

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Títol: Estudi de la cinètica de cristal·lització dels polímers durant l'escalfament i el refredament del líquid

Document: Memòria i Annexos

Alumne: Martí Cros Font

Tutors: Pere Roura i Jordi Farjas

Departament: Física

Àrea: Ciències dels materials i enginyeria de la metal·lúrgia. Física aplicada

Convocatòria: Setembre 2015

Índex

1	Introducció.....	3
1.1	Antecedents.....	3
1.2	Objecte.....	3
1.3	Especificacions i abast.....	3
2	El politereftalat d'etilè.....	4
2.1	Història i ús del politereftalat d'etilè.....	4
2.2	El politereftalat d'etilè dins dels polímers.....	5
2.3	Propietats del PET.....	7
3	Teoria de cristal·lització.....	9
4	Tècnica DSC i material utilitzat.....	11
4.1	Tècnica DSC.....	11
4.1.1	Equip Mettler Toledo DSC822 ^o	14
4.1.2	Equip TA Instruments Q2000.....	14
4.2	PET utilitzat.....	16
4.3	Metodologia dels experiments.....	17
5	Resultats experimentals previs.....	18
5.1	Determinació dels paràmetres experimentals per la cristal·lització durant el refredament.....	18
5.1.1	Determinació de la massa de la mostra.....	18
5.1.2	Determinació de la temperatura màxima.....	19
5.1.3	Consecució d'un bon contacte tèrmic.....	27
5.2	Determinació dels paràmetres experimentals per a la cristal·lització durant l'escalfament.....	28
5.2.1	Consecució del de sòlid en estat amorf.....	28
5.2.2	Determinació de la temperatura màxima.....	31
5.2.3	Consecució d'un bon contacte tèrmic.....	31
5.2.4	Cerca de la mostra adequada.....	31
5.3	Termogrames d'estudi.....	32
6	Mètodes cinètics.....	36
6.1	Mètodes per l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament.....	36
6.1.1	Mètode de Kissinger.....	36
6.1.2	Mètode isoconvencional.....	37
6.1.3	Predicció isoterma.....	39
6.1.4	Predicció no isoterma.....	40

6.2	Mètodes per l'estudi de la cristal·lització durant els refredament.....	41
6.2.1	Mètode isoconvencional.....	41
6.2.2	Predicció isoterma	42
6.2.3	Predicció no isoterma	42
7	Estudi de la cinètica de cristal·lització	43
7.1	Estudi de la cinètica de cristal·lització durant l'escalfament	43
7.1.1	Aplicació del mètode de Kissinger	43
7.1.2	Aplicació del mètode isoconvencional.....	48
7.1.3	Anàlisi de la predicció isoterma i diagrama TTT	54
7.1.4	Anàlisi de la predicció no isoterma i comparacions amb els resultats experimentals	55
7.2	Estudi de la cinètica de cristal·lització durant el refredament	58
7.2.1	Aplicació del mètode isoconvencional.....	58
7.2.2	Anàlisi de la predicció isoterma i diagrama TTT	61
7.2.3	Anàlisi de la predicció no isoterma i comparacions amb els resultats experimentals	62
7.3	Representació del diagrama TTT	64
8	Resum del pressupost.....	66
9	Conclusions	67
10	Bibliografia	68
A	Annexos.....	69
A.1	Exemples de termogrames	69
A.2	Dependència de la temperatura del pic amb la β	70
B	Pressupost	72

1 Introducció

1.1 Antecedents

En el camp de la ciència dels materials encara hi ha molt per estudiar pel que fa a l'àmbit de la cristal·lització dels polímers. Les propietats òptiques i mecàniques d'aquests materials poden variar notablement depenent de l'estructura d'aquests i, en particular, de la fracció cristal·lina. Es sap que quan un polímer té una fracció cristal·lina alta és molt més opac, dur i resistent. Per una altra banda la fracció cristal·lina es pot controlar amb la velocitat d'escalfament o refredament.

En el projecte en qüestió es pretén analitzar i caracteritzar la cinètica de cristal·lització per determinar els paràmetres físics que descriuran l'evolució de la fracció cristal·lina al refredar o escalfar el polímer en estat amorf a diferents velocitats. Resultarà especialment interessant, pel desconeixement actual, la cristal·lització durant el refredament.

1.2 Objecte

Caracterització de la cinètica durant l'escalfament i el refredament dels polímers per determinar els paràmetres físics utilitzant la tècnica DSC (Differential Scanning Calorimetry), que ens permetrà analitzar factors com la velocitat i temperatura de cristal·lització, la temperatura de fusió, calor de fusió, etc.

1.3 Especificacions i abast

- Determinació dels paràmetres físics necessaris pels models de cristal·lització.
- Determinar la fracció cristal·lina en funció de la temperatura a diferents velocitats d'escalfament i refredament.
- Comparar els resultats experimentals amb els models de cristal·lització.

2 El politereftalat d'etilè

Es fa necessari, abans d'entrar en els aspectes més tècnics i analítics del projecte en qüestió, conèixer millor com és el politereftalat d'etilè. Per aquest motiu s'exposen, en els següents apartats del capítol, temes com la història i l'ús d'aquest plàstic, així com la seva classificació dins dels polímers i les seves propietats.

2.1 Història i ús del politereftalat d'etilè

El politereftalat d'etilè, també conegut com a polietilè tereftalat o PET és un dels plàstics més utilitzats avui en dia. El seu descobriment es remunta a l'any 1941, quan, després de dos anys d'investigació en el camp dels materials termoplàstics, J. R. Whinfield i J. T. Dickson el van patentar.

Poc després, a l'any 1955, l'ús industrial del politereftalat d'etilè ja era un fet i als anys 70 es va començar a utilitzar com a envàs lleuger d'aliments. Des d'aleshores la seva producció només ha fet que créixer i l'evolució tecnològica en la producció ha millorat molt el seu impacte ambiental, fins al punt que sigui un dels plàstics que emet menys residus i requereix menys energia per a la seva producció.

Les raons principals de l'èxit del politereftalat d'etilè com a material rauen ens els seus usos i aplicacions. De fet, el PET s'ha estès a múltiples sectors durant els darrers anys i ha substituït altres materials, com ara el vidre o altres plàstics, en moltes funcions. A més a més aquest material és fàcil de reciclar i el cost econòmic de la seva producció és molt baix.

Un dels exemples més clars de l'ús del PET són les ampolles d'aigua o altres begudes. Gràcies a una estructura generalment amorfa però amb cristalls de mida molt petita, s'aconsegueix que les ampolles siguin transparents i resistents i compleixin idòniament la seva funció. També és un dels polímers més impermeables al CO₂, la qual cosa el fa insubstituïble en els envasos de begudes gasoses.

2.2 El politereftalat d'etilè dins dels polímers

A la Figura 1 que es pot veure a continuació es mostra la classificació dels principals polímers:

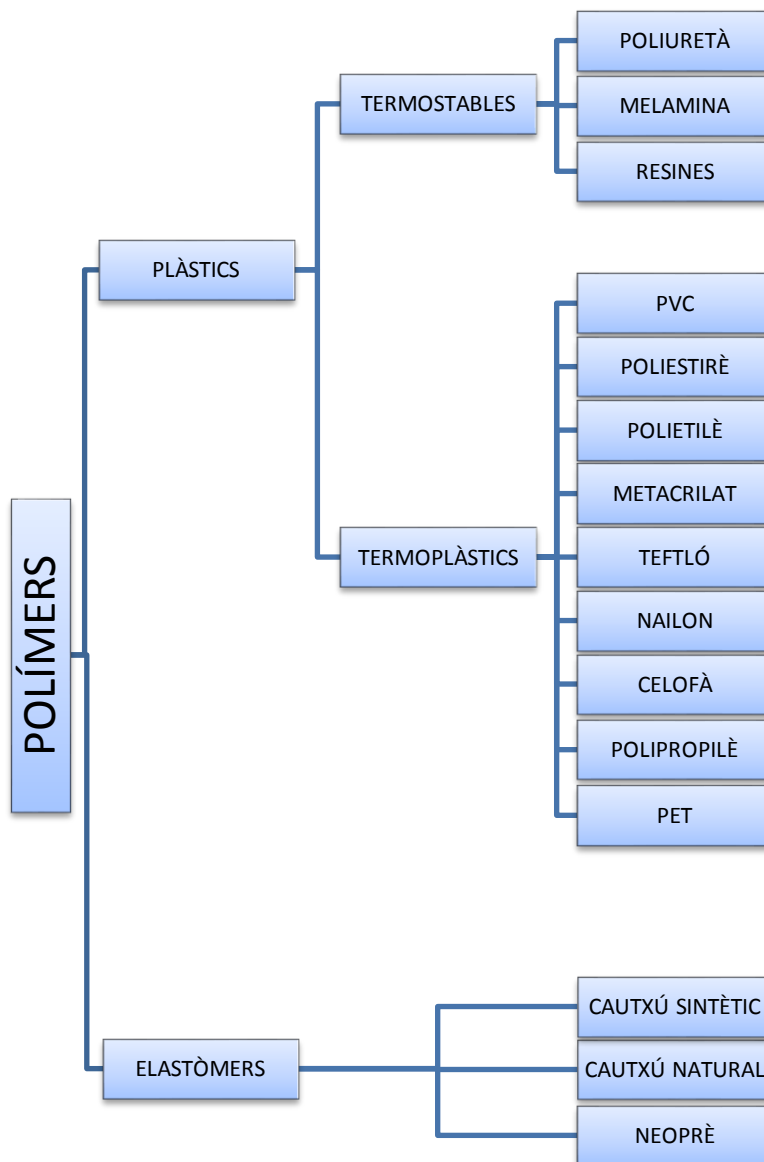


Figura 1. Classificació dels polímers [6]

Els polímers es solen classificar en els tres grans grups mostrats a la Figura 1:

- Polímers termoplàstics^[5]: aquest tipus de plàstic està format per monòmers que s'uneixen entre ells mateixos gràcies a les forces covalents fortes per formar cadenes, i aquestes s'atrauen entre sí per atraccions dèbils. Aquest fet permet que es puguin fondre nombroses vegades i tornar-los a refredar, la qual cosa suposa molta facilitat a l'hora de reciclar-los. Les cadenes que conformen un material termoplàstic es poden trobar de forma ordenada (crist·lina) o desordenada (amorfa). Quan aquestes estan ordenades, diem que el plàstic es troba en la seva forma crist·lina i quan les cadenes formades per monòmers es troben en forma desordenada diem que el material està en estat amorf. Les propietats dels termoplàstics depenen molt de la temperatura a la que es troben, a mesura que s'escalfen es perden les propietats de resistència i duresa i el material es torna més elàstic fins al punt que, a temperatures properes a la temperatura de fusió T_f , adopten un comportament gomós.
- Plàstics termostables^[5]: les cadenes que formen aquests tipus de plàstic, unides mitjançant enllaços covalents, segueixen una estructura en forma reticulada. Aquesta estructura és la que els proporciona una alta resistència mecànica molt elevada, tenacitat i resistència a les temperatures altes. Un dels principals inconvenients d'aquest tipus de plàstic és que tan sols es poden conformar una sola vegada. Mitjançant un procés químic s'obté una única xarxa de les macromolècules que formen el material en una massa viscosa. Seguidament el material deixa de fluir. Aquest instant s'anomena punt de gel i és un punt de no retorn. Si es tornés a escalfar el material veuríem que aquest no es fondria. Si continuéssim escalfant més fins a molt alta temperatura, però, el material es degradaria.
- Elastòmers^[5]: l'estructura d'aquest tipus de polímer segueix una estructura lleugerament reticulada que els proporciona una deformació elàstica molt elevada.

Veiem doncs que el politereftalat d'etilè es troba en el grup dels termoplàstics i, per tant, manté totes les propietats ja esmentades pròpies d'aquest grup.

2.3 Propietats del PET

A la Taula 1 es mostren les principals propietats del politereftalat d'etilè.

Propietat	Valor 1	Valor 2
Propietats mecàniques		
Resistència a la tracció	47 MPa	80 MPa
Deformació unitària	50 / 300 (%)	
Mòdul de Young	3.100 MPa	2 - 4 Gpa
Resistència contra impacte	4 kJ/m ²	13 - 35 J/m
Duresa Rockwell	M94-101	
Propietats tèrmiques		
Punt de fusió	250 °C aprox.	
Temperatura de transició vítria	80 °C	
Calor específic	1'05 kJ/Kg·K	1'2 – 1'35 kJ/Kg·K
Conductivitat tèrmica	0'24 M/m·K	0'15 – 0'4 W/m·K
Propietats Físiques		
Densitat	1'37 g/cm ³	1'3 – 1'4 g/cm ³
Propietats d'absorció		
Permeabilitat a l'aigua (% en 24h)	0'16	0'1
Propietats òptiques		
Claredat	Transparent / opac	
Propietats elèctriques		
Resistivitat de volum	10 ¹⁶ ω·cm	>10 ¹⁴ ω·cm
Resistivitat superficial	10 ¹⁶ ω	10 ¹³ ω
Factor de dissipació	A 1 MHz és 0'02	a 1 KHz és 0'002

Taula 1. Propietats del politereftalat d'etilè [1] [4]

Es pot veure a la taula que hi ha dos valors per a cada propietat, el primer ha estat extret del llibre^[1], mentre que el segon s'ha extret de la pàgina web d'un fabricant^[4]. Cal

dir que les propietats del PET no estan molt ben definides per valors exactes, la qual cosa és deguda a la dependència d'aquestes propietats amb l'estructura interna del material (crist·lina o amorfa), amb la temperatura d'aquest i amb la longitud de les cadenes entre d'altres.

Per exemple, la densitat del PET serà major com més gran sigui la fracció crist·lina. Pel que fa a la longitud de cadena, com més llarga sigui aquesta més costarà vèncer els enllaços units per les forces de Van der Waal i, com a conseqüència, més elevada serà la temperatura de fusió.

3 Teoria de cristal·lització

Com ja ha estat mencionat anteriorment, l'estructura d'un termoplàstic es pot trobar de dues maneres: amorfa o cristal·lina. La Figura 2 mostra una representació de la ordenació de les cadenes per a cadascun dels estats possibles.

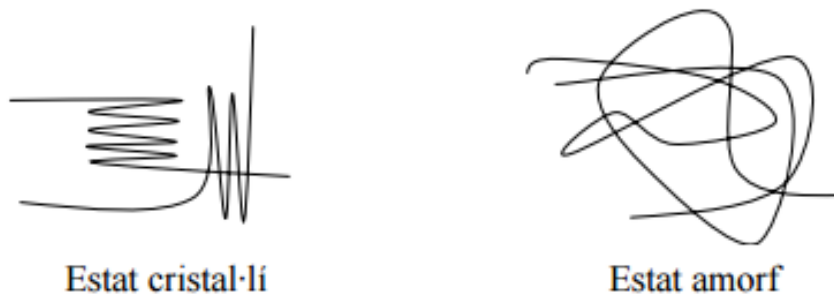


Figura 2. Ordenació de les cadenes segons l'estat del polímer [3]

El procés de cristal·lització dels polímers es divideix en dues fases, la nucleació i el creixement:

- **Nucleació:** és la fase en la qual les primeres cadenes de monòmers comencen a ajuntar-se i ordenar-se per crear els nuclis. La nucleació succeeix quan el líquid està sobrefredat i es pot donar de manera homogènia quan els nuclis es creen en el si del líquid, o de manera heterogènia quan els nuclis es formen a la superfície entre el material i el recipient que el conté.
- **Creixement:** és la fase que es dona posteriorment a la nucleació. Durant el creixement, els nuclis augmenten de mida ordenant les macromolècules del seu contorn i formant els grans.

A la Figura 3 es pot veure com succeeix el procés de cristal·lització, des de la formació dels nuclis fins a l'obtenció d'una estructura cristal·lina formada per grans.

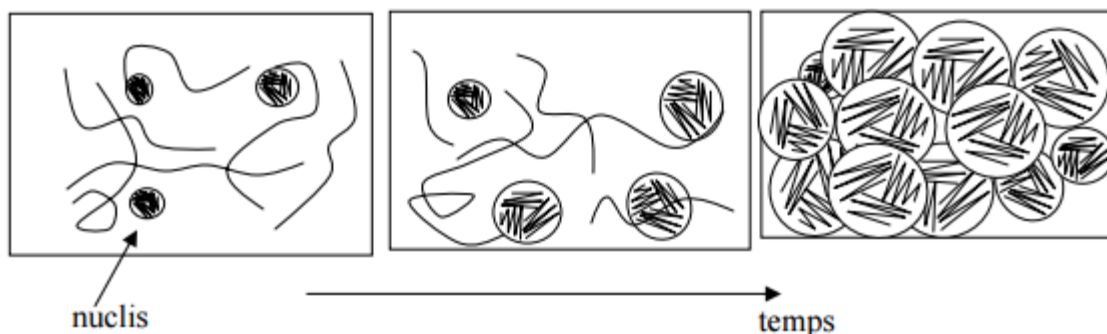


Figura 3. Procés de cristal·lització [3]

Cal mencionar que és molt complicat obtenir un polímer 100% cristal·lí ja que les cadenes es solen enredar entre elles degut a la seva longitud i, al moure's en un medi tan viscos es fa pràcticament impossible obtenir un estat tan ordenat.

Es pot controlar el procés de cristal·lització de diverses maneres com per exemple, deformant el material, fent ús d'agents nucleants (partícules que afavoreixen el procés de cristal·lització) i controlant la velocitat d'escalfament o refredament. Per l'altra banda, quan es vol obtenir una estructura amorfa, cal provocar un salt de temperatura (trempe) per refredar el material per sota de la temperatura de transició vítria. D'aquesta manera les macromolècules no tenen temps d'ordenar-se i l'estructura en l'estat sòlid segueix sent amorfa.

En aquest projecte es pretén estudiar la cristal·lització durant el refredament i l'escalfament del material. Per fer l'estudi de la cinètica de cristal·lització durant el refredament farà falta fondre la mostra. Al disminuir la temperatura a velocitat constant el PET anirà canviant la seva estructura passant de l'estat líquid amorf fins a l'estat sòlid cristal·lí mitjançant les fases de nucleació i creixement de grans esmentades anteriorment. Pel que fa a l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament, caldrà partir d'una mostra de politereftalat d'etilè sòlid en estat amorf. Al incrementar la temperatura de la mostra a velocitat constant i al superar la temperatura de transició vítria les molècules obtenen l'energia suficient per poder-se reordenar a un estat més cristal·lí.

4 Tècnica DSC i material utilitzat

La part experimental del present projecte s'ha portat a terme al laboratori de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica (UAT) dels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona, localitzat a l'edifici P2 de l'Escola Politècnica Superior. En aquest capítol de la memòria es pretén donar a conèixer la metodologia i el material utilitzat per dur a terme els experiments.

4.1 Tècnica DSC

La tècnica utilitzada per fer els experiments ha estat la calorimetria diferencial, també coneguda com a DSC (Differential Scanning Calorimetry). El DSC és una de les tècniques d'anàlisi tèrmica existents actualment i el seu funcionament es basa en provocar una excitació al material per obtenir-ne una senyal. En aquest cas, l'excitació correspon a la temperatura T i el senyal a la potència calorífica absorbida o alliberada pel material \dot{Q} .

D'un experiment fet amb la tècnica DSC se n'obté un termograma. Els termogrames són les gràfiques que ens donen el valor de la potència calorífica mencionada en funció del temps $\dot{Q}(t)$ o de la temperatura $\dot{Q}(T)$ al sotmetre la mostra a una variació de temperatura amb el temps, és a dir, una velocitat d'escalfament o refredament β , anomenada també rampa. Quan es produeix un canvi en l'estructura de la mostra (fusió, cristal·lització, etc.) apareix un pic al termograma. A la Figura 4 es pot veure un exemple d'un pic d'un termograma corresponent a la cristal·lització.

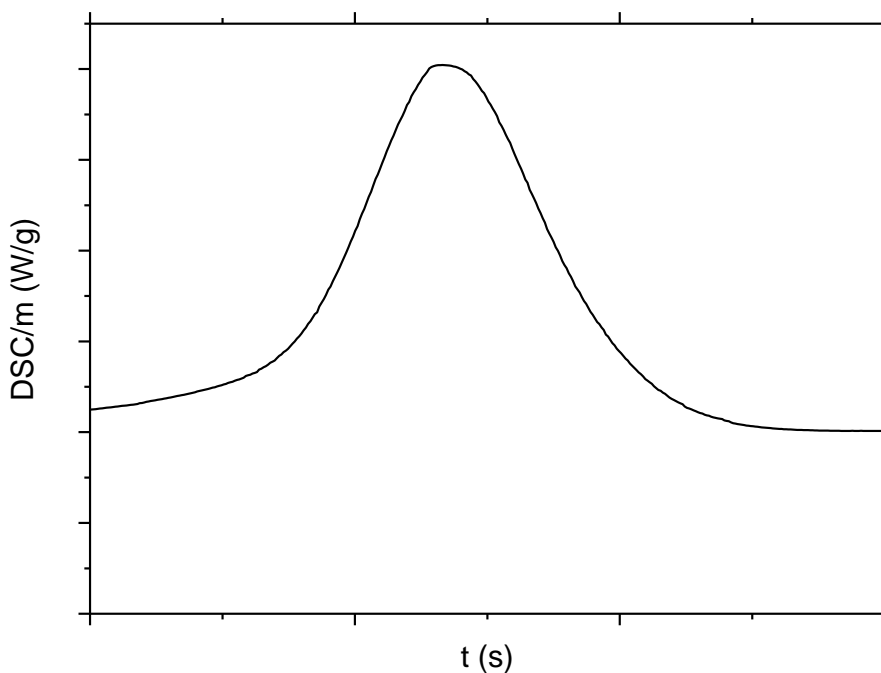


Figura 4. Exemple d'un pic de crist·lització d'un termograma

L'aparell on es porta a terme aquest tipus d'experiments s'anomena calorímetre diferencial. Aquest equip disposa d'un forn format per un disc ceràmic on s'hi col·loquen dos petits recipients anomenats gresols, el de la mostra i el de referència. El calorímetre diferencial està connectat a un ordinador des del qual, fent ús d'un software especialitzat, es pot controlar la temperatura de la mostra. Aquest programari permet especificar fins a quines temperatures es vol que es refredi o s'escalfi la mostra, les velocitats β amb les que s'hi vol arribar i també el temps de les isoterms entre d'altres. A la Figura 5 es pot veure un esquema del funcionament de la tècnica DSC.

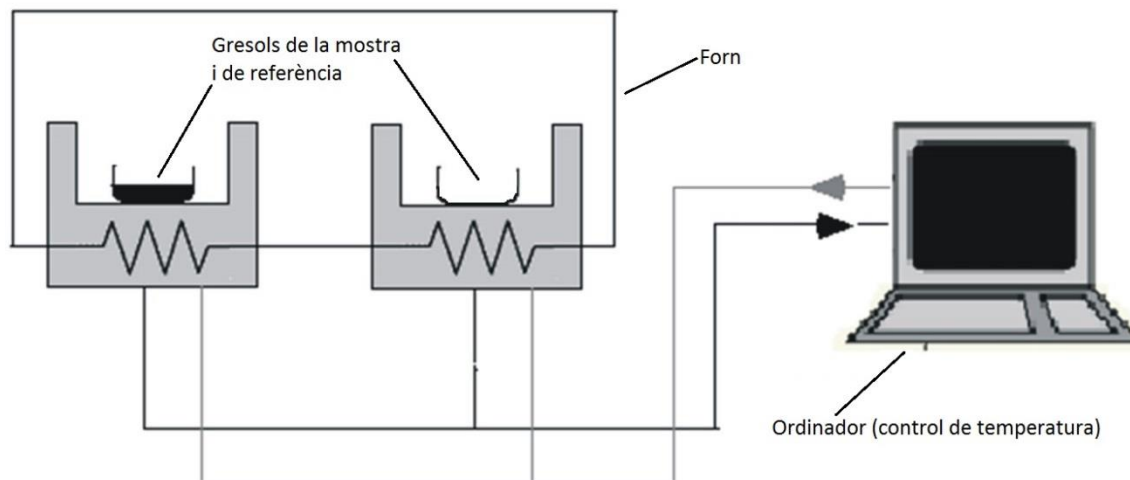


Figura 5. Esquema del funcionament de la tècnica DSC [7]

Per dur a terme el càlcul dels valors del termograma es mesuren les temperatures de la mostra T_m i de la referència T_{ref} . La quantitat de calor que absorbeix o cedeix la mostra, és a dir, el valor del DSC, ve determinat per l'Equació 1.

$$DSC = \dot{Q} = \frac{T_m - T_{ref}}{R} \quad (\text{Eq. 1})$$

on R pren el valor de la resistència tèrmica que hi ha entre el forn i els gresols.

Per determinar el valor de les entalpies de reacció fa falta calcular l'àrea de sota el pic corresponent al canvi de fase. D'aquesta manera, el valor d'aquesta entalpia ve determinat per l'Equació 2.

$$\Delta H = \int \dot{Q} dt \quad (\text{Eq. 2})$$

Cal tenir en compte que aquestes entalpies es solen normalitzar, i per tant sovint es divideix el seu valor per la massa de la mostra.

A l'estudi en qüestió s'ha treballat amb dos equips diferents de DSC, el Mettler Toledo DSC822^e i el TA Instruments Q2000.

4.1.1 Equip Mettler Toledo DSC822^e

Aquest equip s'ha fet servir per dur a terme alguns experiments previs. El seu rang de temperatures arriba fins a 700°C i la velocitat màxima d'escalfament és de 100 °K/min. La Figura 6 mostra el disc ceràmic de l'interior del forn de l'equip amb dos gresols, a l'esquerre la mostra i a la dreta el de referència.



Figura 6. Forn de l'equip Mettler Toledo [8]

El programari sincronitzat a aquest equip permet definir el conjunt de rampes, isoterms i temperatures de inici o fi d'experiment. Per evitar la corrosió de les mostres es fa passar nitrogen per l'interior del forn quan aquest està en funcionament. El cabal de nitrogen que s'ha fet servir era de 40 mL/min. L'aparell disposa d'un ventilador per poder refredar les mostres.

4.1.2 Equip TA Instruments Q2000

La majoria d'experiments s'han portat a terme amb aquest equip. La peculiaritat d'aquest aparell és la seva gran sensibilitat que permet detectar intercanvis de calor molt més febles i, per tant, mesurar mostres petites. El rang de temperatures d'aquest aparell va des de -180 fins a 725 °C. A la Figura 7 es mostra l'equip en qüestió.



Figura 7. Equip TA Instruments Q2000

Com en el cas de l'equip Mettler Toledo també es disposa d'un software per programar els mètodes. El cabal de nitrogen que s'ha utilitzat pels experiments portats a terme amb aquest equip és de 50 mL/min. L'aparell està connectat a un compressor que proporciona l'aire comprimit necessari per refredar les mostres.

4.2 *PET utilitzat*

Les mostres de politereftalat d'etilè que s'han utilitzat han estat extretes del coll d'una garrafa d'aigua incolora, ja que si el material incorporés colorants els resultats dels experiments es podrien alterar.

Per preparar les mostres s'ha ratllat el PET amb una llima per obtenir-ne la pols que es col·loca dins dels gresols. A la Figura 8 es mostra un dels gresols amb la mostra al seu interior. Es pot veure que s'hi ha fet un forat per evitar que es creïn sobrepressions que podrien deformar el gresol i modificar els resultats dels experiments.



Figura 8. Gresol de mostra

4.3 Metodologia dels experiments

Per dur a terme un experiment fa falta pesar el gresol de referència i el de la mostra buit i amb la mostra a dins. Seguidament es posa l'aparell en marxa, es programa el mètode de l'experiment i s'indica al software les masses dels gresols, es col·loca la mostra i la referència i es connecta l'equip al corrent de nitrogen. Un cop finalitzat l'experiment es guarda a l'ordinador l'arxiu que s'utilitza per fer l'anàlisi de les dades.

Pel que fa als experiments per la cristal·lització durant el refredament cal augmentar la temperatura de la mostra per sobre del seu punt de fusió. Un cop es disposa de la mostra en estat líquid amorf es refreda a velocitat constant. La mostra cristal·litza al disminuir la temperatura per sota la temperatura de fusió i s'obté el pic del canvi de fase amb el programari sincronitzat a l'equip. A la Figura 44 de l'annex es pot apreciar un exemple d'un termograma obtingut aplicant aquest tipus de mètode.

Per l'altra banda, per portar a terme els experiments per la cristal·lització durant l'escalfament cal disposar de politereftalat d'etilè en estat sòlid amorf. Per aconseguir-ho cal augmentar la temperatura de la mostra per sobre de la temperatura de fusió. Un cop es té el material en estat líquid amorf s'atura l'experiment, s'obre el forn i ràpidament es col·loca la mostra a sobre d'una superfície de metall freda. D'aquesta manera, al produir un salt tèrmic important, el material no té temps de cristal·litzar i s'aconsegueix PET sòlid en estat amorf. Seguidament es programa un altre experiment per augmentar la temperatura de la mostra a velocitat constant. Un cop es supera la temperatura de transició vítria la mostra disposa de l'energia suficient per reordenar les cadenes a un estat cristal·lí. A la Figura 45 de l'annex es pot apreciar un termograma obtingut seguint la metodologia explicada.

Els detalls i paràmetres dels experiments es defineixen al capítol 5 de la memòria.

5 Resultats experimentals previs

Es fa necessari, abans d'estudiar la cinètica de la cristal·lització, assegurar-nos de que els experiments realitzats són fiables i precisos. Hi ha molts factors que poden alterar els resultats experimentals com ara la degradació de les mostres o un mal contacte tèrmic. Així doncs, abans de realitzar els experiments definitius per l'estudi ha fet falta realitzar una sèrie de proves per ajustar els paràmetres necessaris i minimitzar l'efecte produït per aquests factors.

5.1 Determinació dels paràmetres experimentals per la cristal·lització durant el refredament

5.1.1 Determinació de la massa de la mostra

Per poder dur obtenir resultats experimentals adequats cal determinar com afecta la massa de la mostra sobre la forma dels termogrames. A la Figura 9 es mostren els pics de cristal·lització obtinguts escalfant mostres de diverses masses fins a 305 °C i refredant-les a 20 K/min.

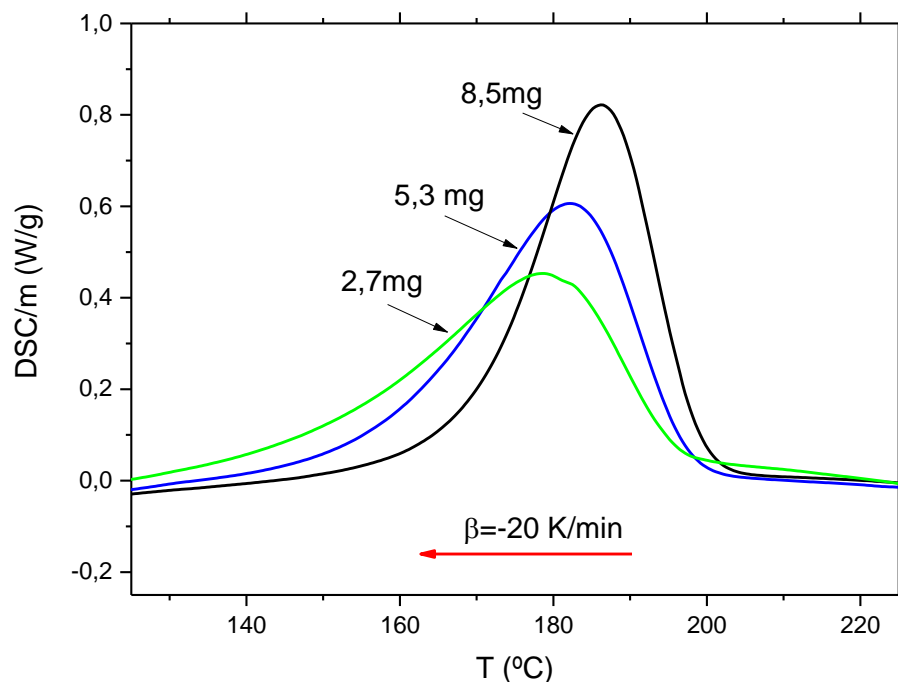


Figura 9. Pics de cristal·lització durant el refredament ($\beta = -20$ K/min) de mostres amb masses diferents

Com es pot apreciar a la figura la forma del pic de cristal·lització pot dependre de la massa de la mostra i, per tant, caldrà dur a terme els experiments definitius amb mostres de la mateixa massa. Els experiments mostrats al gràfic han estat portats a terme amb l'equip de Mettler i s'ha fet ús de gresols força grans en els que hi cab força quantitat de politereftalat d'etilè. Els experiments definitius es portaran a terme amb l'equip Q2000, que fa ús de gresols més petits i per aquest motiu es decideix que es realitzaran amb mostres d'entre 4 i 4,5 mg de massa.

5.1.2 Determinació de la temperatura màxima

Per estudiar la cristal·lització cal que, primer de tot, el material hagi estat fos completament. D'aquesta manera es pot assegurar que s'ha esborrat l'historial tèrmic del PET. Com més escalfem el material amb més seguretat es podrà afirmar que aquest s'ha fos en la seva totalitat. Per l'altra banda, però, ens trobem l'efecte de la degradació. La quantitat de defectes que es produeixen degut a aquest factor creix amb la temperatura a la que s'arriba i amb el temps que s'hi manté la mostra.

Es pot dir que el fet d'aconseguir eliminar l'historial tèrmic del material i evitar la degradació són conceptes que es solapen i es contraposen i, per tant, ha fet falta parar especial atenció per trobar un mètode adequat per dur a terme els experiments correctes.

Es sap que la temperatura de fusió del politereftalat d'etilè es troba al voltant dels 250 °C. Com ja s'ha esmentat anteriorment aquest valor pot variar ja que depèn de l'allargada de les cadenes del polímer. D'aquesta manera i tenint en compte les decisions d'altres estudis similars es va estimar que la temperatura a la que faria falta escalfar les mostres estaria al voltant dels 300 °C.

A la Figura 10 es mostren els pics de cristal·lització durant el refredament d'una mostra de 8.5 mg escalfada fins a les temperatures màximes que s'hi indiquen. Un cop fosa la mostra es va aplicar una isoterma de 15 minuts a la temperatura màxima respectiva i seguidament un refredament a -20 K/min per a tots els casos. Aquests experiments es van dur a terme de manera consecutiva de menys a més temperatura màxima.

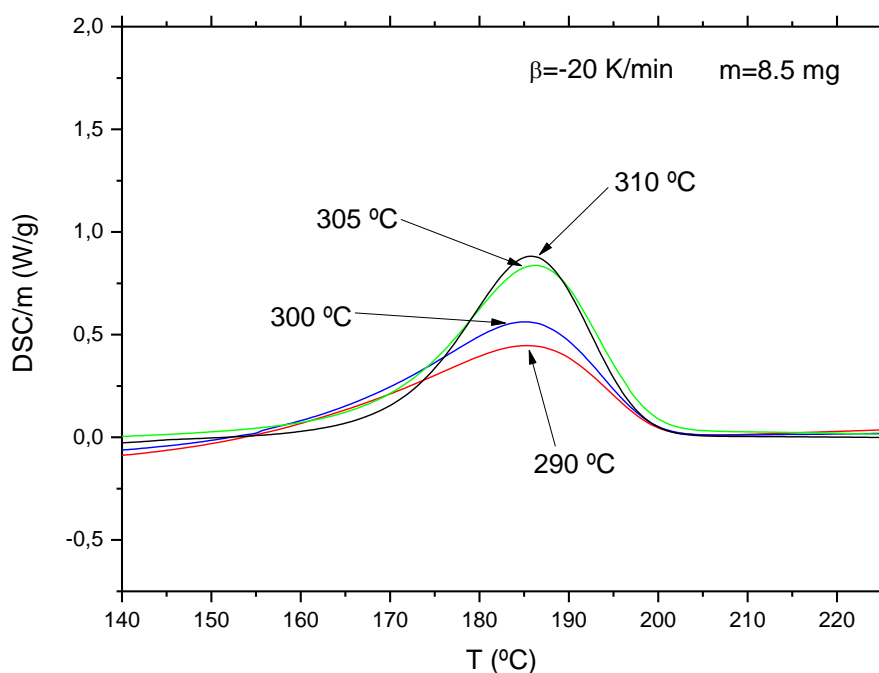


Figura 10. Pics de cristal·lització durant el refredament d'una mostra escalfada fins a diferents temperatures màximes

Les principals diferències que hi ha entre els termogrames són la forma d'aquests i l'àrea del pic o calor de cristal·lització, la qual cosa pot significar que hi ha experiments en els quals la fracció cristal·lina no és l'esperada.

A la Figura 11 es pot veure el valor de l'àrea sota dels pics dels experiments mencionats respecte la temperatura a la qual s'ha escalfat la mostra.

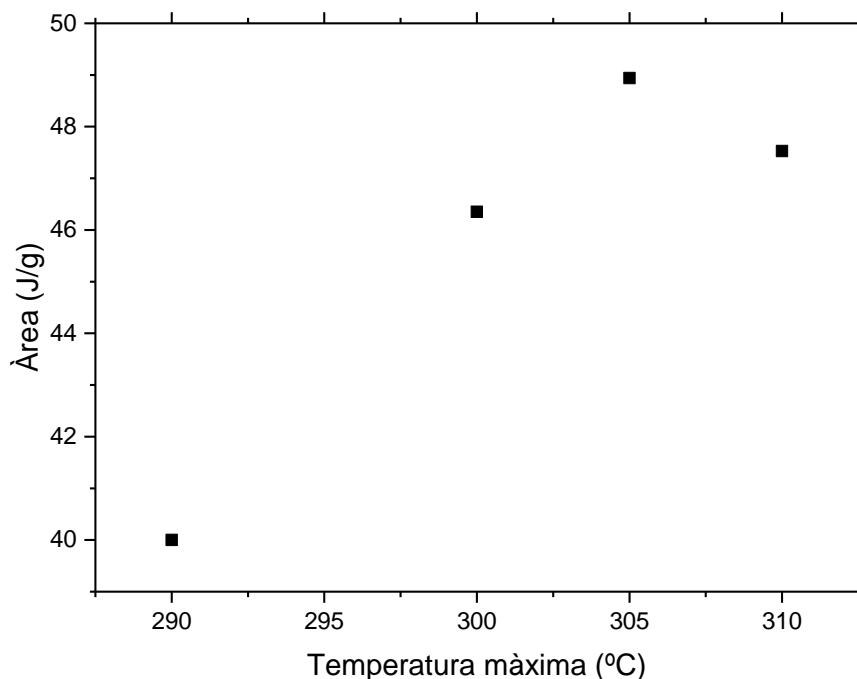


Figura 11. Àrea del pic de cristal·lització respecte la temperatura màxima

Es pot veure que s'obté una àrea més gran quan el líquid ha estat escalfat prèviament fins a 305 °C. El fet que, quan escalfem a temperatures més baixes, l'energia que requereix el canvi de fase sigui menor pot significar que la mostra no hagi estat fosa totalment i, com a conseqüència, el procés de la cristal·lització es salti la fase de la nucleació.

Cal veure, però, com afecta el fet d'escalfar el líquid fins a 305 °C a la degradació de les mostres. Per aquest motiu es prepara una altra mostra amb una massa de 4'467 mg. Amb aquesta mostra es porten a terme varis experiments. El mètode que es fa servir és un escalfament fins a 305°C seguit d'una isoterma de 15 minuts a aquesta temperatura en tots els casos i d'un refredament a diferent velocitat constant per a

cada experiment. Cal mencionar que la degradació és un factor acumulatiu, és a dir, a mesura que es porten a terme experiments amb una mateixa mostra es malmet una fracció de la massa d'aquesta. Aquest fet suposa que els resultats experimentals no siguin els esperats quan una mostra ha estat utilitzada masses vegades.

A la Figura 12 es mostren els termogrames obtinguts amb aquests experiments. Per a cada corba se n'indica el número de l'experiment i la velocitat de refredament.

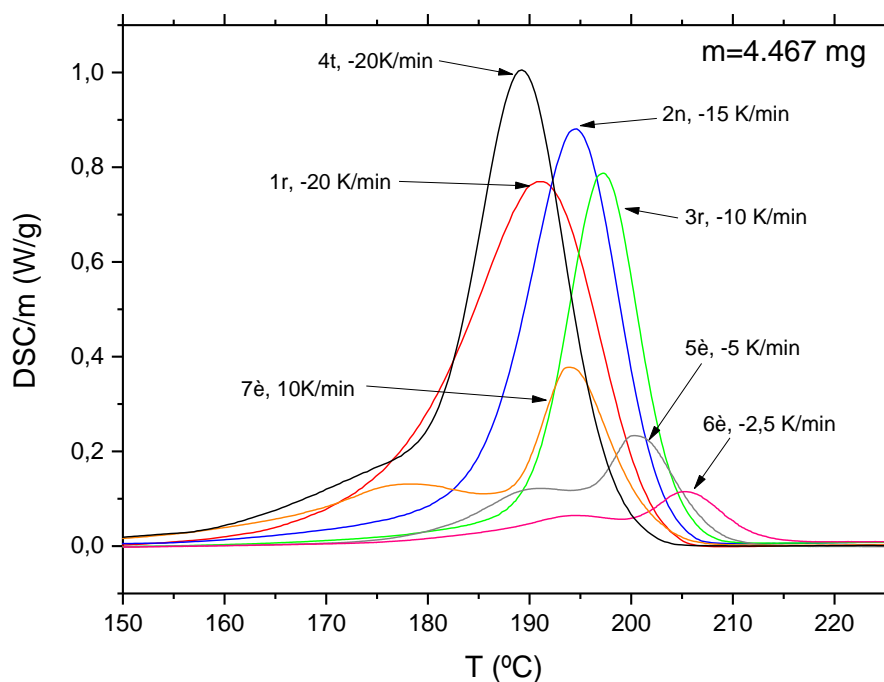


Figura 12. Pics de cristal·lització dels termogrames de la mostra de 4'467 mg

Cal tenir en compte que, tot i que les àrees dels pics de cristal·lització a diferents velocitats no són les mateixes, el valor de l'energia de cristal·lització sí que coincideix ja que, tal com s'indica a l'Equació 2, s'integra respecte el temps mentre que al gràfic es representa el senyal del DSC respecte de la temperatura.

A més a més es pot apreciar que els experiments no han estat realitzats de manera correlativa pel que fa a la velocitat de refredament, és a dir s'ha anat alternant entre diferents velocitats per a cada experiment concurrent. D'aquesta manera es pot apreciar amb més exactitud quin és l'efecte de la degradació, ja que si es seguís un

ordre de velocitats seria més complicat diferenciar quina és l'evolució pròpia de l'efecte de la degradació i el de la β .

En el gràfic, però, podem veure com en els experiments nº 5 i 6 apareix un doble pic. Aquest efecte sembla que pugui estar lligat a la degradació del material. Per comprovar-ho es va repetir l'experiment de $\beta=-10$ K/min. Es pot veure com, la segona vegada que es fa (7è experiment) apareix aquest doble pic mentre que aquest fet no havia succeït la primera vegada (3r experiment). De fet, amb l'experiment de $\beta=-20$ K/min, que també ha estat repetit, es pot intuir aquest efecte del doble pic ja que, la segona vegada que es porta a terme (4t experiment), el pic mostra una cua més exagerada al final de la cristal·lització. A més a més també cal mencionar que durant aquests experiments el color del material va canviar força i fins i tot alguna petita gota va sortir a l'exterior del gresol. Es pot concloure doncs, que augmentar la temperatura del líquid fins a 305°C es perjudicial per la mostra i els resultats dels experiments no són correctes, almenys, pels experiments posteriors al tercer o quart.

Anteriorment s'ha mencionat que si no s'incrementa la temperatura del líquid fins a 305°C no s'obté una fusió total de la mostra. Per comprovar aquest fet s'ha decidit mostrar, a la Figura 13, el valor del calor de cristal·lització i de fusió pels experiments presents a la Figura 12. Els quadrats negres corresponen als punts del calor de fusió i estan vinculats a l'eix X inferior mentre que els blancs corresponen als de cristal·lització i estan vinculats a l'eix X superior. Els punts han estat ordenats de manera que, en línia vertical, es mostra el calor d'un pic de cristal·lització i el de la fusió posterior a aquest. S'hi indica la velocitat de refredament per a cada pic de cristal·lització.

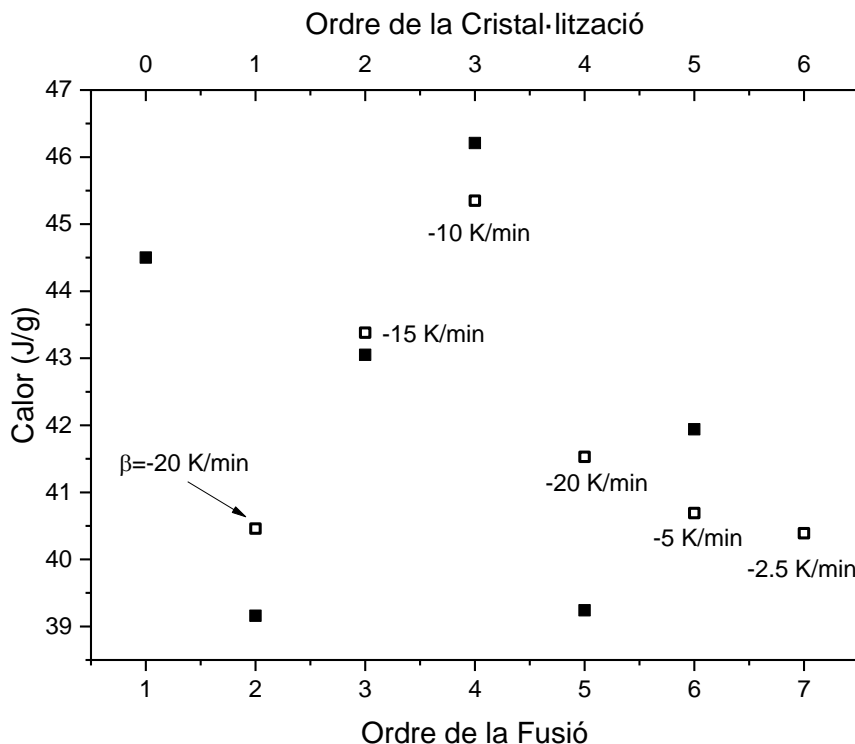


Figura 13. Calor de cristal·lització i fusió dels experiments mostrats a la Figura 12. Quadrats negres=fusió; quadrats blancs=crist. (T màx. = 305 °C)

Com es pot apreciar a la figura el valor del calor de cristal·lització no depèn de la temperatura màxima ja que en tots els experiments s'ha escalfat la mostra fins a 305 °C i el valor de les àrees dels pics és notablement diferent. En resum, la suposició que s'ha fet anteriorment indicant que feia falta escalfar a 305 °C per fondre totalment la mostra no és vàlida.

Un altre fet que es pot identificar a la figura és el de la relació entre el calor de cristal·lització d'un experiment i el de fusió de l'experiment consecutiu, ja que hi ha una semblança entre el valor d'aquestes àrees. Aquest fet ens indica que la fracció cristal·lina obtinguda a cada experiment és elevada.

Així doncs, per intentar determinar la temperatura a la qual s'hauria d'escalfar el líquid s'analitza el pic de fusió d'un d'aquests experiments. Aquest pic es mostra a la Figura 14.

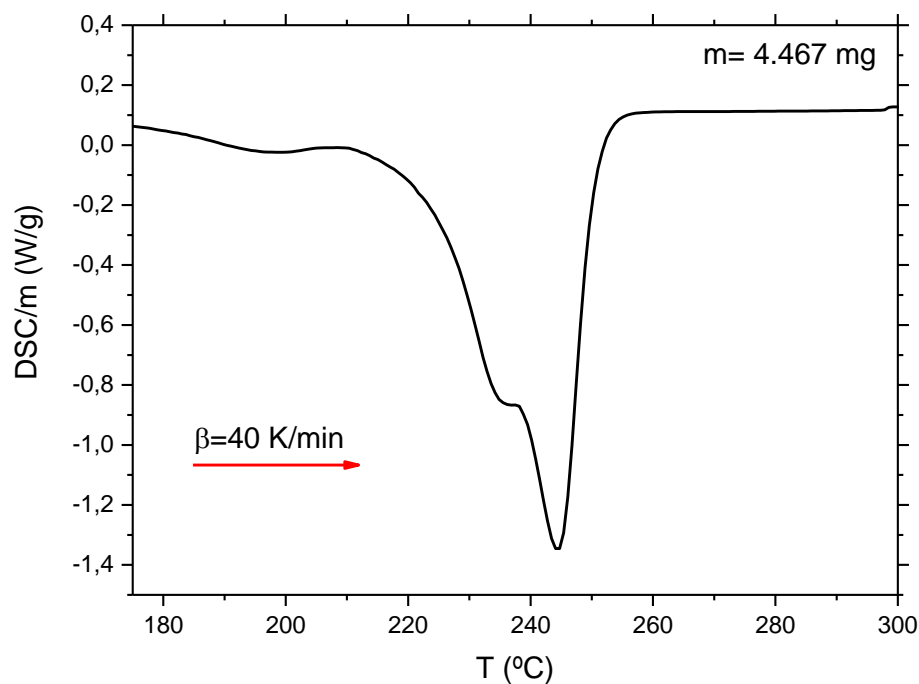


Figura 14. Pic de fusió d'un experiment de la mostra de 4'467 mg de massa

Com es pot apreciar al gràfic, al voltant dels 260 o 265 °C ja s'ha finalitzat el canvi d'estat i es pot afirmar que la mostra es troba en estat líquid. Per tant, sembla ser que, tal com s'ha mencionat anteriorment, no es fa necessari escalfar la mostra fins a 305 °C.

D'aquesta manera es decideix portar a terme experiments augmentant la temperatura del líquid fins a 295 °C seguit de una isoterma de 15 minuts i analitzar quin és el comportament dels pic i l'efecte de la degradació. Aquests experiments es fan amb una nova mostra de 4'169 mg de massa. A la Figura 15 es poden veure els termogrames corresponents als experiments.

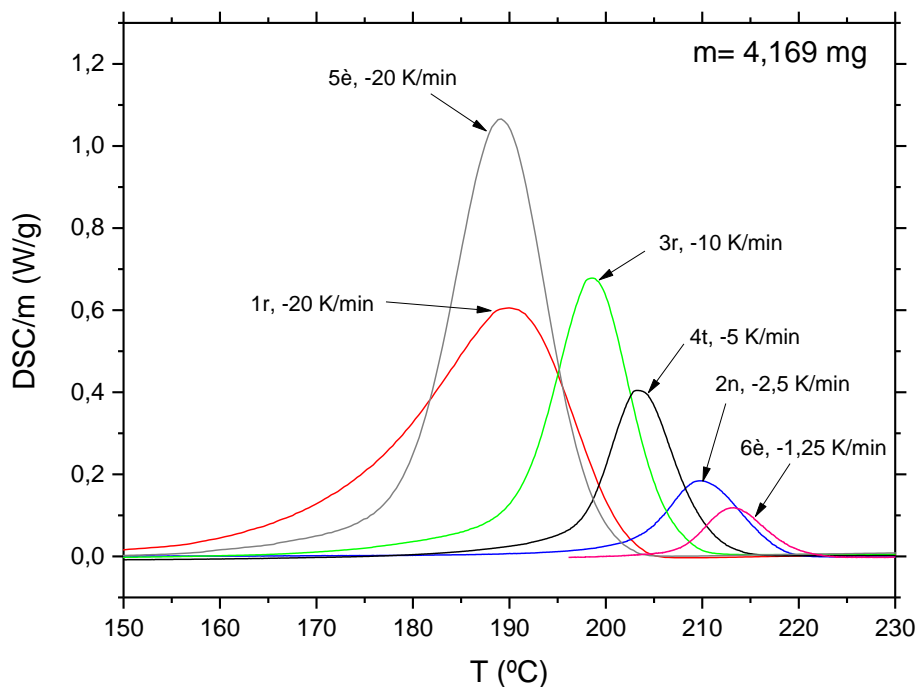


Figura 15. Termogrames de la mostra de 4'169 mg

En el gràfic podem apreciar com l'efecte del doble pic creat per la degradació s'evita escalfant el líquid fins a una temperatura màxima de 295 °C. Si s'hagués donat el cas de que aparegués degradació hauria fet falta dur a terme més experiments sense escalfar tant el líquid però aquest no és el cas. D'aquesta manera es va decidir que el mètode a emprar pels experiment incorporaria un escalament fins a 295 °C seguit d'una isoterma de 15 minuts a aquesta mateixa temperatura i, posteriorment, el refredament per aconseguir la cristal·lització. A més a més en el gràfic es pot veure que els pics 1 i 5, tot i haver estat obtinguts a la mateixa velocitat de refredament, presenten formes molt diferents. Aquest fet ens porta a tenir en compte el factor que s'explica en el següent subapartat.

5.1.3 Consecució d'un bon contacte tèrmic

Un dels altres factors que pot alterar els resultats obtinguts dels experiments és un mal contacte tèrmic entre la mostra i el gresol. A les Figures 12 i 15, de les mostres de 4'467 i 4'169 mg respectivament, es pot apreciar que els termogrames referents als primers experiments portats a terme amb cada una de les mostres presenten una amplada més gran que els posteriors.

Per veure amb més claredat aquest fenomen s'ha decidit representar, a la Figura 16, l'amplada a mitja alçada dels pics de cristal·lització respecte la velocitat de refredament (en valor absolut) dels experiments realitzats amb la mostra de 4'169 mg. El número de l'experiment indica l'ordre en que s'han portat a terme.

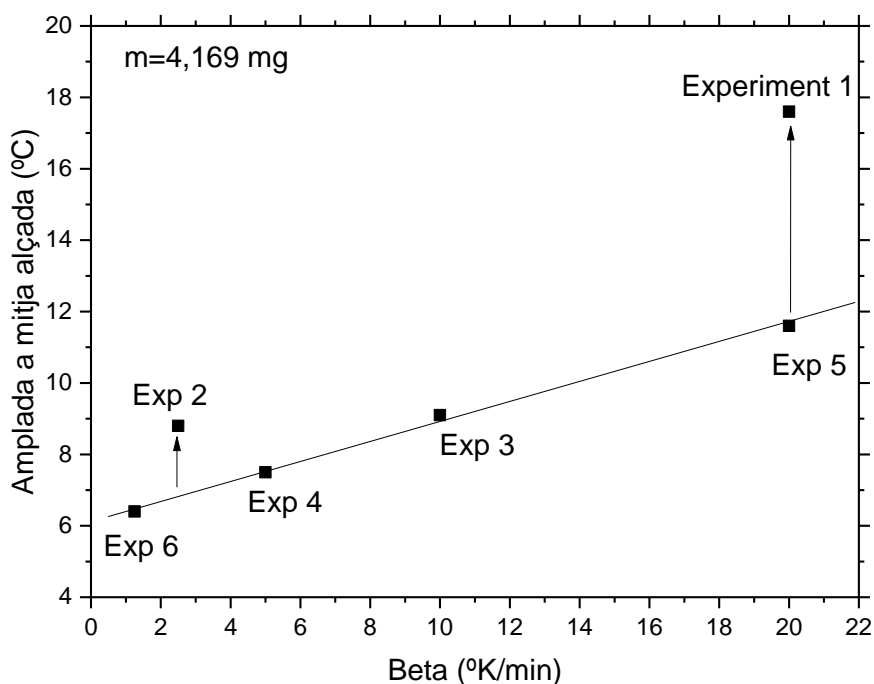


Figura 16. Amplada a mitja alçada respecte la velocitat de refredament

Pels experiments nº 3, 4, 5 i 6, la dependència de l'amplada a mitja alçada amb la velocitat de refredament és molt gran i s'aprecia que els quatre valors queden definits perfectament sobre una línia recta. Pels dos primers experiments, però, podem veure que el valor de l'amplada és més elevat del que els hi correspondria. L'experiment

número 2 es podria donar com a bo ja que la diferència és petita però el primer no ja que alteraria molt els resultats de l'estudi.

Aquest fet és degut a que durant aquests assajos la mostra no presenta un bon contacte tèrmic ja que el material no s'ha repartit prou bé per la superfície del gresol al fondre's a causa de l'elevada viscositat que té. També és possible que, al posar el PET al gresol en forma de pols algunes petites bombolles d'aire romanguin dins la mostra. Aquests factors serien la causa de que els primers experiments presentin uns pics de cristal·lització sensiblement més amples de la resta, la qual cosa es tradueix a una dificultat afegida al procés de canvi de fase i com a conseqüència es tarda més temps a acabar la cristal·lització. Per aquest motiu es decideix que es portaran a terme una o dues fusions prèvies a la obtenció dels resultats experimentals definitius.

5.2 Determinació dels paràmetres experimentals per a la cristal·lització durant l'escalfament

5.2.1 Consecució del de sòlid en estat amorf

Com ja s'ha esmentat anteriorment, per dur a terme els experiments per la cristal·lització durant l'escalfament cal disposar de politereftalat d'etilè en estat sòlid amorf mitjançant un tremp. Es plantegen dues maneres per aplicar aquest tremp. El primer consta de un refredament de la mostra en estat líquid mitjançant el contacte amb una superfície d'acer a temperatura ambient i el segon submergint la mostra a nitrogen líquid. Per determinar quin dels dos mètodes és més eficaç es prepara una mostra de 4'343 mg de massa amb la que es porten a terme tres experiments de cristal·lització durant l'escalfament un cop s'ha aplicat el tremp amb el contacte amb el metall i dos més amb l'abocament de la mostra al nitrogen líquid. Els pics de cristal·lització dels experiments mencionats es poden veure a la Figura 17.

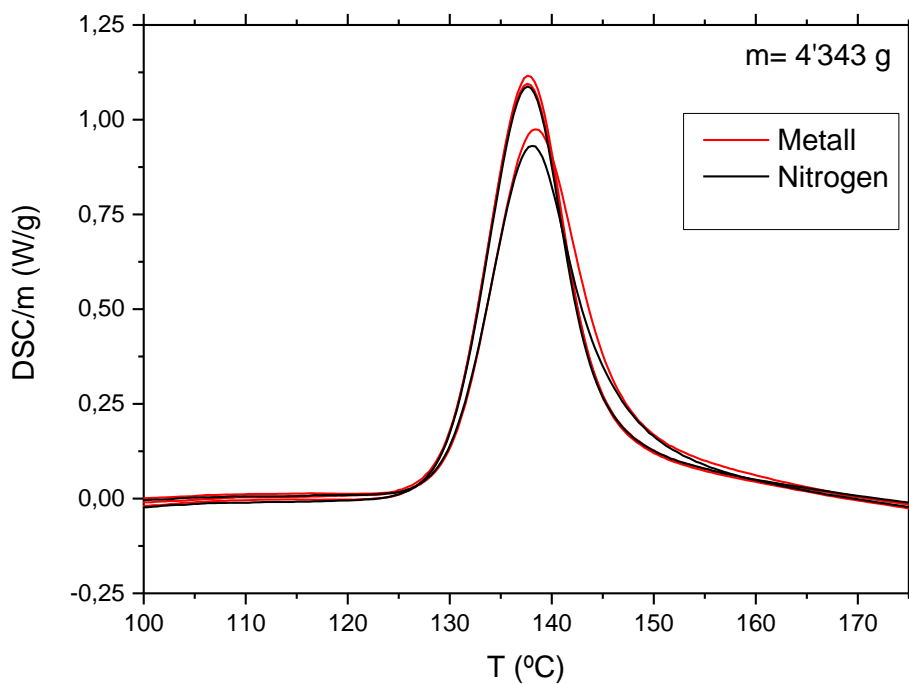


Figura 17. Pics de cristal·lització durant l'escalfament per a diferents mètodes del Tremp

Tal com es pot apreciar al gràfic, les formes dels pics de cristal·lització dels experiments portats a terme a partir d'un tremp amb el metall o el nitrogen líquid són molt semblants. A la Figura 18 es representen els valors de l'energia de cristal·lització requerida per al canvi de fase.

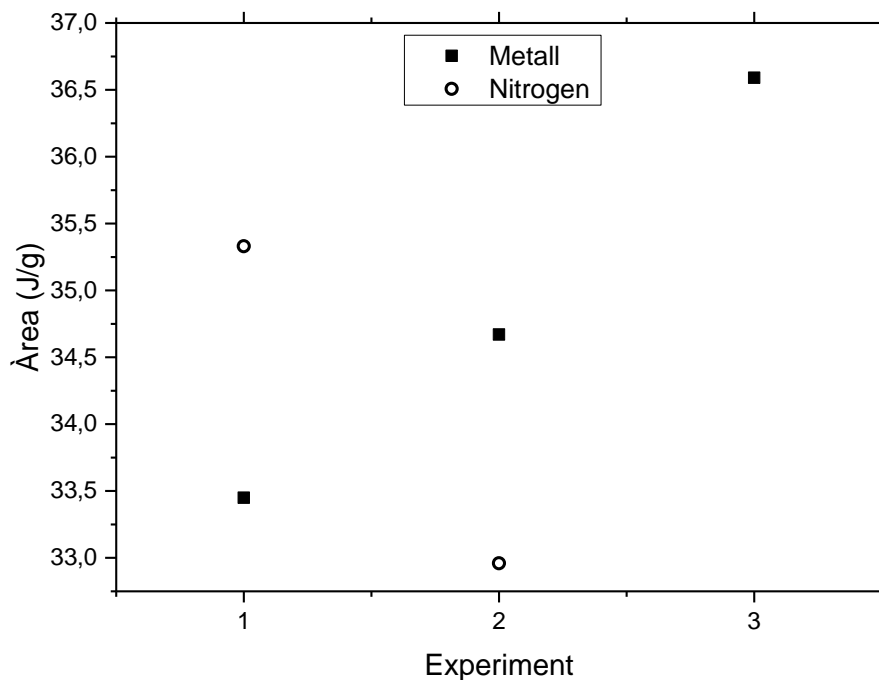


Figura 18. Àrees dels pics de cristal·lització de la Figura 17.

Es pot afirmar amb seguretat que quan s'aplica un tremp a la mostra amb nitrogen líquid s'aconsegueix sòlid en estat amorf ja que el nitrogen líquid es troba a uns -200°C , la qual cosa suposa que la velocitat de refredament és molt elevada. Com es pot veure al gràfic, els valors de les àrees de cristal·lització per a tots els experiments independentment del mètode del tremp són pràcticament iguals (hi ha un 10% de diferència entre ells com a màxim) i, per tant, es pot afirmar que quan s'aplica el tremp amb el contacte de la mostra amb una superfície d'acer a temperatura ambient també s'aconsegueix una velocitat de refredament suficientment elevada. Aquest fet suposa que s'arribi a una temperatura inferior a la temperatura de transició vítria amb molt poc temps i, per tant, també s'obté politereftalat d'etilè sòlid en estat amorf.

Com que l'ús d'una superfície de metall per aplicar el tremp és molt més senzill i més econòmic que l'ús de nitrogen i no hi ha diferències pel que fa als resultats experimentals s'ha decidit que serà el mètode amb el qual s'aconseguiran les mostres en estat amorf.

5.2.2 Determinació de la temperatura màxima

La metodologia dels experiments per l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament del politereftalat d'etilè és diferent que la dels experiments pel refredament però els conceptes per evitar la degradació es mantenen i, per tant, es decideix que s'escalfarà el líquid fins a una temperatura màxima de 295 °C.

5.2.3 Consecució d'un bon contacte tèrmic

Igual que en el cas de la determinació de la temperatura màxima, per aconseguir un bon contacte tèrmic també es decideix seguir el guió utilitzat pels experiments de la cristal·lització durant el refredament i, per tant, es porten a terme una o dues fusions anteriors als experiments definitius i aconseguir un contacte tèrmic decent que permeti obtenir bons resultats.

5.2.4 Cerca de la mostra adequada

Per poder comparar els resultats de la cristal·lització durant l'escalfament i el refredament cal obtenir dues mostres que tinguin un comportament semblant. Es decideix que, per l'estudi de la cristal·lització durant el refredament es farà servir la mostra de 4'169 mg.

Per l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament, però, cal obtenir una mostra que es comporti de manera similar a la de l'estudi del refredament i, per tant, la forma i posició del pic siguin semblants. A la Figura 19 es pot veure els pics de cristal·lització obtinguts referents a la mostra de l'estudi del refredament ($m=4'169$ mg) i dues mostres candidates per estudiar la cristal·lització durant l'escalfament, de 4'210 i 4'291 mg de massa respectivament. Cal mencionar que els termogrames han estat obtinguts seguint el mateix mètode, que consta d'un escalfament fins a 295 °C, seguit de una isoterma de 15 minuts a aquesta mateixa temperatura i d'un refredament a -20 K/min.

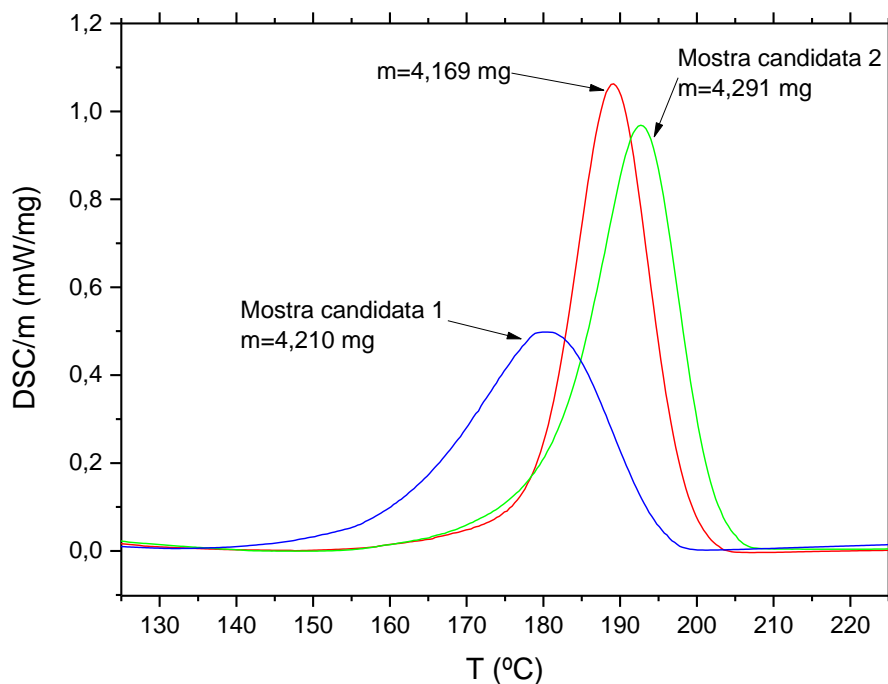


Figura 19. Termogrames de la mostra de l'estudi de la cristal·lització durant el refredament i mostres candidates per la cristal·lització durant l'escalfament ($\beta=-20$ K/min)

Com es pot apreciar al gràfic el termograma referent a la mostra candidata 1 s'allunya notablement de la de que s'utilitza pel refredament però la 2a candidata té un comportament semblant a aquesta i, per tant, és una mostra adequada per l'estudi de la cinètica de cristal·lització. Així doncs la mostra escollida té una massa de 4'291 mg.

5.3 Termogrames d'estudi

Com ja s'ha esmentat anteriorment, la mostra que s'utilitzarà per analitzar la cinètica de cristal·lització durant el refredament és la de 4'169 mg de massa. A la Figura 20 es poden veure els termogrames referents als experiments que serviran per l'estudi en qüestió.

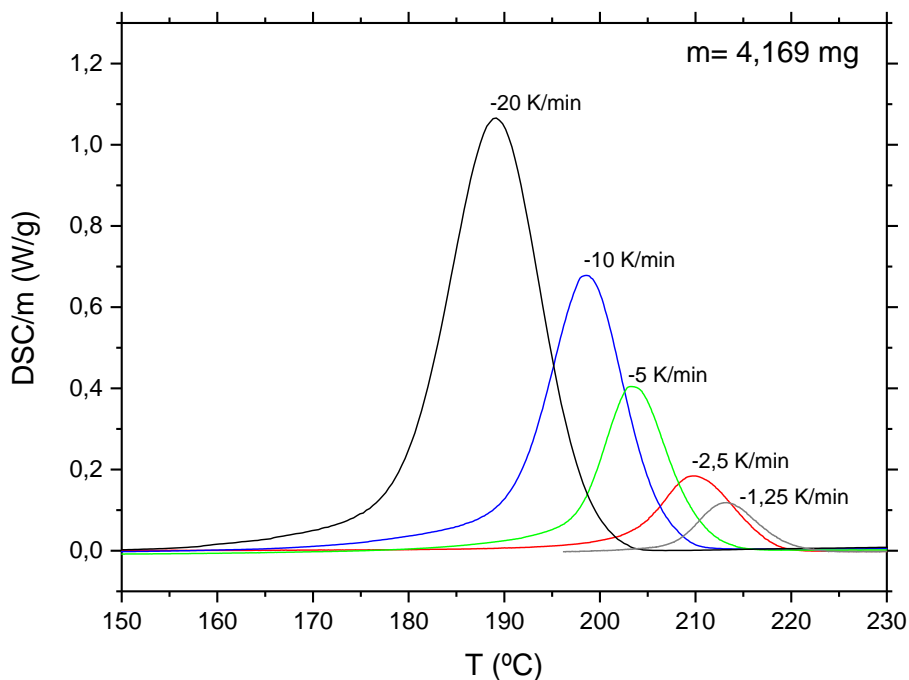


Figura 20. Termogrames d’anàlisi per la cristal·lització durant el refredament

El mètode utilitzat per a l’obtenció d’aquests termogrames ha estat el següent:

- Equilibri de la temperatura de la mostra a 100°C
- Increment de la temperatura de la mostra a $\beta=40$ K/min fins a 295 °C
- Isoterma de 15 minuts a 295 °C
- Refredament a diferent β per a cada experiment

Les velocitats de refredament de cada experiment es poden veure a la Taula 2.

Nº Experiment	Velocitat de refredament β (K/min)
1	2.5
2	10
3	5
4	20
5	1.25

Taula 2. Velocitats de refredament

Per l'altra banda, a la Figura 21 es poden veure els termogrames dels experiments de la mostra de 4,291 mg que serviran per l'anàlisi de la cristal·lització durant l'escalfament.

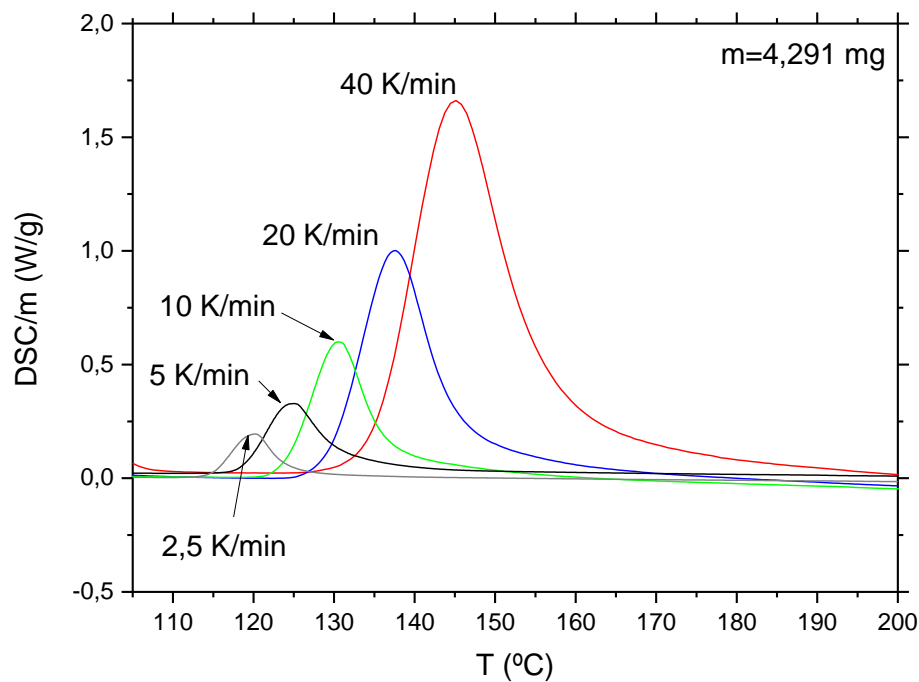


Figura 21. Termogrames d'anàlisi per la cristal·lització durant l'escalfament

El mètode utilitzat per a la obtenció de tals termogrames era el següent:

- Escalfament de la temperatura de la mostra fins a 295 °C
- Isotherma de 15 minuts a 295 °C
- Tremp a temperatura ambient per aconseguir sòlid amorf
- Equilibri de la temperatura de la mostra a 100 °C
- Escalfament de la mostra a diferents velocitats d'escalfament β per a cada experiment

A la Taula 3 es pot apreciar la velocitat d'escalfament aplicada a cada experiment.

Experiment	Velocitat d'escalfament β (K/min)
1	40
2	5
3	20
4	10
5	2.5

Taula 3. Velocitats d'escalfament

6 Mètodes cinètics

L'objectiu d'aquest capítol de la memòria és el de mostrar la teoria que hi ha darrere de l'estudi de la cinètica de cristal·lització. Així doncs, en els següents apartats s'expliquen els mètodes utilitzats per trobar els paràmetres de la cinètica de cristal·lització i predir l'evolució de l'estructura interna en funció de la temperatura i el temps fent ús dels resultats experimentals mostrats anteriorment.

6.1 Mètodes per l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament

6.1.1 Mètode de Kissinger

El mètode de Kissinger permet avaluar l'energia d'activació E , d'un procés de cristal·lització no isotèrmic. El mètode s'avalua mitjançant l'Equació 3.

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{R \cdot T_p} + A \quad (\text{Eq. 3})$$

D'on T_p , és la temperatura del màxim del pic de cristal·lització en K, la β és la velocitat de d'escalfament en K/s, R és la constant dels gasos que pren el valor de 8'314 J/mol·K i A és el terme independent.

Per trobar el valor de l'energia d'activació cal representar la gràfica $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ respecte $\frac{1000}{T_p}$.

S'obté un punt per a cada experiment fet i es fa la recta de regressió. El valor del pendent, que equival a $\frac{E}{R \cdot 1000}$, permet trobar l'energia d'activació tal com s'indica a l'Equació 4.

$$E = \text{Pendent} \cdot 1000 \cdot R \quad (\text{Eq. 4})$$

El mètode de Kissinger no és dels més fiables ja que tan sols es basa en una dada (la temperatura del màxim del pic) per determinar els punts de la gràfica. Per aquesta raó s'ha decidit que també s'analitzi unes variants del mètode.

Aquestes variants avaluen el mètode de Kissinger a partir dels valors de l'amplada del pic a mitja alçada i de les dues semiamplades. A la Figura 22 es defineixen les

semiamplades dreta i esquerra d'un pic de cristal·lització. El valor de l'amplada total correspon a la suma de les dues semiamplades.

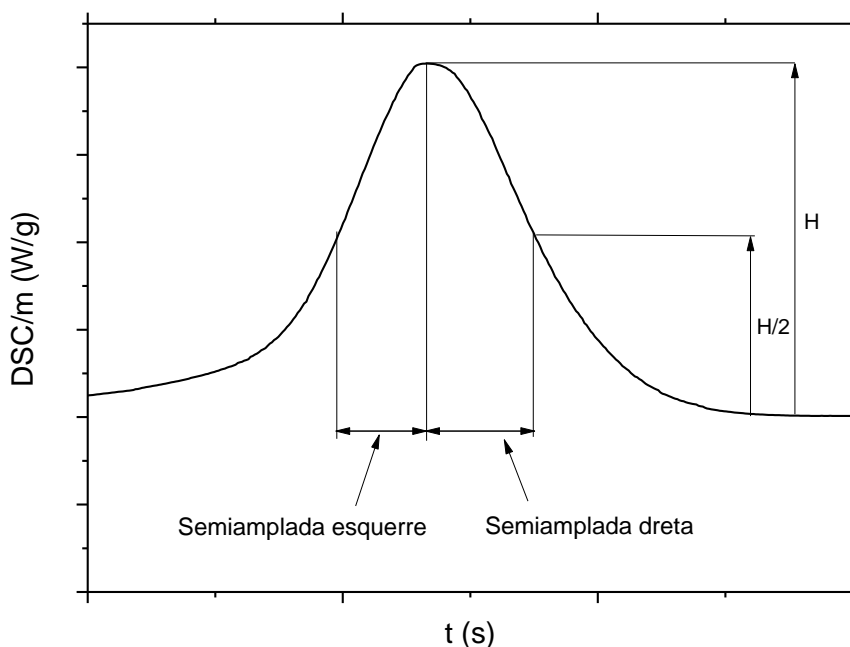


Figura 22. Semiamplades d'un pic de cristal·lització

Per a cada pic de cristal·lització tenim les dades de l'amplada a mitja alçada (Δt_{FWHM}), de la semiamplada dreta (Δt_+) i de la semiamplada esquerra (Δt_-), totes en segons. Es representen les gràfiques $\ln(\Delta t_{FWHM})$, $\ln(\Delta t_+)$ i $\ln(\Delta t_-)$ respecte $1000/T_p$. Es fa la recta de regressió i, igual que amb el mètode de Kissinger original, s'obté el valor de l'energia d'activació a partir del pendent.

6.1.2 Mètode isoconvencional

Els mètodes isoconvencionals són aquells que ens permet trobar el valor de l'energia d'activació en funció del grau de cristal·lització de la mostra. Hi ha diferents mètodes isoconvencionals que es poden aplicar com el de Ortega, el de Vyazovkin o el de Li i Tang. Al nostre estudi s'ha utilitzat el mètode de Friedman.

El procediment per aplicar el mètode consta, primer de tot, del càlcul del grau i la velocitat de cristal·lització en funció de la temperatura. El grau de cristal·lització α del polímer està determinat pel quocient de l'àrea del pic en aquell instant entre el calor total de cristal·lització tal com indica l'Equació 5.

$$\alpha(t) = \frac{1}{Q_{crist}} \int_{-\infty}^t DSC(t) \cdot dt \quad (\text{Eq. 5})$$

Si derivem l'Equació 5 respecte del temps podem definir el valor de la velocitat de cristal·lització tal com es mostra a l'Equació 6.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{DSC}{Q_{crist}} \quad (\text{Eq. 6})$$

D'aquesta manera, es pot representar la gràfica de la velocitat de cristal·lització en funció de la temperatura dividint els valors dels termogrames entre l'àrea total del pic. Si s'integra aquesta gràfica s'obté la corba del grau de cristal·lització respecte de la temperatura.

El mètode isoconvencional de Friedman es basa en l'Equació 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{\alpha}(T) \cdot f_{(\alpha)} \quad (\text{Eq. 7})$$

On $K_{\alpha}(T)$ és la constant cinètica que depèn de la temperatura de la mostra i $f_{(\alpha)}$ és una funció del grau de cristal·lització al mateix instant.

El valor de $K_{\alpha}(T)$ es pot definir de la manera que es mostra a l'Equació 8.

$$K_{\alpha}(T) = A_{(\alpha)} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\alpha}}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Eq. 8})$$

On $A_{(\alpha)}$ és el terme preexponencial independent a la temperatura, E_{α} és l'energia d'activació, R la constant dels gasos i T la temperatura a l'instant considerat.

Si es substitueix l'Equació 8 a la 7 s'obté l'Equació 9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{(\alpha)} \cdot e^{\left(\frac{-E_{\alpha}}{R \cdot T}\right)} \cdot f_{(\alpha)} \quad (\text{Eq. 9})$$

Al aplicar logaritmes a la igualtat, s'obté l'Equació 10.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A_{(\alpha)} \cdot f_{(\alpha)}) - \frac{E_{\alpha}}{1000 \cdot R} \cdot \frac{1000}{T} \quad (\text{Eq. 10})$$

Com que es disposa dels valors de la temperatura i de la velocitat de cristal·lització, es pot representar, per a cada valor de α escollit, la gràfica $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ respecte $\frac{1000}{T}$, formada per tants punts com experiments s'hagin portat a terme. Al fer la recta de regressió de dels punts es pot extreure el valor del pendent que equivaldrà a $\frac{E_\alpha}{1000 \cdot R}$. Per tant, el valor de l'energia d'activació ve determinat per l'Equació 11.

$$E_\alpha = \text{Pendent} \cdot 1000 \cdot R \quad (\text{Eq. 11})$$

El terme independent, per tant, equivaldrà a $\ln(A_{(\alpha)} \cdot f_{(\alpha)})$.

6.1.3 Predicció isoterma

L'objectiu de portar a terme la predicció isoterma és el de conèixer com evoluciona el grau de cristal·lització del politereftalat d'etilè a través del temps quan no se'n varia la temperatura. Aquest tipus de predicció permet representar el diagrama TTT (temperatura, temps, transformació) del PET. Per fer-ho s'utilitza un programa elaborat pel professor Jordi Farjas i disponible a la UAT amb el qual es pot calcular, mitjançant un ajust de les dades experimentals, la velocitat i grau de cristal·lització de cada instant de temps a la temperatura del tractament.

La funció d'un diagrama TTT és la de informar del grau de cristal·lització en funció d'una temperatura i d'un temps. A l'eix X s'hi representa el temps, a l'eix Y la temperatura i a l'interior del diagrama les corbes corresponents a una mateixa fracció cristal·lina. A la Figura 23 es mostra un exemple de diagrama TTT.

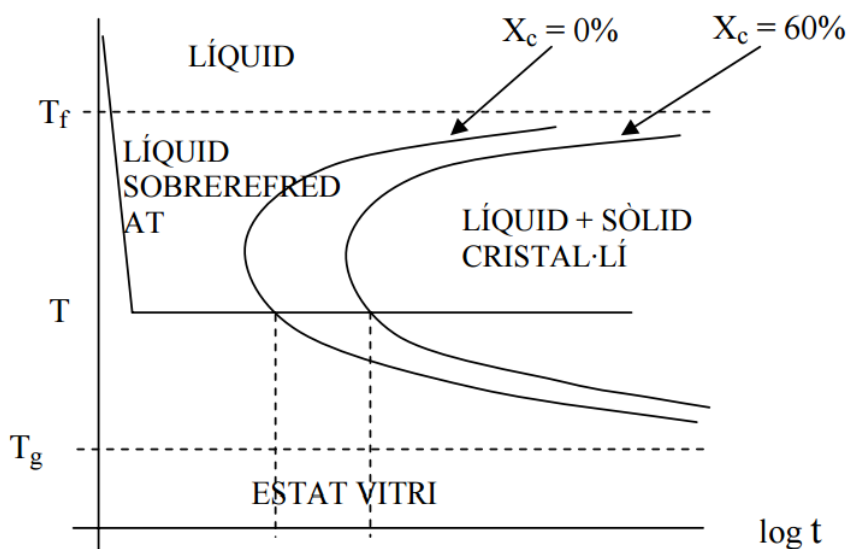


Figura 23. Exemple de diagrama TTT d'un polímer [3]

Al fer la predicció isoterma a partir dels experiments de l'escalfament, però, tan sols podem determinar els punts de la part inferior del diagrama TTT, és a dir, els que es troben per sota del nas de les corbes.

6.1.4 Predicció no isoterma

Els motius de dur a terme la predicció no isoterma són els de representar la gràfica THRT (Temperature vs. Heating Rate Transformation) que permet saber el temps que es tarda en obtenir un grau de cristal·lització per a una velocitat d'escalfament determinada.

A més a més la predicció no isoterma ens permet portar a terme la comparació amb resultats experimentals obtinguts. Cal tenir en compte que aquesta predicció és fenomenològica i el seu principi rau en un ajust dels paràmetres experimentals. Mitjançant el programa de la UAT s'obtenen els valors del temps, temperatura, velocitat i grau de cristal·lització un cop entrada una velocitat d'escalfament. A partir de les dades obtingudes es pot representar les gràfiques de la velocitat i grau de cristal·lització en funció de la temperatura i comparar-les amb els resultats obtinguts dels experiments.

6.2 Mètodes per l'estudi de la cristal·lització durant els refredament

6.2.1 Mètode isoconvencional

Tal com s'ha fet amb la cristal·lització durant l'escalfament del politereftalat d'etilè, també s'ha decidit aplicar un mètode isoconvencional pel refredament. En aquest cas s'ha aplicat el mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen.

De la mateixa manera que en el cas anterior, el mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen ve determinat per les funcions que s'indiquen a l'Equació 12.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{\alpha}(T) \cdot f_{(\alpha)} \quad (\text{Eq. 12})$$

On $K_{\alpha}(T)$ és un terme que depèn de la temperatura de la mostra i $f_{(\alpha)}$ és una funció del grau de cristal·lització al mateix instant. En aquest cas, però, el valor de $K_{\alpha}(T)$ s'ajusta de la manera que s'indica a l'Equació 13.

$$K_{\alpha}(T) = A_{(\alpha)} \cdot \exp\left(\frac{-U^*}{R(T-T_{\infty})} + \frac{-K_g}{T(T_f-T) \cdot f}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

On $A_{(\alpha)}$ és el terme preexponencial independent de la temperatura, U^* equival a l'energia d'activació per al desplaçament d'un segment de la cadena de polímer, R és la constant dels gasos, T la temperatura de l'instant, T_{∞} és una temperatura hipotètica en la que el moviment associat al flux viscos cessa, T_f és la temperatura de fusió, K_g és el paràmetre cinètic que es vol determinar i f és un factor de correcció que equival a la igualtat de l'Equació 14.

$$f = \frac{2T}{T_f+T} \quad (\text{Eq. 14})$$

Al substituir l'Equació 13 a la 12 i aplicar-hi logaritmes als dos costats de la igualtat s'obté l'Equació 15.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{-U^*}{R(T-T_{\infty})} = -\frac{K_g(T_f+T)}{2T^2(T_f-T)} + \ln(A_{(\alpha)} \cdot f_{(\alpha)}) \quad (\text{Eq. 15})$$

Fent ús d'aquesta equació es pot aplicar el mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen. El procés es basa en fixar un grau de cristal·lització i

representar la gràfica $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en funció de $\frac{(T_f+T)}{2T^2(T_f-T)}$. S'obtenen cinc punts, un per cada experiment portat a terme a diferent β . El pendent de la recta de regressió d'aquests punts pren el valor de $-K_g$. El terme independent equival a $\ln(A_{(\alpha)} \cdot f_{(\alpha)})$.

6.2.2 Predicció isoterma

Un cop més es pot portar a terme una predicció isoterma amb el mètode de Roduit adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen per trobar els resultats de la cristal·lització durant el refredament del líquid.

Amb els resultats d'aquesta predicció es completarà la part superior del diagrama TTT, és a dir, els punts pels quals hi accedim mitjançant una velocitat β negativa. El procediment d'aquesta part de l'estudi es porta a terme amb el programa de la UAT.

6.2.3 Predicció no isoterma

La predicció no isoterma permet predir el comportament, mitjançant un ajust de les dades experimentals, dels pics de cristal·lització quan es refreda a una certa velocitat β . Amb aquesta predicció es porta a terme la definició del diagrama THRT (Temperature vs. Heating Rate Transformation) i la comparació dels resultats experimentals amb les prediccions. El procediment d'aquesta part de l'estudi es porta a terme fent ús del programa de la UAT.

7 Estudi de la cinètica de cristal·lització

En aquest capítol del projecte es pretén aportar els resultats obtinguts de l'estudi de la cristal·lització del politereftalat d'etilè durant l'escalfament i el refredament del polímer. Els resultats s'han obtingut mitjançant l'aplicació pas a pas dels mètodes explicats al capítol 6 de la memòria que, a més a més han estat contrastats i validats amb el programa de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica.

7.1 Estudi de la cinètica de cristal·lització durant l'escalfament

7.1.1 Aplicació del mètode de Kissinger

Els valors necessaris per l'aplicació del mètode de Kissinger s'han extret dels termogrames visibles a la Figura 21 i es poden veure a la Taula 4.

β	β	T_p	$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$	$\ln(\Delta t_{FWHM})$	$\ln(\Delta t)$	$\ln(\Delta t_c)$	$1000/T$
K/min	K/s	K	1/(s·K)	s	s	s	1/K
2,5	0,04166	393,0	-15,12567	4,936	4,277	4,208	2,54450
5	0,08333	398,0	-14,45780	4,474	3,743	3,817	2,51250
10	0,16666	403,0	-13,78963	3,807	3,07	3,153	2,48139
20	0,33333	410,5	-13,13330	3,366	2,635	2,708	2,43603
40	0,66666	418,0	-12,47600	2,993	2,197	2,393	2,39234

Taula 4. Valors pel desenvolupament del mètode de Kissinger

Mitjançant aquestes dades es porta a terme el mètode de Kissinger i les seves tres variants.

A la Figura 24 es pot veure el resultat de l'aplicació del mètode de Kissinger.

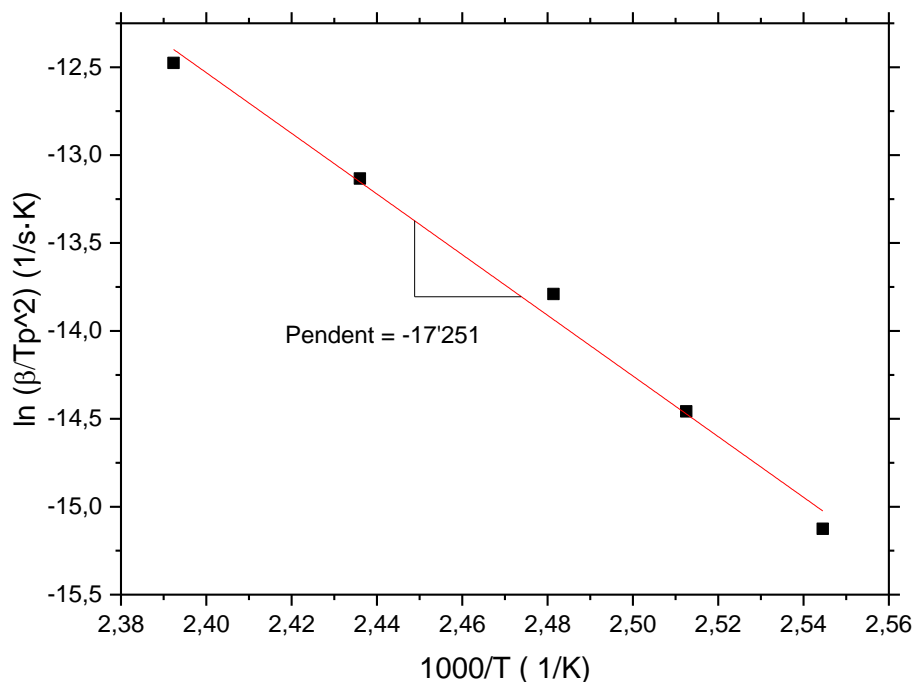


Figura 24. Aplicació del mètode de Kissinger per l'escalfament

Al gràfic es pot apreciar que els punts s'alineen bé la qual cosa indica que els resultats experimentals són molt bons i que existeix una dependència entre la temperatura del màxim del pic i la β . El valor r de la recta de regressió és de 0'995. A partir del valor del pendent i aplicant l'Equació 4 es troba el valor de l'energia d'activació.

$$E = 17'251 \cdot 1000 \cdot 8'314 = 143.424'8 \frac{J}{mol} = \mathbf{143'42 \frac{kJ}{mol}}$$

Com podem apreciar, el mètode de Kissinger té en compte la dependència entre la velocitat d'escalfament i la temperatura del màxim del pic per determinar el valor de l'energia d'activació. Aquesta dependència es mostra a la Figura 46 de l'annex.

Pel que fa a la variant de Kissinger on es té en compte l'amplada a mitja alçada s'obté el gràfic present a la Figura 25.

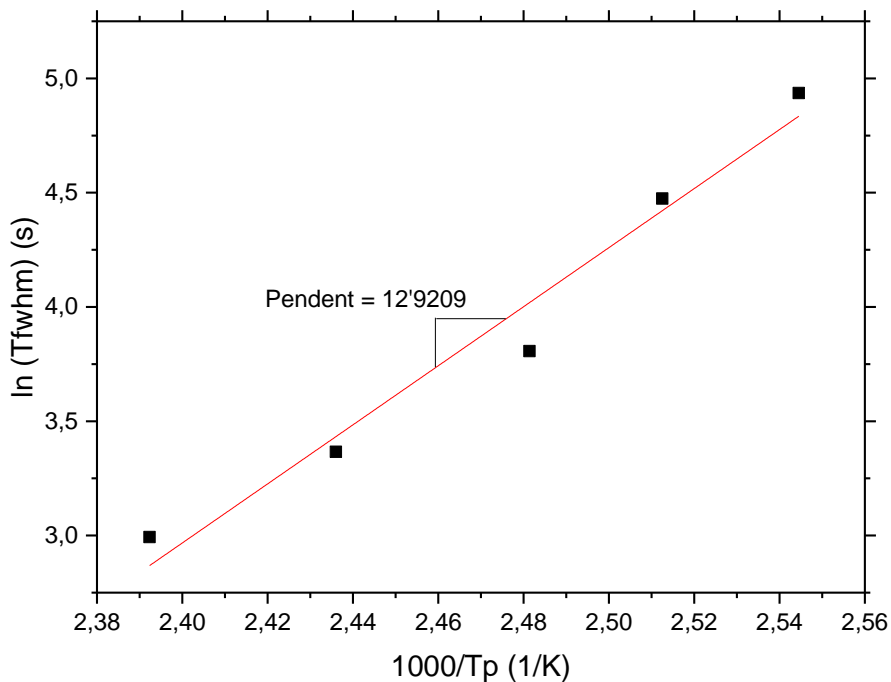


Figura 25. Mètode de Kissinger (variant de l'amplada a mitja alçada)

En aquest cas el pendent pren el valor de 12'921, amb el qual es pot determinar el valor de l'energia d'activació.

$$E = 12'921 \cdot 1000 \cdot 8'314 = 107.333'74 \frac{J}{mol} = \mathbf{107'33 \frac{kJ}{mol}}$$

L'aplicació de la variant del mètode de Kissinger tenint en compte la semiampada esquerra ens proporciona el gràfic de la Figura 26.

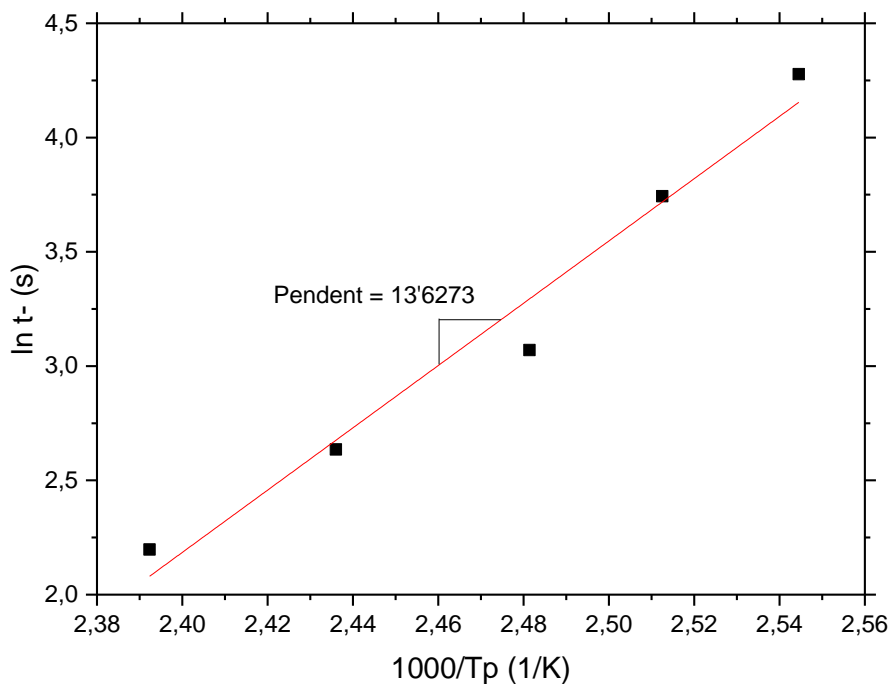


Figura 26. Mètode de Kissinger (variant de la semiampada esquerra)

Amb aquesta variant del mètode de Kissinger s'obté un pendent de 13'627. Mitjançant l'Equació 4 es troba el valor de l'energia d'activació.

$$E = 13'627 \cdot 1000 \cdot 8'314 = 113.294'88 \frac{J}{mol} = \mathbf{113'29 \frac{kJ}{mol}}$$

Finalment, l'aplicació de la variant de la semiampada al mètode de Kissinger ens proporciona el gràfic de la Figura 27.

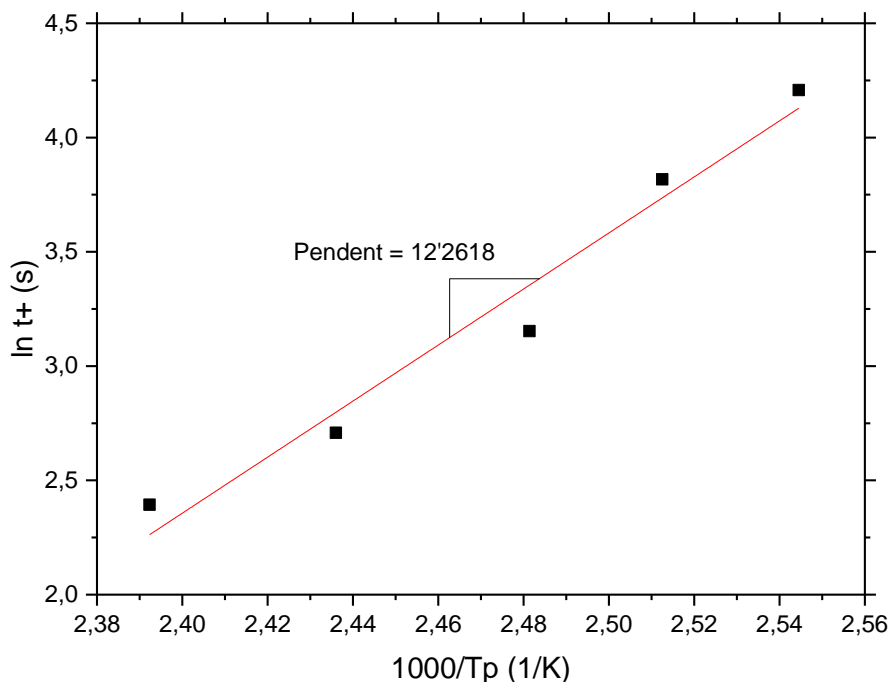


Figura 27. Aplicació del mètode de Kissinger (variant de la semiamplada dreta)

En aquest cas el valor del pendent equival a 12'262. Un cop més es calcula l'energia d'activació:

$$E = 12'262 \cdot 1000 \cdot 8'314 = 101.946'27 \frac{J}{mol} = \mathbf{101'95 \frac{kJ}{mol}}$$

Com es pot veure, els valors de les energies d'activació les amplades s'assemblen molt entre ells, però el valor de la energia d'activació de la temperatura del pic s'allunya notablement. Aquest factor és degut a que el mètode original considera que l'energia d'activació no depèn de la fracció cristal·lina. Quan aquesta condició no es compleix, el valor de l'energia d'activació de les amplades divergeix de la de T_p .

El programa de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica també permet aplicar el mètode de Kissinger. De fet, els resultats obtinguts amb el programa són lleugerament més fiables ja que el software permet definir els límits dels pics amb més precisió.

Els resultats que s'han obtingut en aquest cas es mostren a la Figura 28.

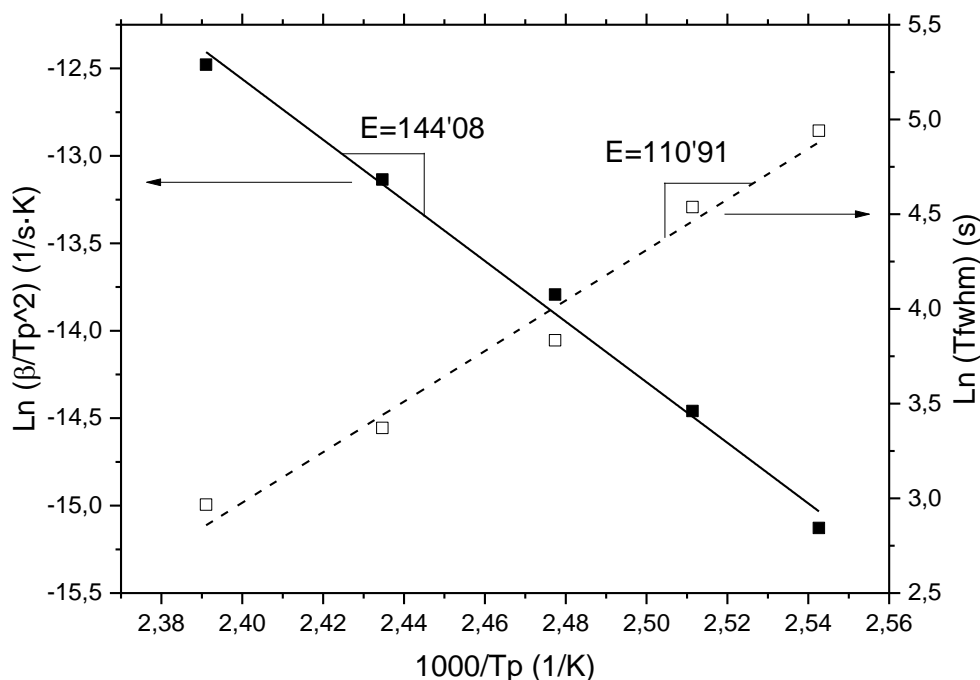


Figura 28. Energies d'activació amb el programa de la UAT

Els valors de l'energia d'activació obtinguts mitjançant amb el programa de la UAT per al Mètode de Kissinger i la variant del mètode de l'amplada a mitja alçada són, respectivament, de 144'08 kJ/mol·K i 110'91 kJ/mol·K. Es pot veure aquests resultats són molt semblants als obtinguts mitjançant el càlcul manual del mètode. Aquesta diferència entre els dos valors de la energia d'activació de les amplades i de la T_p porta a pensar que hi ha una dependència entre la fracció cristal·litzada i l'energia d'activació.

7.1.2 Aplicació del mètode isoconvencional

Per poder aplicar el mètode de Friedman cal determinar, primer de tot, les corbes de la velocitat i el grau de cristal·lització respecte de la temperatura. A la Figura 29 es pot veure la representació de la velocitat de cristal·lització respecte de la temperatura per a cada un dels experiments portats a terme. S'hi indica de quin experiment es tracta cada corba.

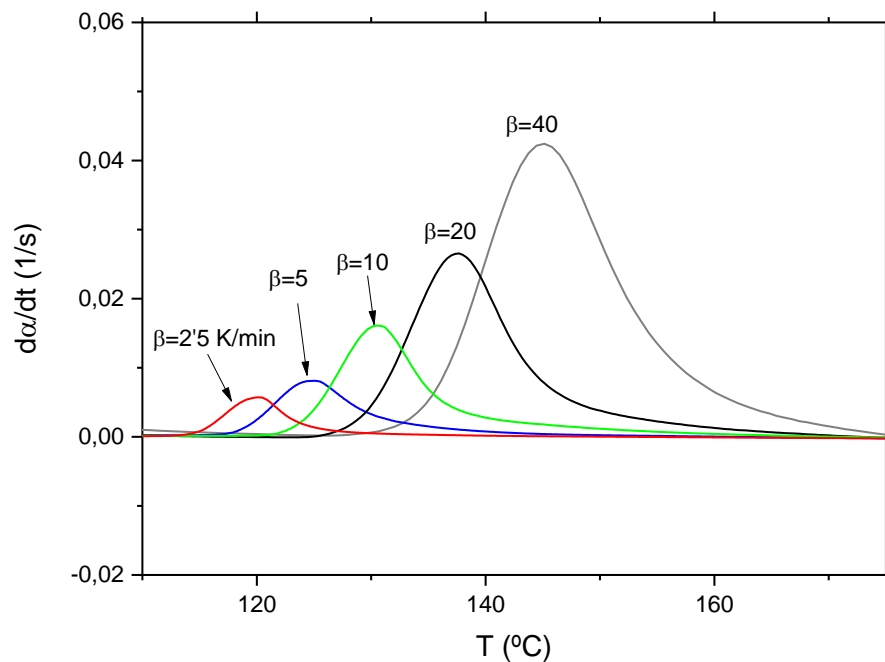


Figura 29. Velocitat de cristal·lització en funció de la temperatura dels pics mostrats a la Figura 21

Si integrem els pics de les corbes de la gràfica anterior i ho normalitzem a 1 s'obtenen les corbes de la Figura 30, en la que es representa el grau de cristal·lització (en tan per u) respecte de la temperatura de la mostra.

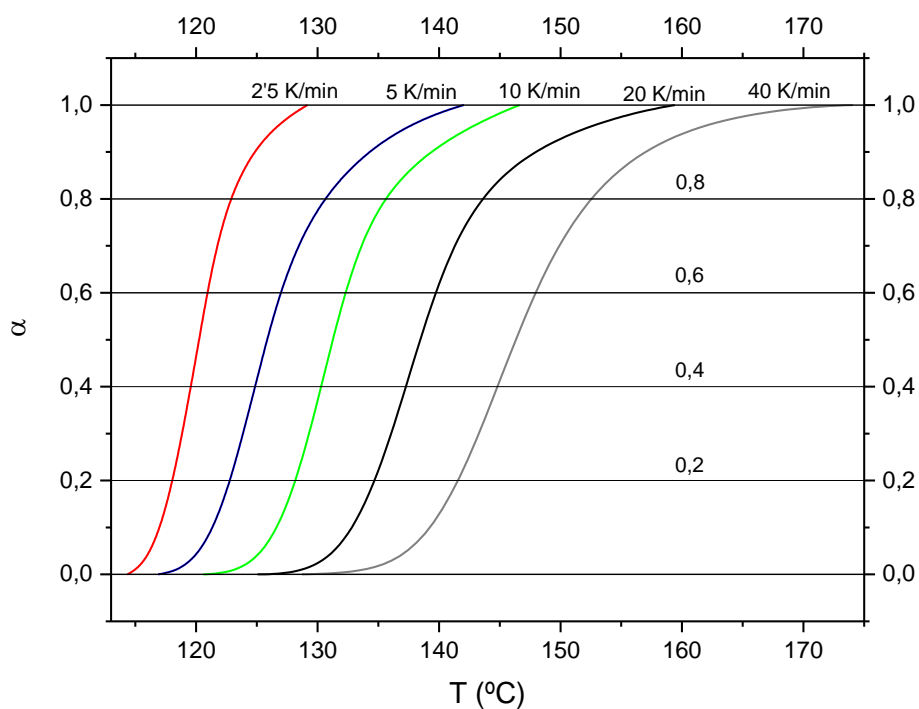


Figura 30. Grau de cristal·lització en funció de la temperatura dels pics mostrats a la Figura 21

Com es pot veure al gràfic, s'han representat també les línies horitzontals corresponents als graus de cristal·lització de 0,2, 0,4, 0,6 i 0,8 a més dels de 0 i 1 que representen l'inici i el final del canvi de l'estructura interna del PET. Els punts resultants de l'encreuament d'aquestes línies amb les corbes de cada experiment són els que s'han utilitzat per dur a terme l'anàlisi del mètode de Friedman. Per cada punt se n'anota el valor de la temperatura i, mitjançant aquesta temperatura i gràfic de la Figura 29, la velocitat de cristal·lització.

A la Taula 5 es representen els valors en qüestió.

T	1000/T	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$
(K)	(1/K)	(1/s)
$\alpha=0'2$		
391,10	2,556891	-5,4164
395,79	2,526592	-5,0090
401,14	2,492895	-4,4030
407,66	2,453025	-3,8970
414,6	2,411963	-3,3966
$\alpha=0'4$		
392,60	2,547122	-5,1743
397,85	2,513510	-4,8132
403,29	2,479605	-4,1314
410,25	2,437538	-3,6328
417,84	2,393261	-3,1627
$\alpha=0'6$		
393,90	2,538715	-5,244
399,96	2,500250	-5,0593
405,30	2,467308	-4,3006
412,70	2,423068	-3,7850
420,95	2,375579	-3,3134
$\alpha=0'8$		
395,91	2,525827	-5,9186
403,65	2,477394	-5,8503
408,60	2,447381	-5,1269
416,65	2,400096	-4,5640
425,50	2,350176	-3,9277

Taula 5. Valors de temperatura i velocitat de cristal·lització per Friedman

Per aplicar el mètode de Friedman cal representar el gràfic de la Figura 31, on veiem els valors de la velocitat de cristal·lització en funció de la temperatura.

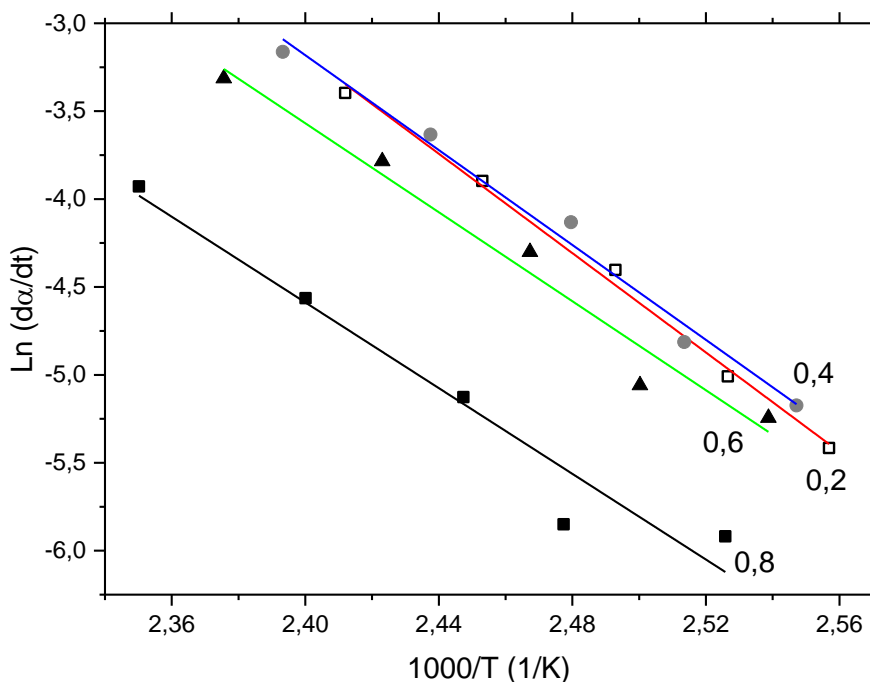


Figura 31. Aplicació del mètode de Friedman per l'escalfament (quadrats blancs=0'2, rodones=0'4, triangles=0'6 i quadrats negres=0'8)

El valor de l'energia d'activació ve determinat per el pendent de cada una de les rectes de regressió i l'aplicació de l'Equació 11. A la taula 6 es poden veure els resultats obtinguts.

α	Pendent	E_{α} (kJ/mol)
0,2	-14,1282	117,47
0,4	-13,493	111,74
0,6	-12,655	105,22
0,8	-12,1877	101,33

Taula 6. Valors de l'energia d'activació per a cada un dels graus de cristal·lització

Aquests valors s'assemblen molt als obtinguts mitjançant els mètodes de Kissinger de les amplades. Es pot apreciar que, com ja s'havia previst anteriorment, el valor de la energia d'activació sí que té una dependència amb el grau de cristal·lització de l'instant. És per aquest motiu que els valors de les energies d'activació dels diferents mètodes de Kissinger aplicats resultaven ser diferents.

També s'ha portat a terme el mètode de Friedman amb el programa de la UAT. En aquest cas el software repeteix el càlcul per determinar l'energia d'activació de 1000 valors de α entre 0 i 1. Al gràfic de la Figura 32 es poden veure els resultats obtinguts.

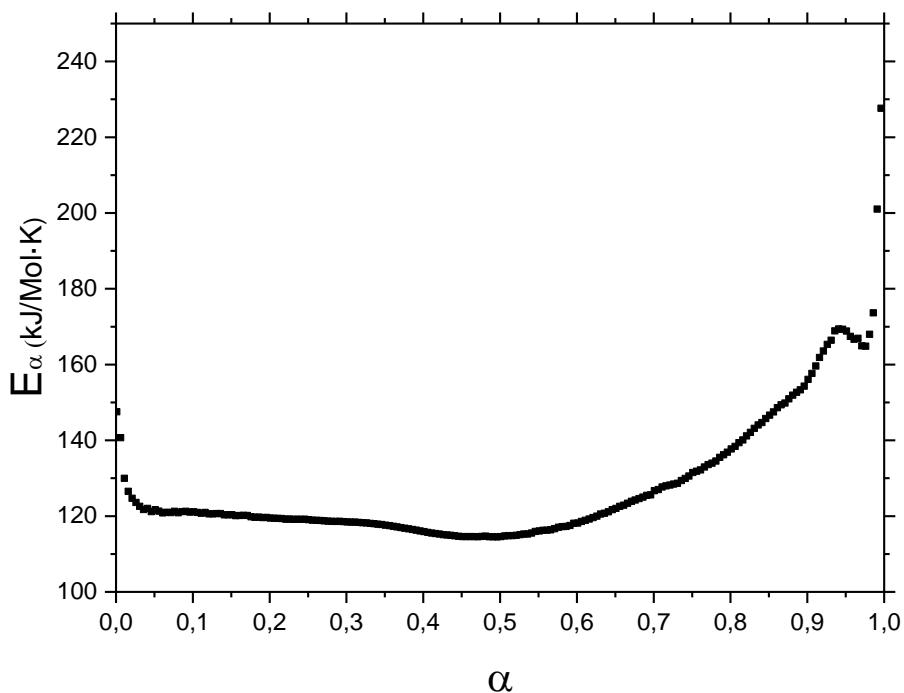


Figura 32. Energia d'activació de Friedman amb el programa de la UAT

Es pot veure que l'energia d'activació requerida per a la cristal·lització quan el valor de α és força gran augmenta considerablement. Aquest fenomen no s'ha notat al fer els càlculs pas a pas, la qual cosa és deguda a que amb el programa s'han limitat els pics de manera més precisa i la línia de base del pic no coincideix en els dos casos. Per veure amb més claredat aquest fet es mostren, a la Figura 33, un mateix pic definit manualment i amb el programa de la UAT.

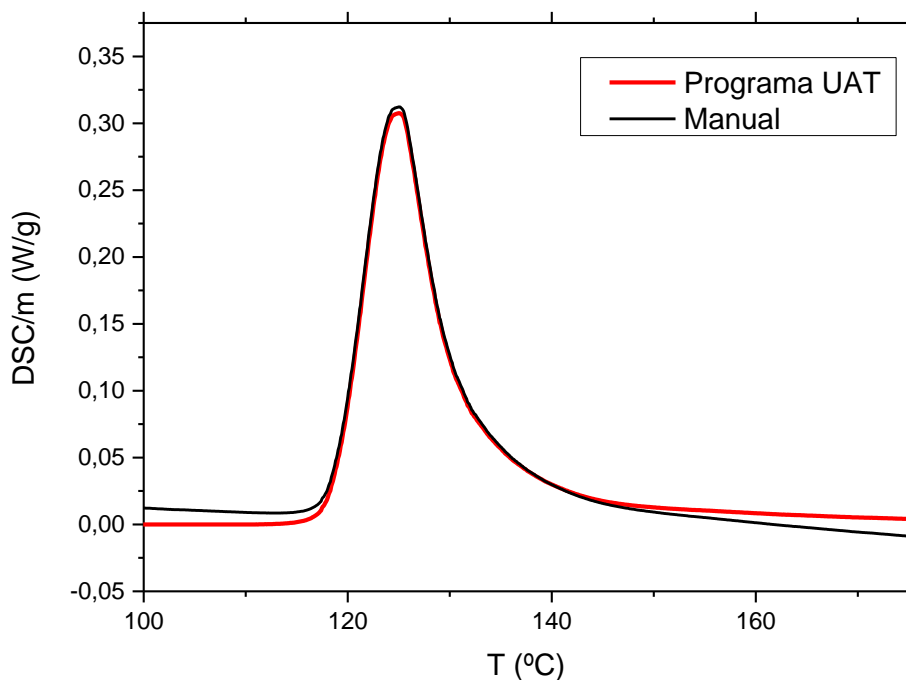


Figura 33. Comparació d'un pic mitjançant l'obtenció amb el programa de la UAT i manualment

Com es pot veure, la línia de base que s'ha restat als dos pics són lleugerament diferents i és per aquest motiu que apareixen les diferències entre els resultats de les dos formes amb els que s'ha aplicat el mètode de Friedman.

Finalment cal mencionar que, pel que fa als valors de l'energia d'activació quan el grau de cristal·lització és inferior a 0'05 o superior a 0'95, no són gaire fiables ja que depenen molt dels límits seleccionats.

7.1.3 Anàlisi de la predicció isoterma i diagrama TTT

Mitjançant el programa de la UAT s'ha portat a terme la predicció isoterma per a les temperatures de 100, 120, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230 i 240 °C. Per a cada una de les prediccions es guarda l'instant de temps corresponent als graus de cristal·lització de 0'01, 0'25, 0'5, 0'75 i 0'99. La representació d'aquests punts condueix a les corbes del diagrama TTT, que es poden veure a la Figura 34.

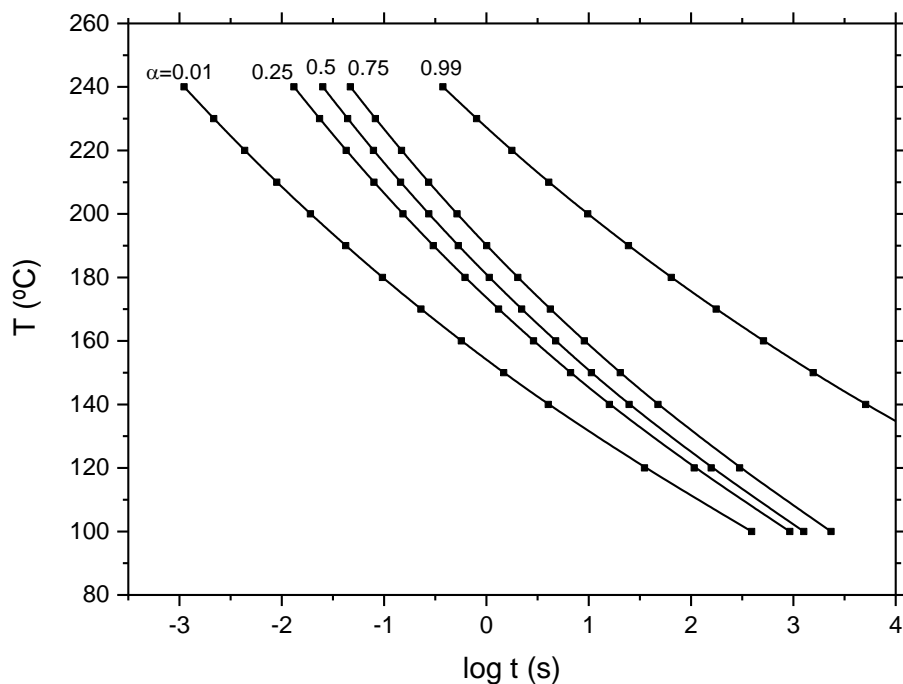


Figura 34. Diagrama TTT de l'escalfament

Aquests punts són els que corresponen a la part inferior al nas de les corbes del diagrama TTT.

7.1.4 Anàlisi de la predicció no isoterma i comparacions amb els resultats experimentals

Mitjançant la predicció no isoterma del programa de la UAT es porta a terme la predicció del comportament de la fracció cristal·lina a diferents velocitats d'escalfament. Les velocitats seleccionades prenen els valors de 0'1, 0'25, 0'5, 1, 2'5, 5, 10, 20, 40 i 100 K/min.

A la Figura 35 es poden veure les corbes del diagrama THRT, que permeten saber el temps que es tarda en obtenir una certa fracció cristal·lina per una velocitat d'escalfament determinada.

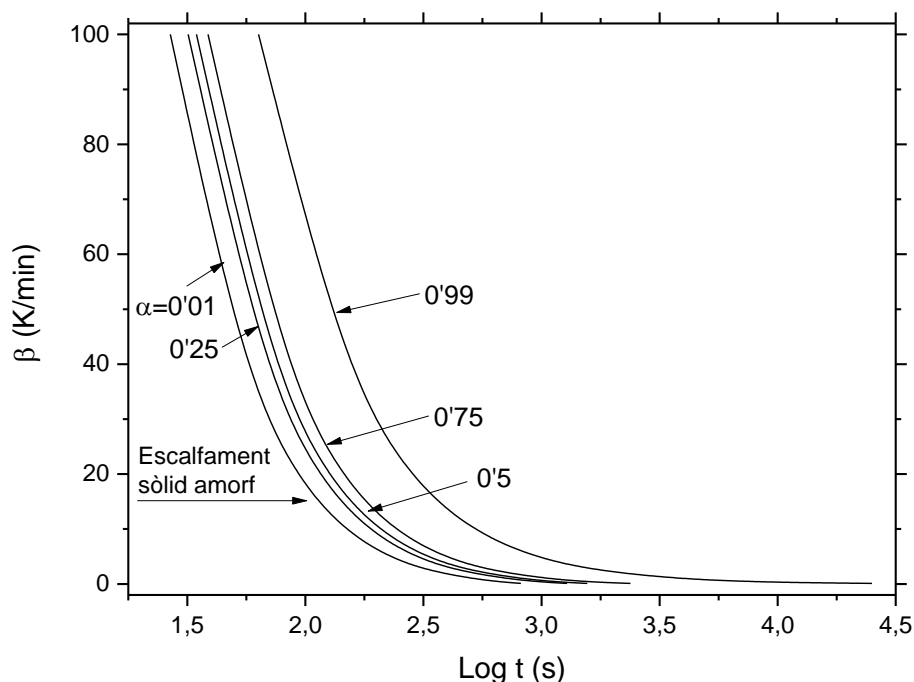


Figura 35. Diagrama THRT del politereftalat d'etilè

Cal tenir en compte que aquestes corbes han estat obtingudes considerant que es parteix de sòlid en estat amorf a una temperatura de 100 °C. La línia corresponent a la fracció cristal·lina de 0'01 ens indica, aproximadament, en quin moment comença la cristal·lització i la de 0'99 en quin moment s'ha transformat tot el politereftalat d'etilè. Es pot apreciar que la cristal·lització no comença a l'instant zero, la qual cosa és deguda al fet que aquesta no s'inicia als 100 °C dels quals es parteix sinó que comença a una temperatura més alta a la qual no s'hi arriba fins passat un temps. És a dir, cal escalfar el sòlid en estat amorf des de 100°C fins a la temperatura en que cristal·litza. Aquest temps no sempre és el mateix ja que depèn de la velocitat d'escalfament, per aquest motiu quan s'escalfa a menor velocitat cal esperar més temps abans de que comenci el canvi de fase.

Com ja s'ha esmentat anteriorment aquesta predicció es basa en un ajust de les dades experimentals proporcionades al programa. Per comprovar que les prediccions són correctes s'ha decidit representar a la Figura 36 la velocitat i el grau de cristal·lització de l'experiment de $\beta=5$ K/min amb la predicció a aquesta mateixa velocitat.

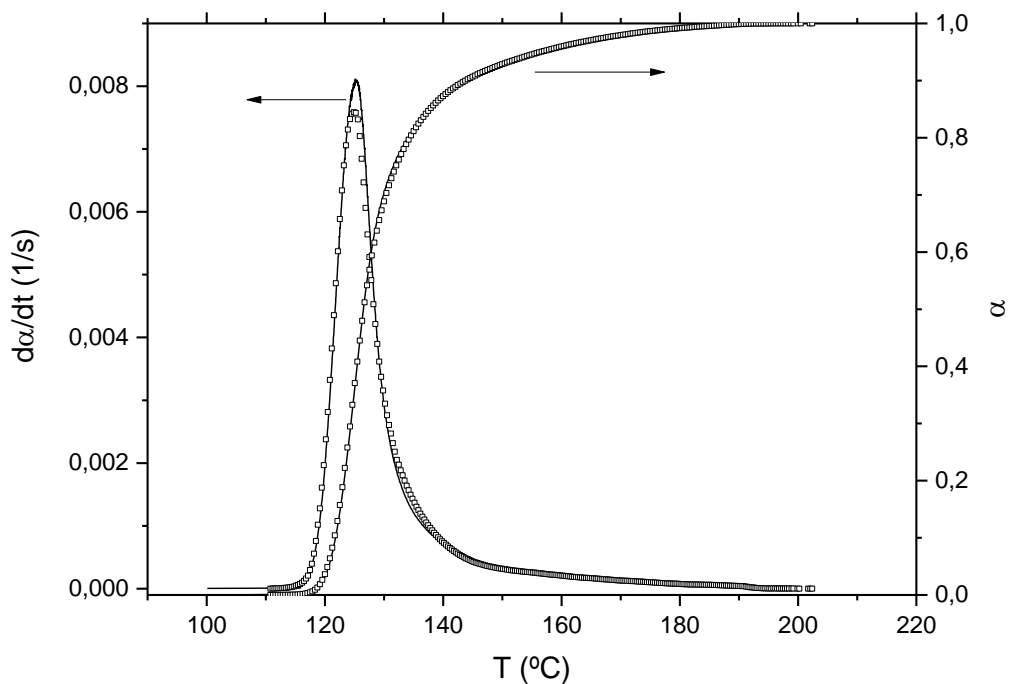


Figura 36. Comparació predicció (línia contínua) – experiment (línia de punts) ($\beta=5$ K/min)

Les corbes del gràfic de la línia negra corresponen a la velocitat i grau de cristal·lització de la predicció no isoterma mentre que les formades pels quadrats corresponen als resultats experimentals. Es pot apreciar que, sobretot en el grau de cristal·lització, les corbes es solapen. En el cas de la velocitat de cristal·lització la semblança entre els dos senyals també es molt gran exceptuant la part superior del pic on s'hi aprecia petites diferències. Vist això, es pot concloure que els resultats de les prediccions són molt precisos

7.2 Estudi de la cinètica de cristal·lització durant el refredament

7.2.1 Aplicació del mètode isoconvencional

En aquesta apartat s'estudia l'aplicació del mètode de Friedman adaptat al refredament per a les corbes dels experiments que es poden veure a la Figura 20. Tal com s'ha fet pel mètode de Friedman durant l'escalfament de les mostres, per poder aplicar el mètode adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen cal fixar, primer de tot, els valors de α pels quals en volem trobar el valor del paràmetre cinètic K_g . Els valors de α que han estat seleccionats són 0,3, 0,5 i 0,7.

Per a cada valor de α i per a cada experiment portat a terme a diferents velocitats β , cal extreure'n les dades de la temperatura T i la velocitat de cristal·lització $\frac{d\alpha}{dt}$ per determinar els punts del gràfic definit per l'Equació 15.

A la Taula 7 es mostren els valors seleccionats.

α	β	T	$\frac{d\alpha}{dt}$
	K/min	K	1/s
0,3	-1,25	271,75	0,002121
	-2,5	270,5	0,003442
	-5	268	0,007344
	-10	263	0,01331
	-20	253	0,02255
0,5	-1,25	271,75	0,002538
	-2,5	270,5	0,003792
	-5	268	0,008413
	-10	263	0,01466
	-20	253	0,02548
0,7	-1,25	271,75	0,002176
	-2,5	270,5	0,002591
	-5	268	0,006126
	-10	263	0,01033
	-20	253	0,02022

Taula 7. Valors experimentals requerits per l'estudi del paràmetre cinètic K_g

La resta de paràmetres necessaris per a la determinació dels punts de la gràfica estan definits a la Taula 8.

Paràmetre	Unitats	Valor
T_{∞}	$^{\circ}K$	311,85
T_f	$^{\circ}K$	553
U^*	$\frac{J}{mol}$	6300
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	8,3145

Taula 8. Paràmetres constants per l'estudi de K_g [10]

L'obtenció dels valors del paràmetre K_g quan el grau de cristal·lització de la mostra és de 0'3, 0'5 i 0'7, tal com s'ha explicat a l'apartat 6.2.1, es porta a terme mitjançant el gràfic de la Figura 37.

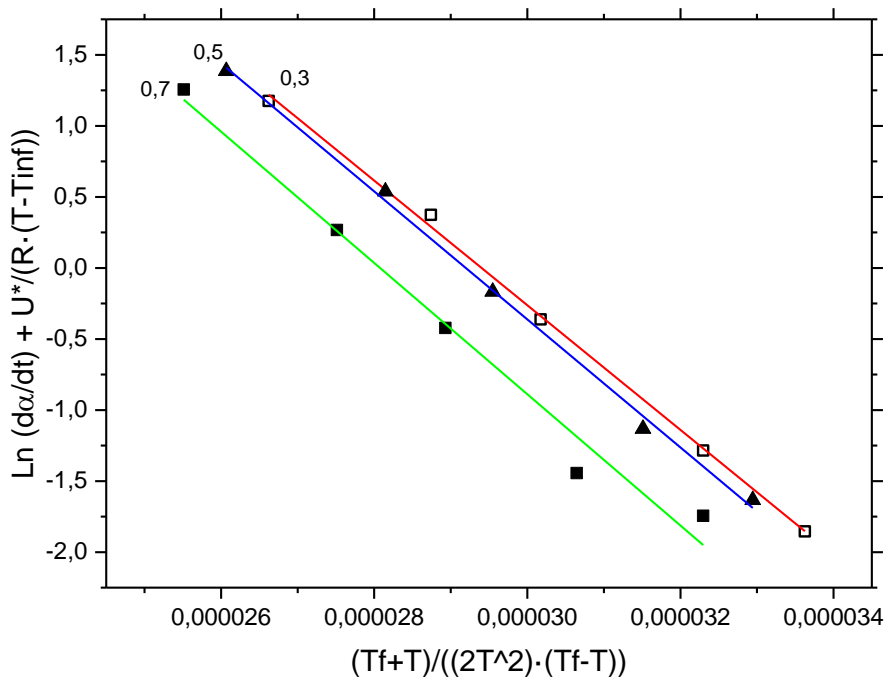


Figura 37. Aplicació del mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen

Els valors del pendent de les rectes de regressió i, per tant, els del paràmetre cinètic K_g , per als valors de α de 0'3, 0'5 i 0'7 prenen els valors que es mostren a la Taula 9.

α	$ K_g $
	K^2
0'3	438.688'89
0'5	450.521'24
0'7	462.017'76

Taula 9. Valors de K_g calculats

També s'ha portat a terme el mètode de Friedman adaptat a al cinètica de Hoffman-Lauritzen amb el programa de la UAT. En aquest cas el software repeteix el càlcul per determinar l'energia d'activació per a mil valors de α entre 0 i 1. A la Figura 38 es poden veure els resultats obtinguts.

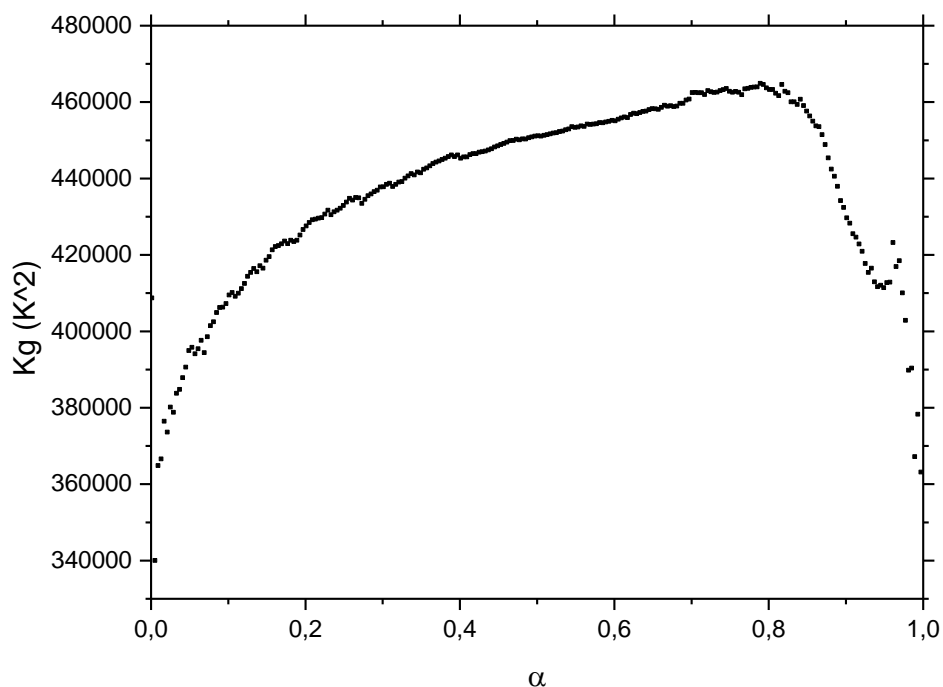


Figura 38. Valor de K_g segons α calculat amb el programa de la UAT

Com es pot veure el valor del paràmetre K_g està entre $4 \cdot 10^5$ i $4,7 \cdot 10^5$. Els valors del paràmetre per a valors de α menors a 0,1 i superiors a 0,9 no són gaire fiables ja que són molt propers als límits dels pics i mostren valors r de la recta de regressió menors a 0,9 mentre que la resta són de 0,99. Es pot apreciar que, a diferència dels resultats durant l'escalfament, els valors del paràmetre K_g obtinguts mitjançant l'aplicació manual del mètode i el programa de la UAT durant el refredament són molt semblants.

7.2.2 Anàlisi de la predicció isoterma i diagrama TTT

Mitjançant el programa de la UAT es pot portar a terme la predicció isoterma pels pics de refredament, que permet predir el comportament de l'estructura del politereftalat d'etilè durant un tractament isotèrmic. La predicció es porta a terme a les temperatures de 100, 125, 150, 175, 200 i 225 °C. S'han obtingut els valors del temps corresponent als graus de cristal·lització de 0,01, 0,25, 0,5, 0,75 i 0,99 per a cada una de les prediccions. A la Figura 39 es poden veure els punts amb els quals es defineix els diagrama TTT del PET mitjançant la unió entre ells amb B-Splines.

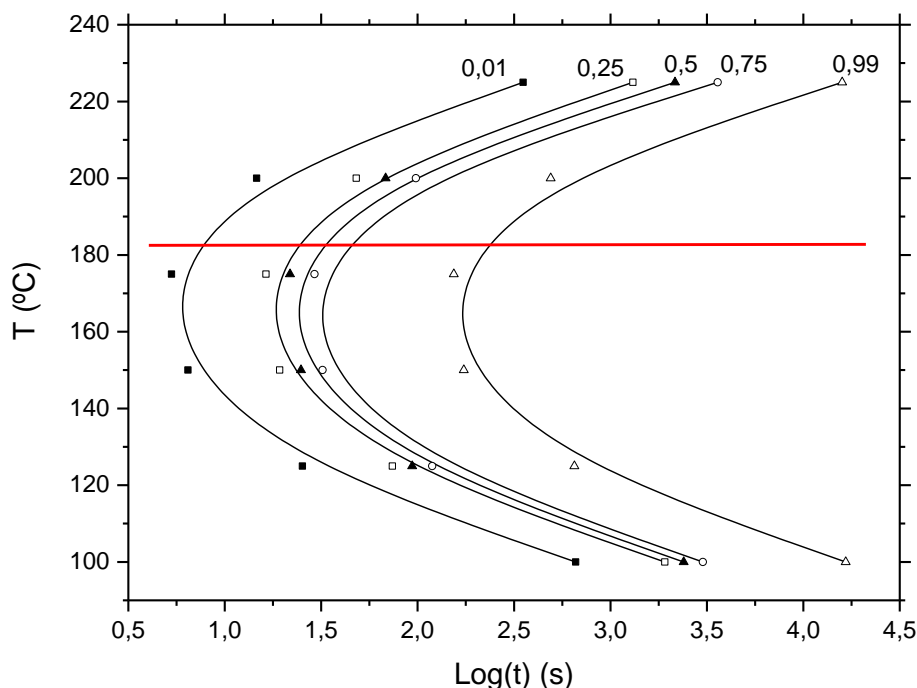


Figura 39. Diagrama TTT del refredament

Tal com s'ha explicat a l'apartat 6.2.2 aquesta predicció tan sols és útil per als punts als que s'hi pot arribar mitjançant una velocitat de refredament negativa, és a dir, els que estan situats per sobre del nas de les corbes del diagrama (per sobre de la línia vermella al gràfic).

7.2.3 Anàlisi de la predicció no isoterma i comparacions amb els resultats experimentals

La predicció no isoterma pels experiments de la cristal·lització durant el refredament del polímer han permès definir les corbes del diagrama THRT que es poden veure a la Figura 40.

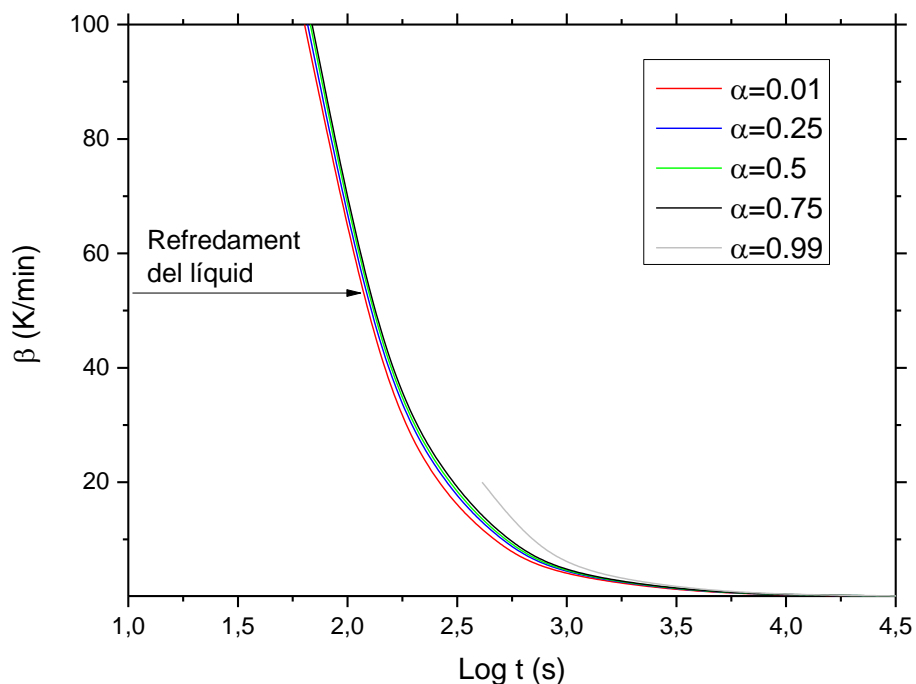


Figura 40. Diagrama THRT del refredament

Cal tenir en compte que la predicció s'ha portat a terme suposant que es disposa de politereftalat d'etilè en estat líquid a 280°C. Per tant, igual que en el diagrama THRT de la cristal·lització durant l'escalfament, cal tenir en compte que el temps que es tarda a iniciar la cristal·lització (quan $\alpha=0,01$) correspon a l'estona que es tarda, en aquest cas, en refredar el líquid des de 280°C fins a la temperatura en que s'inicia la cristal·lització.

A més a més s'ha fet la comparació de l'experiment a $\beta=-5$ K/min amb la predicció a la mateixa velocitat de refredament tal com es pot veure a la Figura 41.

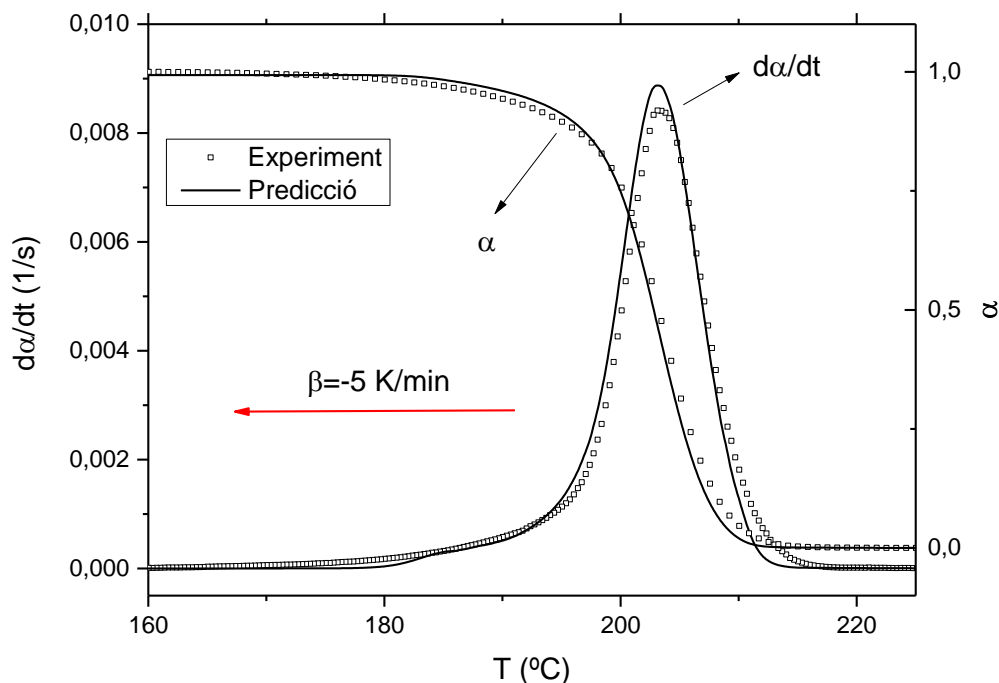


Figura 41. Comparació predicció – experiment ($\beta=-5$ K/min)

Podem veure que la predicció s'ajusta de manera molt exacta al resultat experimental tan per la velocitat de cristal·lització com pel grau de cristal·lització.

Finalment, s'ha fet interessant fer la comparació entre les corbes de la predicció i els resultats experimentals per a $\beta=-2,5$ K/min, ja que, tal com s'ha mostrat a la Figura 16 el pic d'aquest experiment mostra una amplada a mitja alçada lleugerament més ample del valor que li correspon. Aquesta comparació es mostra a la Figura 42.

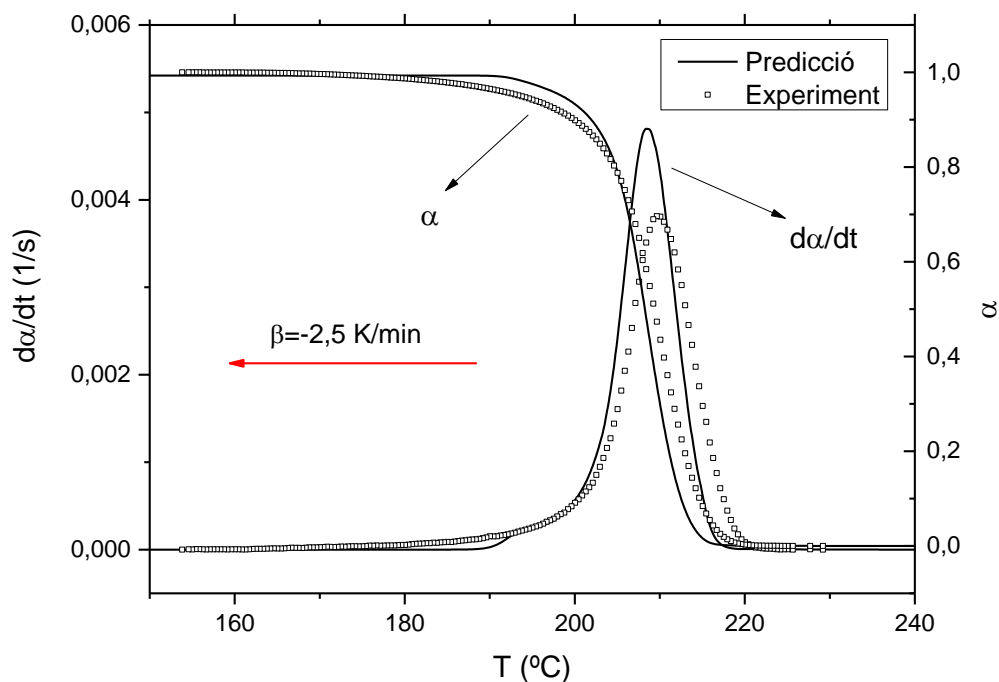


Figura 42. Comparació predicció – experiment ($\beta=-2,5$ K/min)

Com es pot veure al gràfic i a diferència de la comparació entre la predicció i els resultats experimentals de $\beta=-5$ K/min, en aquest cas sí que apareixen diferències significatives. Aquest fet pot significar que l'experiment portat a terme refredant a $\beta=-2,5$ K/min no sigui prou fiable i, tal com s'ha mencionat a l'apartat 5.1.3, no hi hagi hagut un bon contacte tèrmic entre la mostra i el gresol.

7.3 Representació del diagrama TTT

Al juntar els punts vàlids de la predicció isoterma del refredament amb els de l'escalfament es pot definir la totalitat del diagrama TTT del politereftalat d'etilè. A la Figura 43 es pot veure la superposició de les corbes del diagrama que ja han estat mostrades anteriorment. Les corbes descrites amb línia discontinua corresponen a la cristal·lització durant l'escalfament i les contínues al refredament.

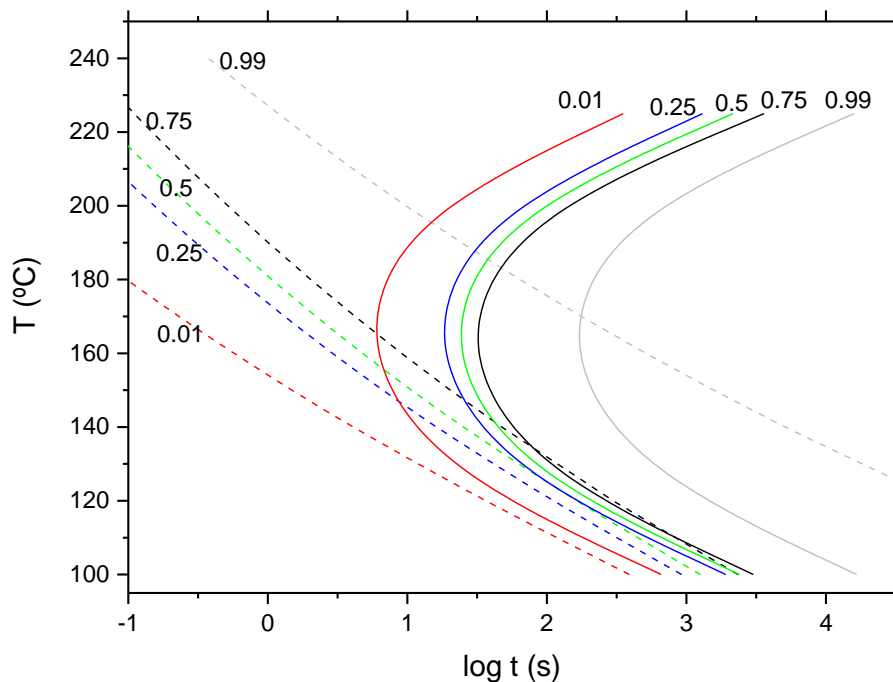


Figura 43. Superposició de les dues prediccions del diagrama TTT

Com es pot veure al gràfic, la predicció de les corbes del diagrama TTT del refredament a la zona inferior del diagrama, que en un principi no es podien donar per bones, s'ajusten molt a les de l'escalfament. Exceptuant la corba de $\alpha=0.99$ en la que les dues prediccions divergeixen, la resta són paral·leles entre elles a molt poca distància i, com en el cas de les corbes corresponents a $\alpha=0.75$, es superposen.

Aquest fet indica que el mètode utilitzat per determinar la predicció isoterma durant el refredament s'ajusta molt a un mètode que podria arribar a definir el diagrama TTT al complet.

8 Resum del pressupost

El pressupost del present estudi sobre la crist·lització del politereftalat d'etilè, tenint en compte els costos de la mà d'obra i ús de les instal·lacions, és de 8.946'91 € amb IVA inclòs.

9 Conclusions

- S'ha aconseguit determinar totes les condicions experimentals per assegurar que els experiments definitius han estat portats a terme de manera adequada. Aquestes condicions inclouen la determinació del mètode a seguir, la consecució d'un bon contacte, l'evitament de la degradació, i les condicions del tremp entre d'altres.
- S'ha determinat el valor de l'energia d'activació fent ús de diferents mètodes. El més fiable ha resultat ser el mètode de Friedman per l'escalfament i l'adaptació d'aquest a la cinètica de Hoffman-Lauritzen pel refredament.
- S'ha confirmat que l'energia d'activació varia segons el grau de cristal·lització del politereftalat d'etilè. El valor d'aquest paràmetre varia de 120 a 160 kJ/mol·K a mesura que la fracció cristal·lina augmenta segons el mètode de Friedman.
- Pel que fa a la cristal·lització durant el refredament, el valor del paràmetre K_g també mostra una dependència amb el grau de cristal·lització i pot variar des de 400.000 a 460.000 K^2 a mesura que augmenta la fracció cristal·lina segons el mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen.
- Les prediccions isoterma i no isoterma han permès definir les corbes dels diagrames TTT i THRT del politereftalat d'etilè.
- S'ha verificat que les prediccions realitzades són altament precises mitjançant la comparació d'aquestes amb els resultats experimentals.
- Les prediccions isoterma durant l'escalfament i el refredament del politereftalat d'etilè permeten definir parts diferents del diagrama TTT. No obstant, la predicció durant el refredament ha permès definir-ne la seva totalitat de manera força precisa.

10 Bibliografia

Llibres

- [1] PROGELHOF, R.C., THRONE, J.L. Polymer Engineering principles: properties, processes, and tests for design. Hanser/Gardner. Munich. 1993.
- [2] RODRIGUEZ, F. Principles of polymer Systems. Taylor & Francis. Washington, D.C. 1996.
- [3] ROURA, P., GÜELL, J.M. Apunts de tecnologia de materials polímers. Servei de publicacions de la universitat de Girona. Girona. 2009.

Adreces electròniques

- [4] GOODFELLOW, todos los materiales para Investigación Científica y Fabricación. (<http://www.goodfellow.com/S/Politereftalato-de-Etileno.html>, consultat el juny de 2015)
- [5] LA WEB DE LOS ADHESIVOS, Polímeros – definición y clasificación (<http://www.losadhesivos.com/definicion-de-polimero.html>, consultat el juny de 2015)
- [6] LOS PLÁSTICOS (<http://boj.pntic.mec.es/~lalbuern/Plasticos.htm>, consultat el juny de 2015)
- [7] SCIENTIFIC RESEARCH, Open access (http://file.scirp.org/Html/8-5500108_43349.htm, consultat el juny de 2015)
- [8] SERVEIS TÈCNICS DE RECERCA DE LA UDG, Unitat d'Anàlisi Tèrmica (<http://www.udg.edu/serveis/STRUAT/Presentaci%C3%B3/tabid/13395/language/ca-ES/Default.aspx>, consultat el juny de 2015)

Articles

- [9] FARJAS, J., ROURA, P. Isoconversional analysis of solid state transformations. J Therm Anal Calorim. Vol. 105. p. 157-766. 2011.
- [10] VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZOULI, N. Isoconvensional Approach to Evaluating the Hoffman-Lauritzen Parameters (U^* and K_g) from the overall Rates of Nonisothermal Crystallization. Macromolecular Rapid Communications. Vol. 25. p. 733-738. 2004.

A Annexos

A.1 Exemples de termogrames

Al llarg de la present memòria s'han mostrat nombrosos gràfics en els que es poden apreciar els pics de cristal·lització dels termogrames. En cap moment s'ha mostrat un experiment complet. A la Figura 44 es mostra la totalitat d'un experiment per estudiar la cristal·lització durant el refredament, en el qual s'hi indiquen els pics i la isoterma.

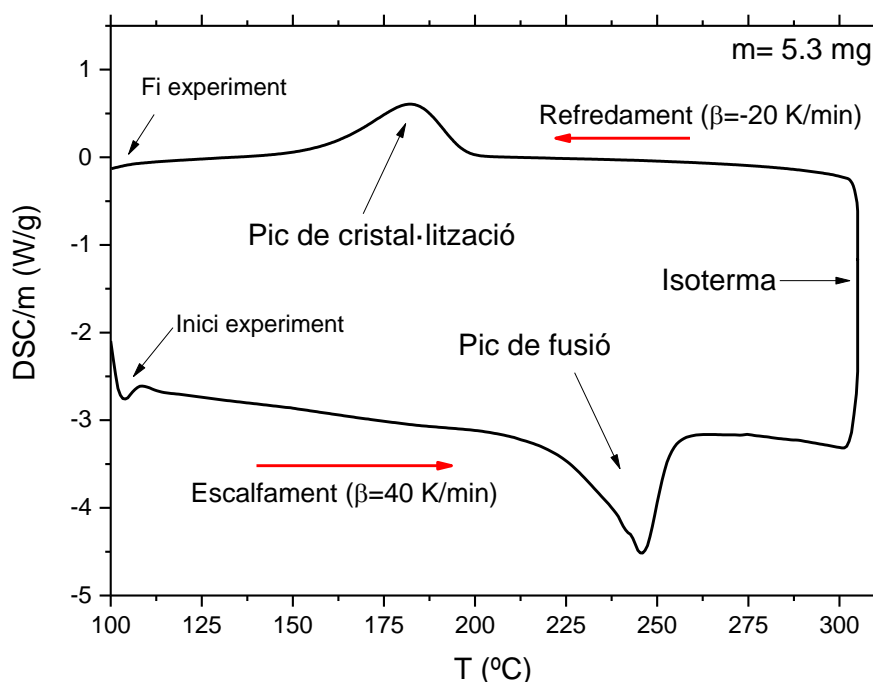


Figura 44. Exemple d'un termograma complet d'un experiment per la cristal·lització durant el refredament.

A la Figura 45 es mostra la totalitat d'un termograma per l'estudi de la cristal·lització durant l'escalfament. Cal tenir en compte per obtenir el termograma que es mostra ha fet falta dur un altre experiment previ per fondre el politereftalat d'etilè i aplicar-li un tremp.

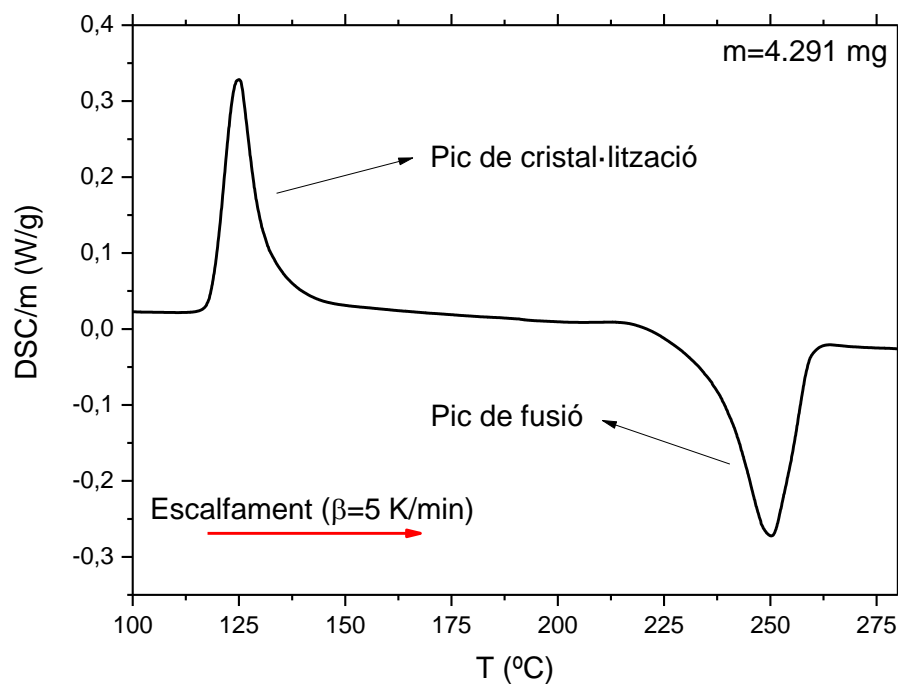


Figura 45. Exemple d'un termograma complet d'un experiment per la cristal·lització durant l'escalfament.

A.2 Dependència de la temperatura del pic amb la β

Un altre resultat obtingut ha estat que en tots els experiments, tal com es pot veure a les Figures 20 i 21, hi ha una evolució de la temperatura del màxim del pic pel que fa a la velocitat de refredament o escalfament. A la Figura 46 es mostra aquesta dependència.

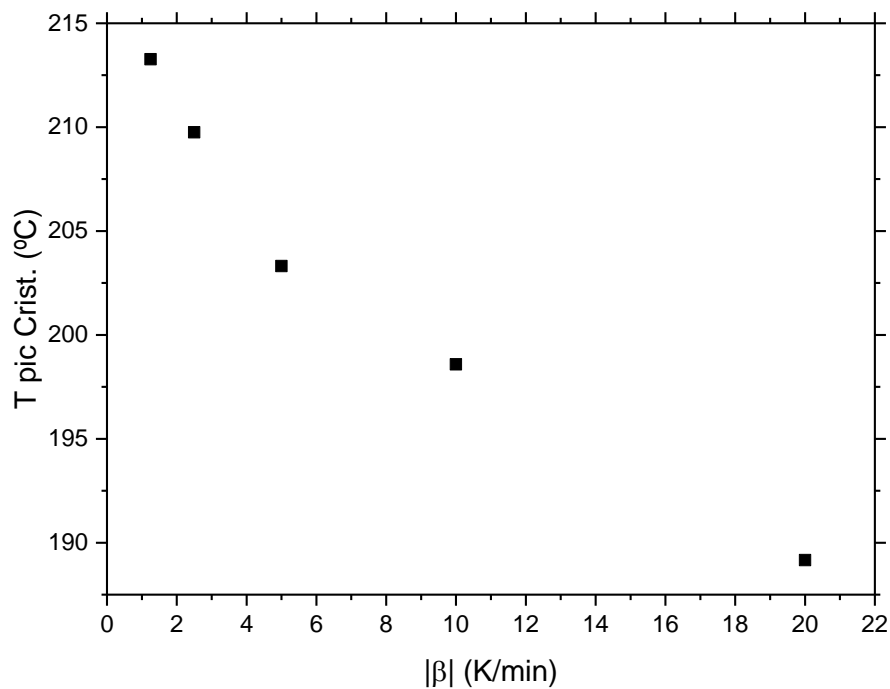


Figura 46. Dependència de la Temperatura del pic amb la velocitat de refredament del pics de la Figura 20.

Es pot apreciar a la figura que l'evolució és molt clara i es pot afirmar que existeix aquesta dependència. Cal dir que la teoria del mètode de Kissinger té en compte aquesta dependència per portar a terme el càlcul de l'energia d'activació.

B Pressupost

El present estudi consta de les despeses de realització que es mostren en aquest apartat.

Els costos unitaris de la mà d'obra i ús de instal·lacions es poden veure a la Taula 10.

Concepte	Cost unitari
Mà d'obra	20 €/h
Calorimetria de curta durada	20'79 €/u
Calorimetria de llarga durada	31'19 €/u

Taula 10. Cost unitari de mà d'obra i ús d'instal·lacions

El cost de la mà d'obra correspon a les hores realitzades necessàries per al desenvolupament de l'estudi. Per la fase experimental de l'estudi han estat necessàries 100 hores, per l'anàlisi de dades han estat necessàries 80 hores i per la redacció de la memòria 90 més. La suma total correspon a una durada de 270 hores, la qual cosa suposa un cost de 5400 €.

Pel que fa als costos de les calorimetries s'hi inclou la despesa de material com ara l'ús del nitrogen i dels gresols. Les calorímetres llarga durada són aquelles amb un temps major a la hora. S'han portat a terme 43 calorimetries de curta durada i 8 de llarga durada la qual cosa suposa un cost de 893'97 € i 249'52 respectivament.

Finalment, s'ha afegit un 13% del subtotal en concepte de gestos generals.

A la següent pàgina es mostra el cost total de l'estudi.

Concepte	Cost (€)
Mà d'obra	5.400
Calorimetries de curta durada	893'97
Calorimetries de llarga durada	249'52
Subtotal	6543'49 €
+13% Gastos generals	7394'14 €
21% IVA	1552'77 €
TOTAL	8946'91 €

El cost total és de vuit mil nou-cents quaranta-sis euros amb noranta-un cèntims.

Nom i Cognoms:

DNI:

Data:

Signatura: