



Universitat de Girona
Escola Politècnica Superior

Projecte/Treball Final de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 1994

Títol:

MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE
POLÍMEROS.

Document: Resumen

Alumne: Josep Lluís Domínguez Guixé

Director/Tutor: Joan Josep Suñol Martínez

Departament: Física

Àrea: Física aplicada

Convocatòria (mes/any): Junio 2006

Resumen

El presente trabajo trata básicamente del estudio experimental de la cinética de cristalización de un polímero, el polietilenglicol, de peso molecular medio 400, introduciendo el estudio del mismo polímero al aumentar su peso molecular, PEG 4.000 y PEG 6.000.

A partir del estudio cinético se intenta llevar a cabo una modelización del proceso de cristalización para los polietilenglicoles estudiados mediante varios métodos diferentes y valorar el ajuste obtenido con los datos experimentales a través de la construcción de los diagramas de transformación T-HR-T para el PEG 400 y T-CR-T para los PEGs 4000 y 6000. Por otro lado se intenta conseguir una modelización a partir de unos programas informáticos facilitados por la universidad.

El estudio está basado en la expresión de Avrami:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{- (k \cdot t)^n\}$$

y en su forma derivada, para un proceso activado térmicamente, se obtiene la ecuación cinética fundamental:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha)$$

Podemos desarrollar esta ecuación hasta llegar a la forma derivada de la ecuación de Ozawa válida para procesos de cristalización a velocidad de calentamiento constante, procesos no isotérmicos, los cuales se han utilizado para llevar a cabo los experimentos que analizaremos y cuyos resultados se han obtenido a través del análisis calorimétrico diferencial (DSC) en el laboratorio:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K(T) \cdot f(\alpha)}{\beta}$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de transformación o de cristalización.

$f(\alpha)$ es una función matemática que depende del modelo cinético y

K es la constante de velocidad que depende de la frecuencia de nucleación y del crecimiento del cristal.

β es la velocidad de calentamiento o enfriamiento constante con la que se trabaja

- o La velocidad de cristalización

La velocidad de transformación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi}{\Delta H}$$

donde ϕ es el símbolo que utilizaremos para referirnos al flujo de calor de la muestra, dQ/dt , que es la señal suministrada por el DSC.

- o La constante de velocidad $K(T)$

Es frecuente en la literatura suponer que la constante de velocidad sigue un comportamiento tipo Arrhenius, donde esta constante se relaciona con la temperatura de la siguiente manera:

$$K_A(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

(ec. 6)

en la que

K_0 es un factor pre-exponencial relacionado con la frecuencia de Debye,

E es la energía de activación necesaria para el inicio del proceso,

R la constante de los gases

y T la temperatura

La ecuación de Arrhenius es válida siempre que se produzca una cristalización gobernada por el crecimiento de unos núcleos pre-existentes en el material, por ejemplo

en una cristalización en que se parte de un material sólido, como sería el caso de una cristalización por calentamiento que es la que se lleva a cabo para el PEG 400.

Hay casos en que se parte de un material fundido donde los núcleos están destruidos y posteriormente se enfría este material para que cristalice, es decir, se lleva a cabo una cristalización por enfriamiento, como es el caso de los PEGs 4000 y 6000, de manera que la cristalización se espera que esté gobernada por nucleación y una vez formados los núcleos se espera que se produzca el crecimiento cristalino del material.

Este comportamiento del proceso de cristalización no queda descrito por Arrhenius, ya que este solo refleja la fase de crecimiento del material pero no la nucleación. Por esto es necesario modificar la constante de Arrhenius para los procesos de cristalización por enfriamiento.

Podemos conseguir una variante de la ecuación de Arrhenius que sea válida para cristalizaciones por enfriamiento, es decir conseguimos una constante de Arrhenius modificada para procesos de enfriamiento la cual llamaremos constante de Mora, la cual describe tanto el proceso de nucleación como el de crecimiento cristalino de material.

$$K_M(T) = Ae^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} \quad (\text{ec. 7})$$

donde $\Delta T = T_{f-s} - T$

A es una función que presenta una ligera dependencia con la temperatura en el rango $\Delta T \leq 0,2 T_{f-s}$.

B es una constante proporcional a $\sigma^3 / \Delta S_{f-s}^2$ y que es análoga a la energía de activación E.

Se utilizaran varios métodos para determinar los valores de E y de B con la finalidad justificar la aplicabilidad de estas dos constantes de velocidad y por lo tanto de estos parámetros que serán muy influyentes en las modelizaciones.

- o El mecanismo de cristalización $f(\alpha)$

Existen diferentes modelos para el dominio de cada una de las etapas entre los que cabe destacar el de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev, abreviado como JMAE, basado en el dominio de la etapa de nucleación y crecimiento en el que:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) | -\ln(1 - \alpha) |^{\frac{n-1}{n}}$$

y el de Sestak and Berggren:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

A través de estos modelos teóricos intentaremos realizar la modelización de los polietilenglicoles estudiados.

Cabe decir que mediante el conocimiento de los exponentes n y m podremos hacernos una idea de en que tipo de estructuras morfológicas cristaliza la muestra.

Como el cálculo de estos exponentes serán primordiales para realizar la construcción de los diagramas de transformación modelizados se procederá a su cálculo mediante varios métodos:

- A través de la teoría de Ozawa (curvas LL-L)
- A través de las funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$ que son las que utilizan los programas utilizados con la cual cosa podremos comprobar si los programas funcionan bien.
- A través de las curvas L-L.

Con todo esto se podrán construir los diagramas de transformación para el PEG 400, PEG 4000 y PEG 6000 que nos describirán de forma precisa el proceso de cristalización de estas sustancias.