molecular weight and strongly depends on the temperature in a range from $T^ \approx 1.1T_g$ a $T_0 \approx T_g - 50 K$. The temperature dependence of activation energy of the PVB glass transition is analogous to the temperature dependence of the cooperativity of its molecular mobility.*

KEYWORDS

Polyvinyl butyral, molecular mobility, activation energy.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día las aplicaciones que tienen los materiales poliméricos en las diversas áreas de la ingeniería se han incrementado de manera muy importante, principalmente en las áreas de la ingeniería eléctrica, electrónica y/o mecatrónica.^{1,2} En estos casos en particular, los polímeros además de llevar a cabo la función de contenedor mecánico, también desarrollan funciones de aislante eléctrico, material dieléctrico y/o material conductor de electricidad. En este sentido, por sus propiedades viscoelásticas, térmicas, y dieléctricas, el polivinil butiral o PVB es un polímero candidato de gran potencial para aplicaciones eléctricas, electrónicas y/o mecatrónicas. Un aspecto fundamental a tomar en cuenta para las funciones antes mencionadas, es el hecho de que los polímeros, debido a su carácter macromolecular (en forma de cadenas), presentan una estructura amorfa en su mayor parte, la cual se encuentra alejada del equilibrio termodinámico. En consecuencia, los materiales poliméricos tienen una tendencia o potencial a buscar su equilibrio termodinámico y, por ende, su estructura amorfa puede desarrollar diferentes tipos de movilidad molecular localizada (movimientos moleculares de corto alcance) que, en conjunto, pueden llegar a producir movilidad molecular de largo alcance, manifestándose como cambios conformacionales a través de la formación o destrucción de entrecruzamientos físicos o temporales entre las cadenas poliméricas.³ Este proceso se conoce como envejecimiento físico y se manifiesta macroscópicamente como un decaimiento importante de sus propiedades. Cada tipo de movilidad molecular asociado a dicho proceso de envejecimiento, se caracteriza por el tiempo característico (tiempo de relajación) que requiere para llevarse a cabo, el cual es función de la temperatura.

Por otra parte, también existe la posibilidad que las cadenas poliméricas modifiquen su estructura con la finalidad de disminuir su nivel energético para buscar el equilibrio; esto a través de la formación o destrucción de enlaces covalentes al interior y/o

entre las cadenas poliméricas. Este proceso se conoce como envejecimiento químico.

De lo anterior, se establece que, aunque previo a su utilización los polímeros, sean mezclados con aditivos químicos con el objetivo de protegerlos del desarrollo de entrecruzamientos químicos, evitando con esto un decaimiento pronunciado de sus propiedades, el envejecimiento físico o cambios conformacionales de las cadenas no puede eliminarse, lo que limita el periodo de vida útil de estos materiales. Por lo tanto, es importante identificar y cuantificar la movilidad molecular del polímero en cuestión con el fin de alcanzar un mejor desempeño de sus propiedades.

Por otra parte, las importantes aplicaciones industriales que el PVB tiene hoy en día, se pueden expandir al dominio de los materiales dieléctricos, semiconductores y conductores, cuando dicho material polimérico se combina de manera estratégica con materiales metálicos nanoestructurados, sintetizando de esta forma lo que se conoce como materiales híbridos.^{4,5} Sin embargo, como se mencionó anteriormente, esto requiere primeramente, una caracterización de la movilidad molecular de estos materiales, ya que la interacción entre el PVB y las nanopartículas metálicas define las propiedades del material híbrido resultante.⁵ En la figura 1a se muestra un segmento de cadena del PVB, así como el resultado obtenido mediante espectroscopia de infrarrojo o FTIR (ver figura 1b), que muestra los diferentes modos de vibración, correspondientes a los principales grupos químicos que se encuentran en las cadenas poliméricas.

Mediante FTIR es posible identificar de manera cualitativa la movilidad molecular localizada en las cadenas de PVB a una temperatura constante; sin embargo, es complejo estimar un parámetro cuantitativo para dicha movilidad en función de la temperatura, por lo que el estudio debe complementarse con mediciones experimentales de tipo oscilatorio, como en el Análisis Mecánico Dinámico o DMA.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un estudio cuantitativo de la movilidad molecular del PVB, el cual está basado en la determinación de los tiempos de relajación asociados a dicha movilidad molecular. Lo anterior se llevará a cabo a partir de

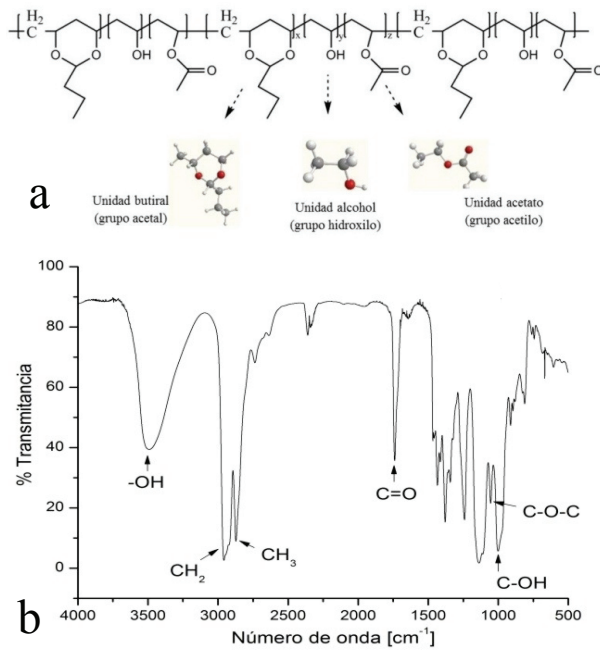


Fig. 1. a) Estructura del PVB con peso molecular promedio de 23,000 g·mol⁻¹, y su b) correspondiente espectro FTIR.

mediciones experimentales del comportamiento viscoelástico del PVB, las cuales serán obtenidas mediante DMA.

La relación que existe entre los tiempos de relajación calculados y la temperatura será utilizada para calcular la energía de activación de la movilidad molecular correspondiente. La energía de activación es la energía mínima que necesita un sistema antes de iniciar un determinado proceso de movilidad molecular.⁶ En este caso en particular, la magnitud de la energía de activación es un parámetro de gran utilidad para estudios posteriores sobre el decaimiento de las propiedades fisicoquímicas del PVB.

Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

En la técnica experimental de DMA, el polímero se somete a un estímulo mecánico oscilatorio que sigue una forma sinusoidal. La respuesta obtenida se encuentra en desfase en un ángulo δ con respecto al estímulo aplicado. Este ángulo δ puede tener magnitudes que varían entre 0 y $\pi/2$, y es función de la estructura, morfología y de sus historiales mecánicos, térmicos y eléctricos. Por otra parte, el ángulo δ que

se produce entre el estímulo y la respuesta obtenida, permite calcular el Módulo Elástico Complejo ($E^* = E' + iE''$), ya sea en función de la temperatura a una frecuencia constante, o bien, en función de la frecuencia a una temperatura constante. La parte real, E' , se encuentra en fase con el estímulo mecánico aplicado y representa a la movilidad molecular del polímero que se manifiesta de manera elástica (almacenamiento parcial de energía). Por otra parte, la parte imaginaria, E'' , tiene un ángulo de desfase $\pi/2$ con respecto al estímulo aplicado y representa a la movilidad molecular asociada con un proceso de disipación parcial de energía. La representación del módulo elástico en su forma compleja permite estimar tan $\delta = E''/E'$ en función de la temperatura a una determinada frecuencia. La figura 2 muestra los resultados obtenidos, tan δ vs T , mediante DMA para una muestra de PVB a una frecuencia de 1 Hz. En los recuadros se muestran los gráficos de $E'(T)$ y de $E''(T)$ que dieron origen al gráfico de tan δ vs T .

A temperaturas bajas, entre 23°C y 45°C, se identifica un comportamiento elástico, prácticamente independiente de la temperatura, el cual se asocia con $E' \approx 5.7 \times 10^8$ Pa; éste corresponde a valores cercanos a cero para tan δ , mientras que E'' tiene valores con un orden de magnitud inferior al de E' . Esto es un indicador de que la disipación de energía es mínima en este intervalo de temperaturas. Por otra parte, en un intervalo de temperatura que va de 45°C a 75°C, E' decae de manera importante cuando la temperatura

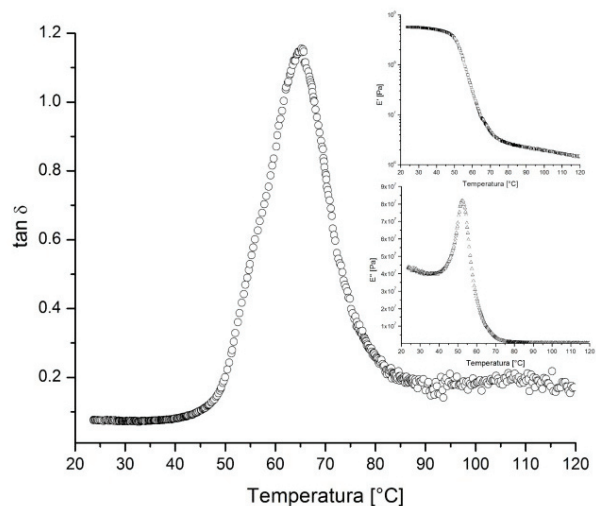


Fig. 2. Resultados obtenidos mediante DMA para una muestra de PVB con un peso molecular promedio de 23,000 g·mol⁻¹.

aumenta y, tanto E'' como $\tan \delta$, presentan un pico en la región donde $E' (T)$ tiene la mayor tasa de decaimiento.

Continuando con la figura 2, la temperatura en la que se presenta el pico de $\tan \delta$ se utiliza como una estimación de la temperatura de transición vítrea, T_g , del PVB. Por definición, el pico de $\tan \delta$ corresponde a un máximo de la relación entre la energía disipada y la energía almacenada; por lo tanto, el punto en la temperatura de dicho pico corresponde también a un máximo de movilidad molecular asociada a una disipación de energía para una frecuencia de 1 Hz. A temperaturas superiores a 75°C , E'' y $\tan \delta$ tienen valores cercanos a cero, y corresponden a un valor $E' \approx 1.7 \times 10^6$ Pa, cuya dependencia de la temperatura es mínima. Así, las curvas obtenidas de la dependencia en temperatura para E' , E'' y $\tan \delta$, son coherentes con el hecho de que la transición vítrea en los polímeros corresponde a un cambio de movilidad molecular de corto alcance, a una movilidad molecular de largo alcance cuando la temperatura aumenta.^{5,6}

Mediciones experimentales de los tiempos de relajación

Con la finalidad de identificar de una manera más clara los parámetros que definen los tiempos de relajación del PVB, se analizaron dos muestras con diferente peso molecular promedio, PVB-BL $23,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y PVB-BM $53,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos fueron suministrados por Sekisui Chemical Co., Ltd. En ambos casos, las probetas utilizadas fueron manufacturadas en forma de película delgada con las siguientes dimensiones: 21 mm de largo, 7 mm de ancho y 0.08 mm de espesor. Las mediciones experimentales de E^* se llevaron a cabo utilizando un DMA 8000 Perkin Elmer utilizando el modo de tensión, siendo las frecuencias analizadas de 0.1, 1, 10 y 100 Hz, y empleando una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la figuras 3a y 3b se muestran, para las dos muestras, los espectros obtenidos de $\tan \delta$ en función de la temperatura a las diferentes frecuencias analizadas.

En ambos casos se logra identificar de manera clara que la forma, la amplitud y la posición en temperatura de los picos de relajación, asociados a la transición vítrea, son función de la frecuencia. Por

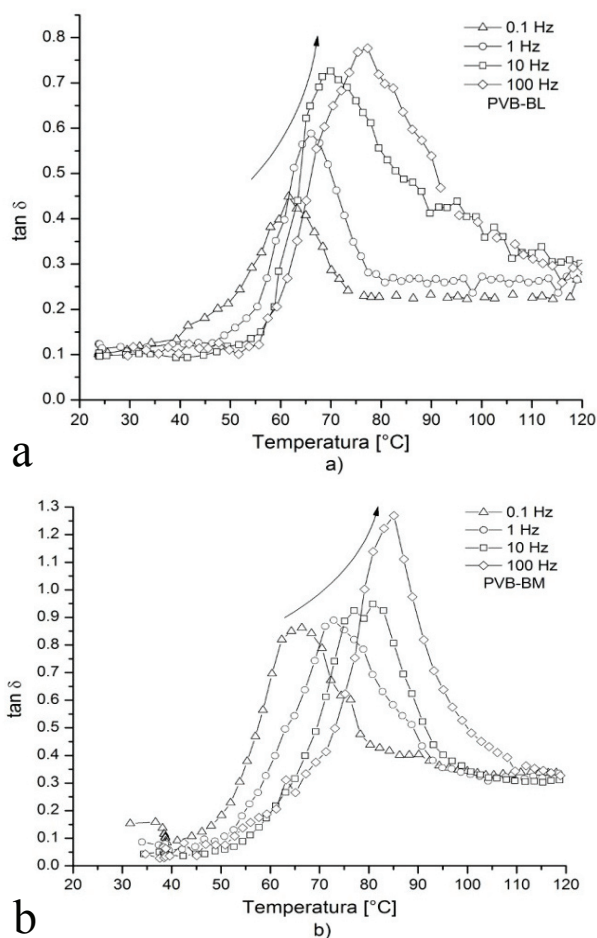


Fig. 3. Espectros de $\tan \delta$ en función de la temperatura: a) muestra PVB-BL, b) muestra PVB-BM.

otra parte, se identifica el efecto del peso molecular promedio sobre los picos de relajación: cuando el peso molecular aumenta, las temperaturas de transición vítrea también aumentan.

Así mismo, la amplitud de los picos de relajación también aumenta. La amplitud y la forma de estos picos se relacionan, no solamente con la frecuencia, sino también con el peso molecular promedio o, mejor dicho, con la curva de distribución de pesos moleculares.

En la tabla I se muestran los valores de T_g estimadas para las dos muestras estudiadas a las cuatro frecuencias mencionadas.

Tomando como referencia la posición en temperatura de cada pico de relajación, se identifica que para las dos muestras, los espectros de $\tan \delta$ vs T tienen un deslizamiento hacia altas temperaturas a medida que la frecuencia aumenta.

Tabla I. Valores estimados de la T_g mediante mediciones experimentales de DMA.

Muestra	Frecuencia (Hz)			
	0.1	1	10	100
PVB-BL	61.6 °C	65.53 °C	69.95 °C	77.28 °C
PVB-BM	66.36 °C	72.86 °C	80.8 °C	85.1 °C

Este comportamiento es una manifestación clara de que la transición vítrea y, por ende, sus movimientos moleculares correspondientes constituyen un proceso térmicamente activado,⁶⁻⁸ el cual puede ser caracterizado mediante el cálculo de su energía de activación.

Cada uno de los picos observados en los gráficos de $\tan \delta$ vs T corresponde al punto en la temperatura y frecuencia donde se presenta con mayor intensidad la movilidad molecular, asociada con la transición vítrea del PVB. Para cada pico de relajación, es posible estimar el tiempo de relajación (τ) correspondiente, considerando la siguiente expresión matemática:

$$f_{pico} \approx \frac{1}{\tau} \tag{1}$$

De acuerdo con (1), para cada pico de relajación se obtiene la magnitud de τ y la temperatura a la que se presenta dicho pico. Con estos datos calculados, en la siguiente sección se calculará la energía de activación correspondiente para cada muestra analizada.

Análisis de los tiempos de relajación

A partir de la magnitud de τ y la temperatura a la que se presenta cada pico de relajación, se construye un diagrama de tipo Arrhenius $\left(\log(\tau) \text{ vs } \frac{1}{T}\right)$.

La figura 4 presenta los gráficos de tipo Arrhenius correspondientes a las figuras 3a y 3b.

En un comportamiento de tipo Arrhenius, la energía de activación, E_a , es independiente de la temperatura, y el tiempo de relajación correspondiente, τ , se representa matemáticamente mediante la siguiente ecuación:^{6,8}

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{2}$$

En la ecuación 2, el parámetro τ_0 se relaciona con el inverso de la frecuencia de vibración atómica, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

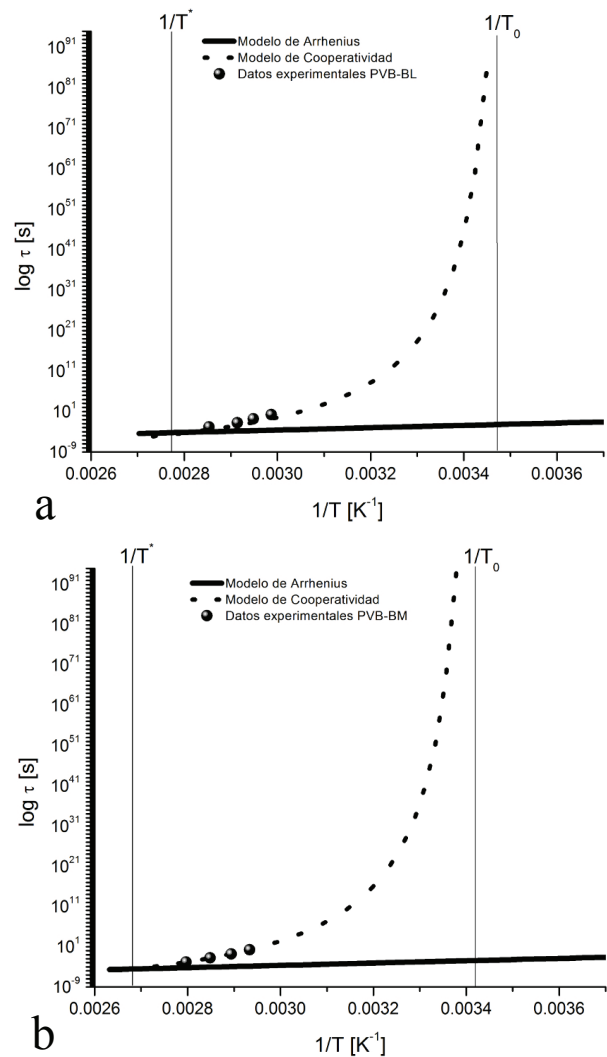


Fig. 4. Diagramas de tipo Arrhenius obtenidos para cada una de las muestras de PVB analizadas: (a) PVB-BL, (b) PVB-BM.

Los gráficos de la figura 4 muestran que, para las dos muestras analizadas, existe una tendencia a alejarse de un comportamiento de tipo Arrhenius.

Este comportamiento se explica por el hecho de que la movilidad molecular asociada a la transición vítrea sigue la teoría de movimientos moleculares cooperativos.⁹⁻¹¹

El modelo de movimientos cooperativos establece que los movimientos moleculares a temperaturas superiores a una temperatura T^* , se realicen de una manera independiente (sin cooperatividad), con una probabilidad directamente proporcional al inverso de τ . Sin embargo, cuando la temperatura comienza a descender, para que los movimientos moleculares se lleven a cabo, se requiere que los segmentos

de cadena (confórmers) vecinos se muevan de manera coordinada. A medida que el número de confórmers que se deben mover cooperativamente se incrementa, la probabilidad para que dichos movimientos se efectúe con éxito debe seguir la siguiente ecuación:

$$P_{mov\ cooperativos} = (P_{confórmero})^Z \quad (3)$$

De acuerdo a la ecuación anterior y considerando que $P_{mov\ cooperativos}$ es proporcional al inverso de $\tau_{mov\ cooperativos}$, se establece la siguiente expresión matemática:

$$\tau_{mov\ cooperativos} \propto \frac{1}{(P_{confórmero})^Z} \quad (4)$$

Si tomamos en cuenta que la probabilidad para que un confórmero se mueva de manera independiente sigue la siguiente expresión matemática:

$$P_{confórmero} \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Entonces, a partir de la ecuación 4 y considerando la ecuación 5, podemos establecer la ecuación 6 para los tiempos de relajación de movimientos cooperativos:

$$\tau_{mov\ cooperativos} = \tau_0 \exp\left(\frac{Z E_a}{k_B T}\right) \quad (6)$$

En la ecuación 6, E_a representa a la energía de activación de un confórmero que se mueve sin cooperatividad, el parámetro Z define el número de

Tabla II. Parámetros utilizados para describir los tiempos de relajación de movimientos cooperativos.

Parámetros	Valores PVB-BL	Valores PVB-BM
T^*	360.5 K	372.5 K
T_0	288.15 K	292.2 K
E_a	0.57 eV	0.57 eV
τ_0	$5.5 \times 10^{-13} s$	$5.5 \times 10^{-13} s$

confórmers que se mueven de manera cooperativa y se estima de la siguiente manera:^{9,10}

$$Z = \frac{T}{T - T_0} \cdot \frac{T^* - T_0}{T^*} \quad (7)$$

En la ecuación 7, cuando $T \geq T^*$ los movimientos moleculares se llevan a cabo de manera independiente, sin cooperatividad y $Z=1$. Cuando la temperatura empieza a descender por debajo de T^* , Z empieza

a aumentar, tendiendo a un valor infinito cuando T tiende a T_0 .

A partir de las ecuaciones 6 y 7 es evidente que la energía de activación correspondiente a la movilidad molecular de la transición vítrea, depende significativamente de la temperatura.

En la tabla II se muestran los parámetros calculados correspondientes al ajuste de los datos experimentales de las figuras 4a y 4b.

Las magnitudes de T^* y T_0 son coherentes con los valores calculados para otros materiales poliméricos;^{10,11} se obtiene que $\frac{T^*}{T_g}$

es una relación empírica ligeramente mayor a la unidad y $T_0 \approx T_g - 50$ K. El parámetro E_a que corresponde a la energía de activación de confórmers que se mueven de manera independiente también asemeja al calculado para otros polímeros,⁹⁻¹¹ y se obtiene el mismo valor de factor pre-exponencial τ_0 , el cual se encuentra en el mismo orden de magnitud del valor inverso de la frecuencia de la vibración atómica.

Finalmente, en la figura 5 se muestra la dependencia en temperatura de la energía de activación para las dos muestras analizadas, y se identifica de manera clara que la energía de activación aumenta cuando el peso molecular se incrementa. Este comportamiento puede explicarse por el hecho de que los grupos químicos asociados a la movilidad molecular requieren más energía debido a que están anclados a cadenas moleculares más grandes (mayor peso molecular promedio).

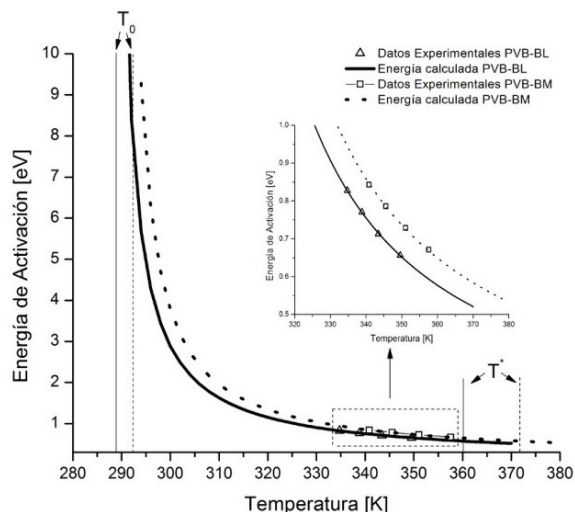


Fig. 5. Dependencia en temperatura de la energía de activación para las dos muestras analizadas.

En ambos casos, la energía de activación se incrementa considerablemente cuando la temperatura disminuye y tiende a T_0 , y por otra parte, la energía de activación tiende a su valor mínimo cuando la temperatura tiende a T^* . Desde un punto de vista molecular, la cooperatividad se presenta entre estas temperaturas y, a medida que la temperatura disminuye partiendo de T^* , la cooperatividad aumenta de manera importante, provocando un aumento considerable de la energía de activación.

CONCLUSIONES

Los tiempos de relajación calculados a partir de los resultados experimentales obtenidos mediante DMA corresponden a movimientos moleculares cooperativos y la energía de activación correspondiente es función de la temperatura. El peso molecular promedio afecta de manera directa a la movilidad molecular del PVB. Este estudio servirá de base para el desarrollo de materiales híbridos PVB-nanopartículas metálicas, con potenciales aplicaciones en electricidad, la electrónica y la mecatrónica.

REFERENCIAS

1. B. López-Walle, J. Romo-Rico, J. Puente-Córdova, M. Reyes-Melo; Synthesis and mechanical characterization of magnetic hybrid materials with PVB as polymeric matrix for micro-actuation applications; MRS Proceedings, Vol. 1708, mrss14-1708-vv04-37 (2014).
2. Y. Liu, H. Du, L. Liu, J. Leng; Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review; Smart Mater. Struct. 2014, Vol. 23, pp.1-22.
3. T.J. Lewis; Ageing-A Perspective; IEEE Electrical Insulation Magazine; 2001, Vol. 17, No. 4, pp.6-16.
4. B. Liu, J. Xu, Y. Li; Constitutive investigation on viscoelasticity of polyvinyl butyral: experiments based on dynamic mechanical analysis method; Advances in Materials Science and Engineering; 2014, Vol. 2014, Article ID 794568, pp.1-10.
5. J.G. Puente Córdova, M.E. Reyes Melo, B.C. López Walle, V.A. González González; Materiales poliméricos dieléctricos; Ingenierías, 2012, Vol. XV, No. 57, pp. 29-37.
6. J. Rault; Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the α - β bifurcation; Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, Vol.271, pp.177-217.
7. J. Colmenero, F. Alvarez, Y. Khairy, A. Arbe; Modeling the collective relaxation time of glass-forming polymers at intermediate length scales: Application to polyisobutylene; The Journal of Chemical Physics; 2013; Vol. 139, pp. 044906 (1-6).
8. H. Bahous, Manil M. Soufi Laurent Meuret, M. Benzohra; Relaxation time at glass transition temperature measured by simplex thermo stimulated depolarisation current; Macromol. Symp. 2014, Vol. 341, pp. 45-50.
9. S. Matsuoka; Entropy, free volume, and cooperative relaxation; Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology; 1997; Vol. 102, No. 2, pp. 213-228.
10. M.E. Reyes-Melo, J.J. Martínez-Vega, C. A. Guerrero-Salazar, U. Ortiz-Méndez; Mechanical and dielectric relaxation phenomena of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by fractional calculus approach; Journal of Applied Polymer Science; 2006; Vol. 102, No. 3, pp. 3354-3368.
11. M.E. Reyes-Melo, V.A. González-González, C.A. Guerrero-Salazar, F. García-Cavazos, U. Ortiz-Méndez; Application of fractional calculus to the modeling of the complex rheological behavior of polymers: From the glass transition to flow behavior. I. The theoretical model; Journal of Applied Polymer Science; 2008; Vol. 108, No. 2, pp. 731-737.