

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Títol: Predicció del procés de cristal·lització dels polímers a partir d'experiments de calorimetria diferencial.

Document: Memòria i Annexos

Alumne: Marc Sendra Masó

Tutors: Pere Roura i Jordi Farjas

Departament: Física

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

Convocatòria: Febrer 2018

Índex

1	Introducció	3
1.1	Antecedents	3
1.2	Objecte	3
1.3	Abast i especificacions	4
1.4	Els polímers: politereftalat d'etilè (PET) i poliamida	5
1.4.1	Què és un polímer?	5
1.4.2	Clasificació dels polímers	5
1.4.3	Propietats del PET	8
1.4.4	Propietats de la poliamida 6	9
1.4.5	Cristal·lització dels termoplàstics: Teoria de cristal·lització, efecte sobre les propietats i diagrama TTT	10
1.4.6	Diagrama TTT	12
1.4.7	Importància de l'estudi dels polímers termoplàstics	13
1.5	Limitacions del projecte de Martí Cros	14
2	Els experiments de calorimetria diferencial (DSC)	15
2.1	Principi de funcionament d'un DSC	15
2.2	Equip de calorimetria diferencial (DSC)	17
2.3	Experiments de cristal·lització durant el refredament	19
2.3.1	Descripció de la història tèrmica i metodologia dels experiments en el refredament	20
2.3.2	Factors a tenir en compte per al disseny d'un bon experiment de cristal·lització	22
2.4	Experiments de cristal·lització durant l'escalfament	25
2.4.1	Descripció de la història tèrmica i metodologia dels experiments en l'escalfament	26
2.4.2	Factors a tenir en compte per al disseny d'un bon experiment de cristal·lització	27
3	Mètode d'anàlisi teòrica	33
3.1	Mòdel teòric. Mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen	33
3.2	Mètode d'ajust emprat per l'obtenció dels paràmetres cinètics	34
3.3	Prediccions de la cristal·lització	37
3.3.1	Predicció de la cristal·lització durant el refredament.	38
3.3.2	Predicció de la cristal·lització durant una isoterma. Diagrama TTT	39
4	Resultats del PET	41
4.1	Experiments amb la mostra B1	41

4.1.1	Preparació de la mostra _____	41
4.1.2	Realització dels experiments de cristal·lització durant el refredament _____	42
4.1.3	Realització dels experiments d'escalfament _____	46
4.1.4	Implementació de millores _____	48
4.2	Experiments amb la mostra B2 _____	50
4.2.1	Preparació i estabilització de la mostra _____	50
4.2.2	Realització dels experiments de refredament _____	51
4.2.3	Realització dels experiments de cristal·lització durant l'escalfament _____	56
4.2.4	Ajust dels paràmetres cinètics _____	59
4.3	Preforma PET _____	61
4.3.1	Preparació de la mostra _____	61
4.3.2	Realització dels experiments de cristal·lització durant el refredament _____	68
4.3.3	Realització dels experiments de cristal·lització durant l'escalfament _____	68
4.3.4	Ajust de la cinètica de cristal·lització _____	73
4.4	Experiments amb la mostra A _____	74
4.4.1	Resum dels resultats obtinguts per en Martí _____	75
4.4.2	Nous experiments de cristal·lització durant el refredament _____	81
4.4.3	Nous experiments de cristal·lització durant l'escalfament _____	83
4.4.4	Predicció de la cristal·lització durant el refredament _____	87
4.4.5	Predicció de la cristal·lització durant una isoterma i diagrama TTT _____	89
5	Resultats amb la poliamida (PA6) _____	94
5.1	Preparació i estabilització de la mostra _____	94
5.2	Prediccions de refredament amb la poliamida _____	99
5.3	Prediccions durant una isoterma amb la poliamida i corba TTT _____	102
6	Resum del pressupost _____	108
7	Conclusions _____	109
8	Bibliografia _____	110

1 Introducció

1.1 Antecedents

Dins l'ampli camp que abasteix tot el món de la ciència dels materials existeix una part dedicada a la investigació dels polímers, i més concretament la cristal·lització. Aquest és un camp bastant inexplorat en el qual hi ha molt per investigar.

Aquest àmbit és, per tant, un bon objecte d'estudi ja que depenen de l'estructura que aquests presentin (estat cristal·lí o amorf) es poden obtenir unes propietats mecàniques, òptiques, etc... molt diferents entre sí.

Se sap que variant les velocitat d'escalfament i refredament es canvia per complert l'estructura del polímer.

El present projecte pretèn millorar les limitacions existents en el projecte realitzat per en Martí Cros: "Estudi de la cinètica de cristal·lització dels polímers durant l'escalfament i refredament del líquid". Les limitacions eren bàsicament les següents:

1) Replantejament de la metodologia DSC utilitzada (temperatura màxima, temps d'isoterma...) per tal d'obtenir millors paràmetres d'estudi i optimitzar les prediccions realitzades.

2) El mètode emprat per a determinar els paràmetres cinètics donava més pes als experiments de refredament, és a dir, es tenia més en compte els experiments realitzats durant el refredament a l'hora de dissenyar el càlcul i per tant, els resultats poden arribar a no ser tan precisos i induir a errors.

3) No es va realitzar cap verificació independent de la predicció cinètica, és a dir, es va validar el mètode amb els propis experiments realitzats per a dur a terme les prediccions.

1.2 Objecte

Aquest projecte prèten estudiar la cristal·lització de dos polímers mitjançant la tècnica del DSC (Differential Scanning Calorimetry), i utilitzant el programa dissenyat pel professor Jordi Farjas fer les prediccions pertinents a partir dels experiments.

Es durà a terme realitzant experiments de refredament i escalfament a diferents velocitats, que ens permetran obtenir valors de calors de cristal·lització, pics de cristal·lització, calors de fusió, els quals seran emprats per a obtenir resultats en l'estudi de la cristal·lització.

Totes les dades/paràmetres esmentades anteriorment s'obtindran de les gràfiques que ens proporciona l'equip DSC, en concret l'utilitzat és el Q2000.

1.3 Abast i especificacions

La finalitat del projecte realitzat es pot enquadrar en els tres punts següents:

- 1) Estudi dels paràmetres cinètics i predicció de la corba TTT de manera més precisa mitjançant un software creat per el professor Jordi Farjas.
- 2) Realització de nous experiments per tal de validar les prediccions realitzades amb el software, i així demostrar que aquestes s'adequen al comportament que desenvolupa la mostra durant l'experiment.
- 3) Realització del mateix estudi amb un nou polímer (poliamida), per tal de contrastar i constatar que el mètode és útil i apte també amb altres polímers, i així obtenir un estudi més sòlid i complet.

1.4 Els polímers: politereftalat d'etilè (PET) i poliamida

Els protagonistes principals d'aquest projecte són, sense cap mena de dubte, els polímers, i més concretament, el politereftalat d'etilè i la poliamida, motiu pel qual hem de conèixer una mica sobre aquests dos polímers abans d'endinsar-nos en matèria pròpia del projecte.

En aquest apartat donarem unes nocions bàsiques sobre els polímers, diferents famílies existents i estructures internes que presenten, centrant-nos en els termoplàstics en especial ja que es la naturalesa de la qual provenen el PET i la poliamida.

1.4.1 Què és un polímer?

El polímer és un compost químic format per milions de mol·lècules (macromol·lècula) que esdevenen de la unió de llargues cadenes constituïdes per unes unitats bàsiques anomenades monòmers. Per tant, de la unió de milions de monòmers s'obté el polímer.

La llista de polímers que existeixen és inmensa, i va en augment a diari, fins el punt d'arribar a sintetitzar polímers amb l'objectiu d'obtenir unes propietats específiques per a poder desenvolupar unes determinades tasques.

1.4.2 Clasificació dels polímers

Existeixen varies maneres de classificar els polímers, ja sigui segons la quantitat de monòmers diferents presents en l'estructura, segons la forma de la cadena polimèrica, etc... Nosaltres els classifiquem d'acord al comportament que aquests tinguin o presentin envers la calor.

Segons el comportament amb la calor tenim doncs, tres tipus de polímers, les característiques dels quals varien entre sí.

- 1) Termoestables o resines
- 2) Termoplàstics
- 3) Elastòmers o gomes

Termoestables: L'estructura interna d'aquests polímers està constituïda per cadenes de mol·lècules en forma reticulada unides per enllaços covalents que no permeten el lliscament

relatiu d'aquestes al aplicar-hi calor, i per tant, en comptes de fluir es descomposen químicament.

Per tant doncs, s'entén que aquests polímers no fonen, i amb l'aplicació prolongada de calor (augment de temperatura) es degraden. Això ens fa entendre llavors, que un cop s'ha conformat el termoestable mitjançant un procés químic amb una forma determinada i s'arriba al punt de gel (moment en que el polímer deixa de fluir), ja no hi ha marxa enrere, i per tant, no podrà modificar-se la seva forma. Per ser més entenedors, els termoestables només es poden conformar una vegada, aplicar calor un cop conformats els degradarà.

Cal mencionar també, que gràcies a aquesta estructura presenta altres propietats que són d'interès, com alta resistència mecànica, elevada tenacitat i resistència a altes temperatures.

Termoplàstics: Aquest grup està format per cadenes de mol·lècules unides mitjançant forces intermol·lèculars o de Van der Waals amb enllaços covalents formant estructures lineals o ramificades.

Depenent de l'estat en que es trobi el polímer presentarà una estructura en forma enredada (estructura amorfa), o pel contrari (estructura cristal·lina) presentarà una forma amb estructures ordenades i compactes (forma lamelar o micel·lar). Les propietats doncs, també dependran del grau de cristallinitat que el material presenti, essent més resistent, tenaç i en general amb bones propietats mecàniques com més cristal·lí es presenti l'estructura, i més elàstic i flexible com més amorf.

Els termoplàstics depenen de la seva temperatura, a la vegada que les seves propietats. A partir de la temperatura de transició vítria (t_g) el compost comença a perdre rigidesa i es torna cada vegada més elàstic i gomós, fins a la temperatura de fusió en la qual el termoplàstic adquireix propietats d'un fluïd i es torna líquid. El fet de poder escalfar-los i refredar-los és una de les grans avantatges dels termoplàstics en front de les altres famílies o grups, ja que en fa possible el reciclatge, evitant haver de gastar més recursos per produir-ne de nous.

Elastòmers: Aquest tipus de polímers estan formats per cadenes unides per enllaços químic, i que presenten una forma lleugerament reticulada. Aquests enllaços químic són molt forts de separar, i a pesar de no disposar de gran resistència mecànica, quan són

estirats presenten una alta elasticitat que els permeten allargar-se considerablement abans de trencar (fenomen causat per l'elongació de les cadenes durant l'esforç).

Havent estudiat una mica les propietats de cadascun dels polímers, veiem que el nostre politereftalat d'ètil i la poliamida 6 són clarament termoplàstics amb totes les característiques anteriorment esmentades. A continuació posarem un esquema amb exemples de cada família de polímers i una aplicació pràctica.

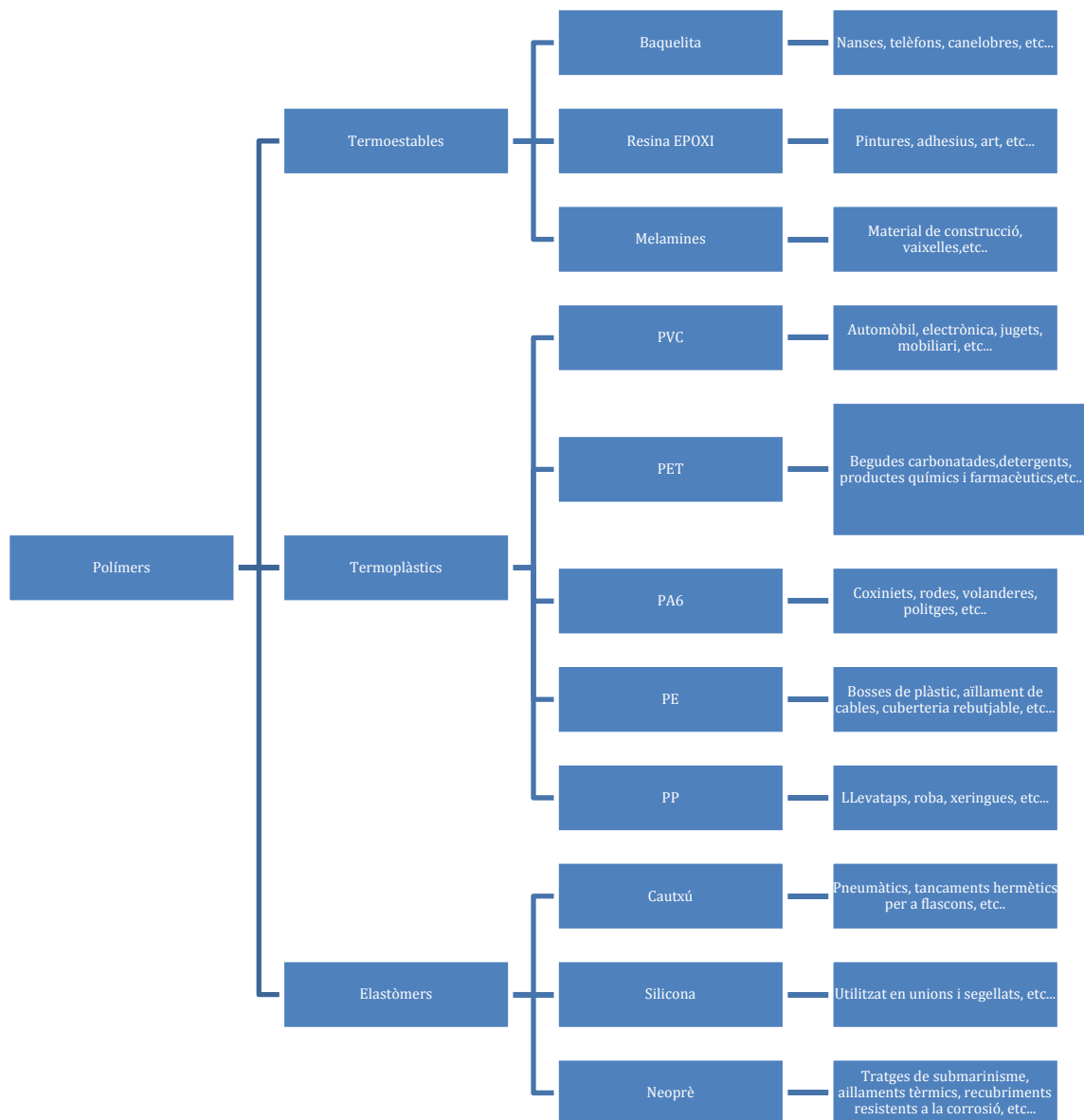


Figura 1: Classificació dels polímers, famílies i exemple de cadascun d'ells.

1.4.3 Propietats del PET

A **Error! Reference source not found.** s'adjunten algunes de les propietats del politereftalat d'etilè.

Propietat	Mètode d'assaig (DIN)	Valor	Unitats
Propietats físiques			
Densitat	53479	1,15	g/cm ³
Propietats mecàniques			
Allargament unitari	53455	70-220	%
Esforç de fluència	53455	60-85	MPa
Mòdul de Young	53457	1800-3200	MPa
Duresa Brinell	53456	70-160	MPa
Resistència a l'impacte	53453	-	KJ/m ²
Propietats tèrmiques			
Temperatura de fusió (Tf)	53736	220	°C
Temperatura transició vítre (Tg)	53736	40	°C
Capacitat calorífica	-	1,7	J/g·K
Conductivitat tèrmica	-	0,23	W/m·K
Propietats elèctriques			
Coefficient dielèctric	53483	3,7-7	adim
Factor de dissipació	53483	0,031-0,3	adim
Resistència dielèctrica	53481	20-50	Ω
Altres propietats			
Absorció d'H ₂ O saturació	53495	9,5	%
Inflamabilitat	UL 94	HB	-

Taula 1: Propietats PET.

1.4.4 Propietats de la poliamida 6

A la Taula 2 s'adjunten les propietats de la poliamida 6.

Propietat	Mètode d'assaig (DIN)	Valor	Unitats
Propietats físiques			
Densitat	53479	1,15	g/cm ³
Propietats mecàniques			
Allargament unitari	53455	70-220	%
Esforç de fluència	53455	60-85	MPa
Mòdul de Young	53457	1800-3200	MPa
Duresa Brinell	53456	70-160	MPa
Resistència a l'impacte	53453	-	KJ/m ²
Propietats tèrmiques			
Temperatura de fusió (Tf)	53736	220	°C
Temperatura transició vítre (Tg)	53736	40	°C
Capacitat calorífica	-	1,7	J/g·K
Conductivitat tèrmica	-	0,23	W/m·K
Propietats elèctriques			
Coeficient dielèctric	53483	3,7-7	adim
Factor de dissipació	53483	0,031-0,3	adim
Resistència dielèctrica	53481	20-50	Ω
Propietats químiques			
Resistència als hidrocarburs	-	Molt bona	-
Aprovat pel contacte amb aliments	-	No	-
Comportament a la combustió	-	Crema amb mitjana dificultat	

Comportament al cremar-se	-	Fon, goteja i es descompon	
Altres propietats			
Absorció d'H₂O saturació	53495	9,5	%
Inflamabilitat	UL 94	HB	-

Taula 2: Propietats poliamida.

1.4.5 Cristal·lització dels termoplàstics: Teoria de cristal·lització, efecte sobre les propietats i diagrama TTT

Els termoplàstics, com ja hem esmentat anteriorment, són els únics polímers els quals poden fondre quan se'ls hi aplica calor, i tornar a solidificar un cop els refredem. Aquesta peculiaritat els confereix un interès especial a la hora d'estudiar-los, ja que gràcies a aquest fet en dependrà la configuració final que presentarà l'estructura interna (estructura amorfa o cristal·lina), i en conseqüència, les propietats finals que ens oferirà aquest.

És per tot això doncs, que anem a explicar el que succeeix internament quan cristal·litz i el perquè d'aquest fet mitjançant la teoria de cristal·lització.

En la cristal·lització d'un termoplàstic esdevenen dos factors que són de vital importància a la hora d'entendre bé aquest fenomen:

Nucleació: En aquesta fase el líquid es troba sobrefredat, i per tant, té energia suficient per a formar els primers nuclis en els quals les cadenes de monòmers s'ajunten i s'ordenen de forma homogènia en el sí del líquid, i de manera heterogènia en el cas del líquid que està en contacte amb el recipient o altres elements. Aquest pas és fonamental per a la cristal·lització, ja que sense l'aparició d'aquests petits nuclis cristal·lins en els quals el polímer pugui solidificar, aquest no podria cristal·litzar.

Creixement: Un cop s'han creat els primers nuclis en el sí del líquid, comença la fase de creixement, en la qual les mol·lècules aniran formant cadenes més llargues i s'ajuntaran al voltant per augmentar el tamany d'aquests, i a la vegada formar-ne de nous per tal d'obtenir la estructura ordenada o cristal·lina.

A la següent figura es pot observar el procés de cristal·lització, des de la formació dels primers nuclis i el creixement d'aquests al llarg del temps, fins a obtenir un polímer cristal·lí.

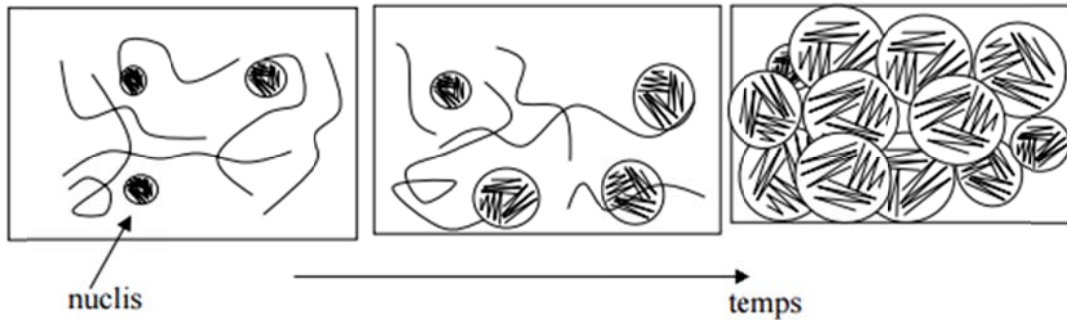


Figura 2: Il·lustració de la formació i creixement dels grans durant la cristal·lització.

Evidentment, en la realitat no és possible obtenir un polímer perfectament ordenat (cristal·lí) a causa de la longitud de les cadenes i la viscositat que presenta el medi en el qual es desenvolupa aquest procés. Tot i aquest fenomen que no podem obviar, existeixen mètodes o maneres per a controlar el procés de cristal·lització per tal d'obtenir un polímer una bona fracció cristal·lina.

Alguns d'aquests mètodes són l'ús d'agents nucleants per tal d'afavorir el procés de cristal·lització, la deformació del material o controlar la velocitat d'escalfament i refredament de la peça. La figura a continuació ens mostra un exemple de com es presenta una estructura amorfa i cristal·lina.

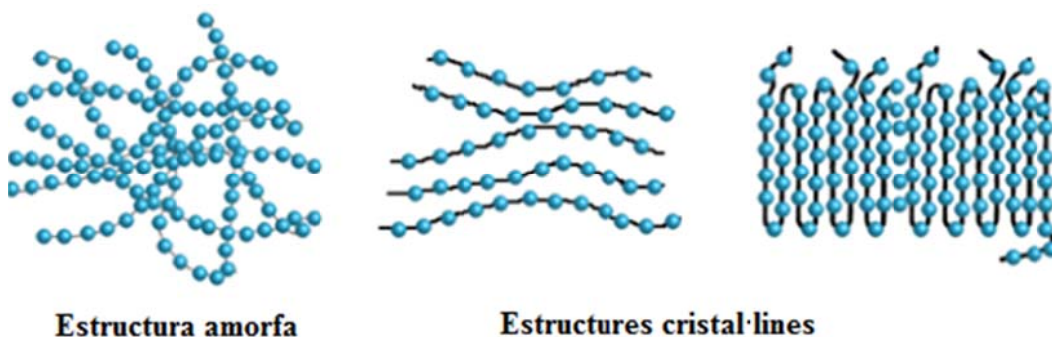


Figura 3: Il·lustració d'una estructura amorfa i cristal·lina.

En aquest projecte hem utilitzat la velocitat d'escalfament i refredament per tal de controlar i obtenir els paràmetres necessaris per tal d'estudiar i predir el fenomen de la cristal·lització.

1.4.6 Diagrama TTT

El diagrama TTT (o diagrama de transformació isotèrmica) és un gràfic que ens indica com evoluciona la fracció cristal·lina quan tenim la mostra sotmesa a una temperatura constant durant un temps determinat. Aquests diagrames corresponen a la descripció d'una història tèrmica ideal, i per tant, poden haver certes divergències amb una mostra experimental. A continuació mostrem un exemple de diagrama TTT d'un polímer.

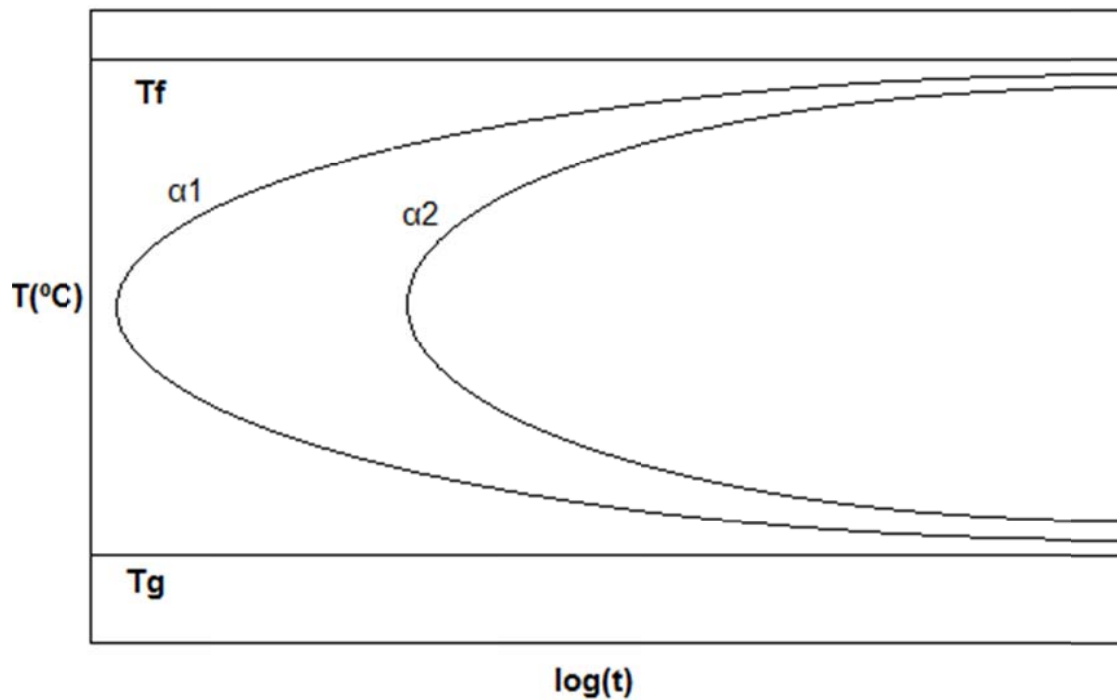


Figura 4: Diagrama TTT d'un polímer.

En aquest diagrama tenim dues temperatures importants, la primera és la temperatura de fusió (T_f), a partir de la qual el polímer es presenta en estat líquid, i per tant és troba en estat amorf i no cristal·litzarà mai per més temps que hi romanguí. La segona temperatura és la de transició vítria (T_g), i és també igual d'important ja que a partir d'aquesta temperatura el polímer es presenta en estat sòlid (falta d'energia per tal de poder reagrupar i reordenar

mol·lècules), motiu pel qual tampoc podrà canviar la seva estructura interna per més temps que passi.

En el gràfic es representa la fracció cristal·lina o transformada (α) en funció de la temperatura i el temps. L'interès d'aquest gràfic és doncs, el de permetre'ns controlar i saber l'evolució de l'estructura de la mostra en funció de la temperatura i el temps. En el cas que vulguem realitzar un experiment de cristallització refredant la mostra també ens permet jugar amb les velocitats de refredament i el temps per tal d'aconseguir l'estructura final desitjada que s'adapti al nostre fi. Gràcies als motius esmentats anteriorment podrem dissenyar els experiments de cristallització en una isoterma i durant el refredament que ens permetran corroborar les prediccions realitzades.

1.4.7 Importància de l'estudi del polímers termoplàstics

Els polímers estan cada dia més presents en les nostres vides, i són cada dia més usats gràcies a la gran quantitat de polímers de que disposem i la diversitat d'usos que ens ofereixen, cadascun dels milers que existeixen presenten unes propietats diferents i perfectes per a desenvolupar tasques específiques. Avui en dia els trobem en qualsevol lloc on mirem, i podem dir que ja des de temps "inmemorials" han existit de forma natural (cel·lulosa, seda, etc..).

Com ja s'ha esmentat, gran part del seu encant resideix en la multitud d'usos que ens brinden, però també pel baix cost de producció de la majoria d'aquests en comparació amb altres materials com l'acer o vidre, i que gràcies als descobriments obtinguts al llarg dels últims anys poden substituir-los en certs àmbits, aportant més lleugeresa als dissenys sense perdre gairebé prestacions. Un altre aspecte és el del reciclatge, ja que és molt més econòmic reciclar un termoplàstic de nou que pas reciclar el vidre o acer per a donar-li un nou ús (a causa de les altes temperatures que es necessiten per a fondre de nou aquests materials).

Tots aquests punts positius esmentats tenen també un punt "feble" en el qual resideix la gràcia d'aquest i altres projectes ja que en aquest camp de la ciència i tecnologia queda molta recerca per a dur a terme, essent un món poc explorat i bastant desconegut.

1.5 Limitacions del projecte de Martí Cros

En aquest apartat exposarem les mancances o problemes que presentava el projecte d'en Martí Cros i les solucions que hem aportat per tal de millorar-lo.

Degradació de les mostres: Millora en la metodologia de realització dels experiments per tal d'evitar la degradació de les mostres. En Martí Cros sotmetia les mostres a una temperatura màxima d'escalfament elevada (295°C) i realitzava una isoterma durant uns minuts per tal d'assegurar-se que la mostra fongués completament. En aquestes condicions la mostra es degradava. En aquest projecte hem observat la corba de fusió per tal de poder ajustar millor la temperatura d'escalfament màxima fins als 290°C pel PET i eliminar la isoterma.

Mètode d'anàlisi: El projecte d'en Martí donava més pes als experiments de refredament a la hora de fer els càlculs i prediccions, en aquest projecte en canvi, es tenen en compte tant els experiments de refredament com d'escalfament. Un altre punt és la millora en l'ajust dels paràmetres cinètics (pics de cristal·lització, da/dt , fraccions cristal·lines, corbes TTT..), gràcies a l'ús del programa "Pics" desenvolupat pel professor Jordi Farjas.

Prediccions: Les prediccions realitzades en el projecte d'en Martí no es van validar amb experiments independents, és a dir, es van comparar els resultats de les prediccions amb els propis experiments utilitzats per a obtenir els paràmetres. En el nostre projecte s'han dissenyat i realitzat experiments independents per tal de validar el mètode.

Estudi d'un altre polímer: En aquest projecte també pretenem anar una mica més enllà i verificar que el mètode serveix també per a un altre polímer, en aquest cas una poliamida.

2 Els experiments de calorimetria diferencial (DSC)

Els experiments realitzats en aquest projecte s'han dut a terme amb l'equip de calorimetria diferencial (DSC) Q2000 de TA Instruments dins de la Unitat d'Anàlisi Tèrmica (UAT) dels Serveis de Recerca de la Universitat de Girona, situat a l'edifici de l'Escola Politècnica Superior (EPS).

En aquest capítol ens centrarem en explicar el funcionament de l'equip DSC (software) així com també mostrarem les diferents parts que el conformen i les possibilitats de les quals disposa. També disposarem dos apartats on explicarem els principals paràmetres i aspectes relacionats i d'interès a l'hora d'estudiar la cristal·lització (durant el refredament i escalfament), i els acompanyarem d'exemples gràfics per tal de millorar i facilitar la comprensió.

L'ús de l'equip de calorimetria diferencial està motivat per diferents raons, una d'elles ve determinada per la finalitat última d'aquest projecte, que és la de predir la cristal·lització, motiu per l'ús d'un equip de calorimetria diferencial en el moment de realitzar els experiments que ens permetin mesurar els paràmetres d'interès. La segona de les raons i decisiva a l'hora de determinar quin és l'aparell utilitzat és la necessitat d'utilitzar aparells que siguin sensibles a petits intercanvis d'energia.

2.1 Principi de funcionament d'un DSC

El funcionament d'un DSC rau en la mesura del senyal generat a causa de l'excitació provocada a la mostra (objecte o element d'estudi), essent l'excitació la temperatura (T) a la qual es sotmet a la mostra, i el senyal l'intercanvi de calor \dot{Q} obtinguda. El senyal obtingut pot ser calor absorbida o alliberada depenen de quin sigui el procés mesurat durant l'experiment (fusió o cristal·lització).

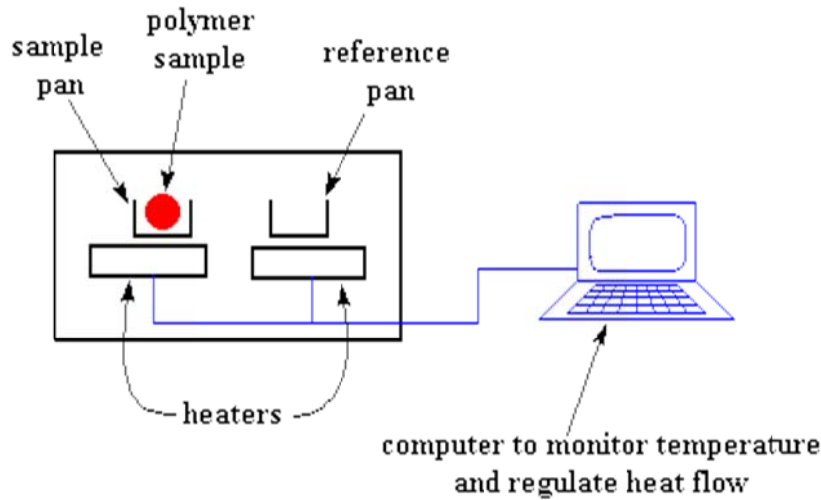


Figura 5: Esquema del funcionament de la tècnica DSC.

Tal i com es veu a la figura 5, els forns estan monitoritzats en tot moment. L'excitació es controla a través del software del programa, en contacte permanent amb els sensors dels que disposa el forn, i que permeten mantenir en tot moment la consigna establerta al programa en el moment de dissenyar l'experiment. El programa enregistra tota la informació generada i obtinguda i en genera un fitxer en el qual es poden obtenir tots els valors de temps, temperatura, calor intercanviada en qualsevol moment i ens permet graficar-ho en forma de termogrames.

Un termograma és un gràfic que ens representa el valor de la potència calorífica obtinguda en funció del temps o la temperatura, $\dot{Q}(t)$ o $\dot{Q}(T)$, al sotmetre una mostra a una variació de temperatura amb el temps, és a dir, a una velocitat d'escalfament o refredament (β).

Per tal d'obtenir aquesta informació el software ha de realitzar una sèrie de càlculs a partir de les temperatures obtingudes (de la mostra T_m i de la referència T_{ref}). Mitjançant l'equació:

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

s'obté la calor absorbida o cedida per la mostra. A l'equació, R és un valor prefixat que fa referència i depèn de la resistència tèrmica que hi ha entre el forn i els gresols.

Quan en el termograma apareix un pic, que indica un canvi d'estat (fusió o cristal·lització), la calor total intercanviada es calcula a partir de l'àrea entre el pic i la línia de base.

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

A la figura 6 podem observar un termograma típic mesurat durant la cristal·lització d'un polímer en el qual hi ha representada la línia de base i la calor total produïda durant la cristal·lització.

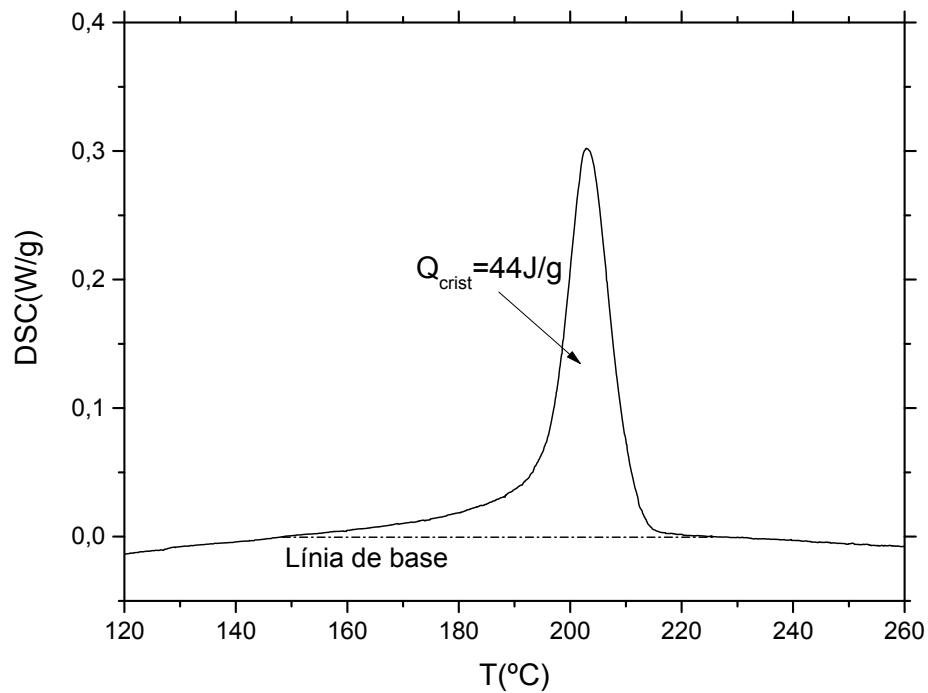


Figura 6: Exemple de termograma durant un pic de cristal·lització.

2.2 Equip de calorimetria diferencial (DSC)

L'equip DSC dissenyat i fabricat per TA Instruments compta amb la més innovadora tecnologia per a realitzar experiments de calorimetria diferencial de la manera més eficaç i veraç possible.

En aquest apartat exposarem les diferents parts que conformen l'equip, característiques tècniques (sensibilitat, rang de temperatures), així com els diferents accessoris i possibilitats de les que disposa l'equip.

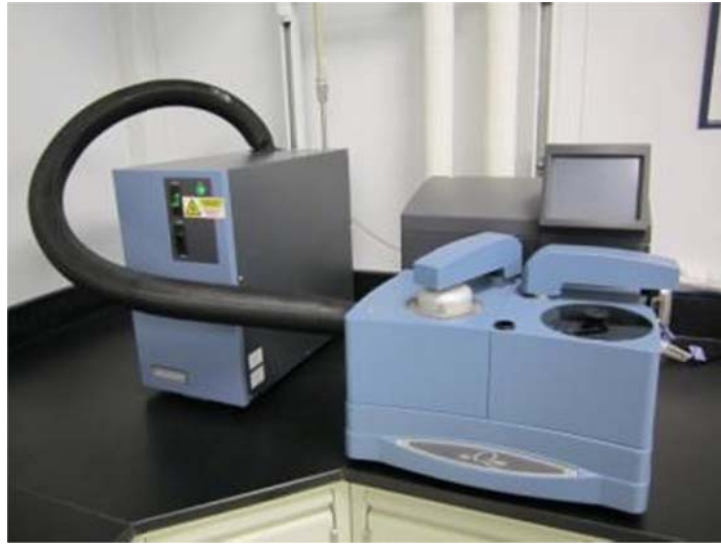


Figura 7: Fotografia de l'equip DSC Q2000 emprat al laboratori.

L'aparell està constituït per un forn ceràmic en el qual s'hi introdueixen dos gresols, en un el de la mostra a estudiar i a l'altre l'anomenat referència. També disposa d'un braç robòtic anomenat "Autosampler", que és l'encarregat d'incorporar la mostra i referència (en cas que es desitgi) dins el forn. El DSC compta també, amb un sistema d'injecció de nitrogen per tal d'evitar l'oxidació de la mostra durant la realització dels experiments a altes temperatures, i la possibilitat d'injectar aire comprimit per tal de refredar-les. Un altre element important és el software, encarregat de controlar i assegurar el correcte funcionament del programa seguint les especificacions generades per l'usuari.

Per totes les opcions de les que disposa és un dels millors aparells que trobem al mercat per a realitzar els experiments de calorimetria diferencial. A la figura 8 mostrem algunes de les característiques més rellevants.

Technologies	
Tzero® Technology	Advanced
MDSC®	Available
Direct Cp Measurement	Included
Platinum™ Software	Included
Hardware Features	
Color Touch Screen	Included
User Replaceable Tzero Cell	Yes
50-Position Autosampler	Available
Autolid	Included
Dual Digital Mass Flow Controllers	Included
Full Range of Cooling Accessories (LNCS, RCS90, RCS40, FACS, QCA)	Available
Pressure DSC	Available
Photocalorimeter	Available
Performance	
Temperature Range	Ambient to 725°C
With Cooling Accessories	-180 to 725°C
Temperature Accuracy	+/- 0.1°C
Temperature Precision	+/- 0.01°C
Calorimetric Reproducibility (indium metal)	+/- 0.05%
Calorimetric Precision (indium metal)	+/- 0.05%
Dynamic Measurement Range	> +/- 500 mW
Baseline Curvature (Tzero; -50 to 300°C)	10 µW
Baseline Reproducibility with Tzero	+/- 10 µW
Sensitivity	0.2 µW
Indium Height/Width	60 mW/°C

*Indium height/width ratio: 1.0 mg In heated at 10°C/min in N₂ atmosphere. (A larger number denotes better performance).

Figura 8: Característiques principals del DSC Q2000.

Les característiques principals estan desglossades en tres blocs: el primer fa referència a l'alta tecnologia que incorpora el nostre equip. El segon fa referència a les característiques físiques i possibles usos dels quals disposa l'aparell, com pot ser la cèl·lula on s'hi poden treballar fins a 50 mostres diferents, el DSC per pressió i la fotocalorimetria entre d'altres. El tercer està enfocat en el rendiment tècnic/precisió de l'equip, en el qual es pot veure els rangs de tolerància i treball de l'equip, tals com la possibilitat de treballar a temperatures que van dels -180 fins als 725°C i una sensibilitat de fins a 0.2 µW.

2.3 Experiments de cristal·lització durant el refredament

En aquest apartat explicarem els experiments de cristal·lització i la metodologia emprada en aquests, així com els factors que cal tenir en compte a l'hora de dissenyar un bon

experiment i posarem un exemple de termograma de les dos cristal·litzacions (durant el refredament i l'escalfament).

2.3.1 Descripció de la història tèrmica i metodologia dels experiments en el refredament

Per tal d'entendre la metodologia que es segueix i el perquè en els experiments de cristal·lització hem d'entendre que és la història tèrmica d'un polímer i quin efecte té en el polímer.

La història tèrmica és un terme que contempla tots els processos i canvis als quals el polímer està sotmes durant la seva vida i que afecten o no a la seva estructura, desde la primera vegada que es produeix així com els reiterats processaments, canvis de forma, etc... que pateix. Cada vegada que processem el polímer augmentem la seva història tèrmica i amb els pas del temps ens podem trobar amb problemes tals com pèrdua de propietats mecàniques, químiques, etc... que ens inutilitzin el polímer per la finalitat que es pretèn estudiar.

Per tal d'eliminar part d'alguns d'aquests efectes i obtenir una mostra amorfa realitzem un escalfament fins a la fusió. Fondre és l'única opció que tenim per tal d'aconseguir l'estructura desitjada per dur a terme la cristal·lització. A pesar de tot això, seguim augmentant la seva història tèrmica i correm el risc de malmetre la mostra, d'aquí la importància de vigilar aspectes tals com la temperatura màxima a la qual l'escalfem, de la qual parlarem en l'apartat següent.

Per tal de dur a terme els experiments de cristal·lització durant el refredament seguirem la següent metodologia: introduïrem una mostra de polímer dins un gresol i l'escalfarem a velocitat controlada (β) dins el forn DSC des d'una temperatura T_{inici} a una T_{max} per tal d'aconseguir que fongui. Un cop fos, el refredarem a velocitat controlada (β) per tal d'observar la cristal·lització. A la figura 7 podem observar un termograma complet durant un experiment de cristal·lització. Els detalls concrets de les velocitats i temperatures que es fixen les detallarem més endavant en cadascun dels experiments que realitzem.

Abans de continuar definirem el conveni de signes que utilitzarem durant tot el projecte tant pels experiments de cristal·lització durant el refredament com l'escalfament. La potència calorífica específica despresa o absorbida (W/g) vindrà representada sempre a l'eix de les

ordenades i considerarem amb un signe negatiu l'energia que absorbeixi la mostra i en positiu en cas contrari.

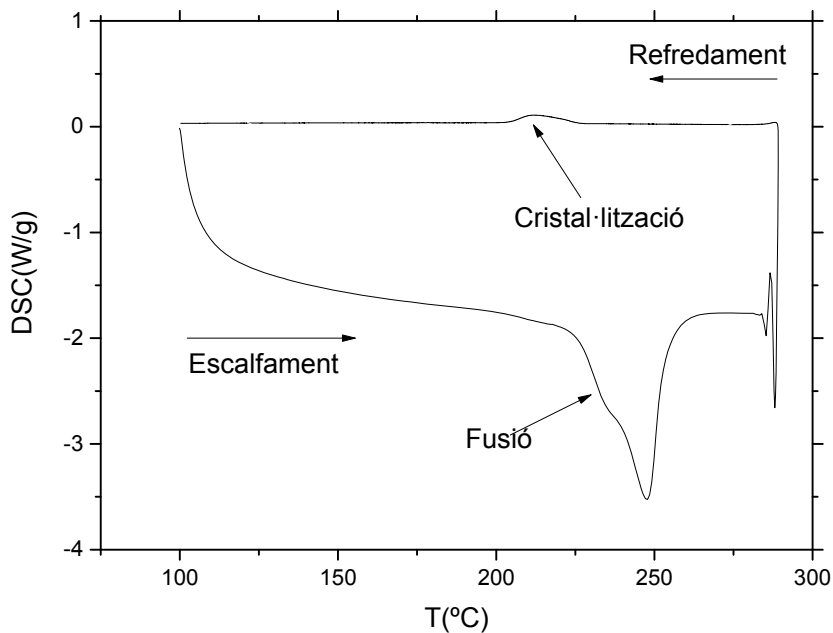


Figura 9: Termograma complet d'un experiment de cristal·lització durant el refredament.

A priori pot semblar tot molt senzill sinó fós perquè aquest procés ha d'estar sota control per tal de poder extreure'n informació i tractar-la posteriorment. Com ja hem vist, hi ha certs paràmetres que podem intuir que seran importants, tals com la velocitat de refredament (β), temperatura màxima i mínima a la qual escalfem i que seran fonamentals en el moment de programar l'experiment que el forn durà a terme.

Dit tot això, per a realitzar tots els experiments, tant en la cristal·lització durant el refredament com en l'escalfament, necessitarem dos coses fonamentals: en primer lloc obtenir una mostra que sigui d'utilitat, i per últim definir una metodologia clara que ens serveixi per a cadascun dels experiments que realitzarem. Si falla algun d'aquests dos aspectes durant la realització dels experiments no obtindrem bons resultats i haurèm de replantejar el que hagi fallat.

2.3.2 Factors a tenir en compte per al disseny d'un bon experiment de cristal·lització

Per tal d'obtenir bons experiments, hem de tenir en compte certs aspectes a l'hora de dissenyar-los. En aquest apartat parlarem dels següents factors: velocitat de refredament, estabilitat de la mostra, temperatura màxima i isoterma, l'ús de nitrogen i el factor humà.

Velocitat de refredament: Com ja hem avançat, hem de tenir en compte la velocitat de refredament. En tot moment ha d'estar controlada i ha de ser l'adequada perquè l'equip pugui treballar-hi de manera còmoda, és a dir, ni a velocitats molt altes que l'aparell tingui dificultats per reproduir ni a velocitats molt baixes.

A la figura 10 es pot veure el que succeeix si refredem a velocitats que no són aptes pel DSC.

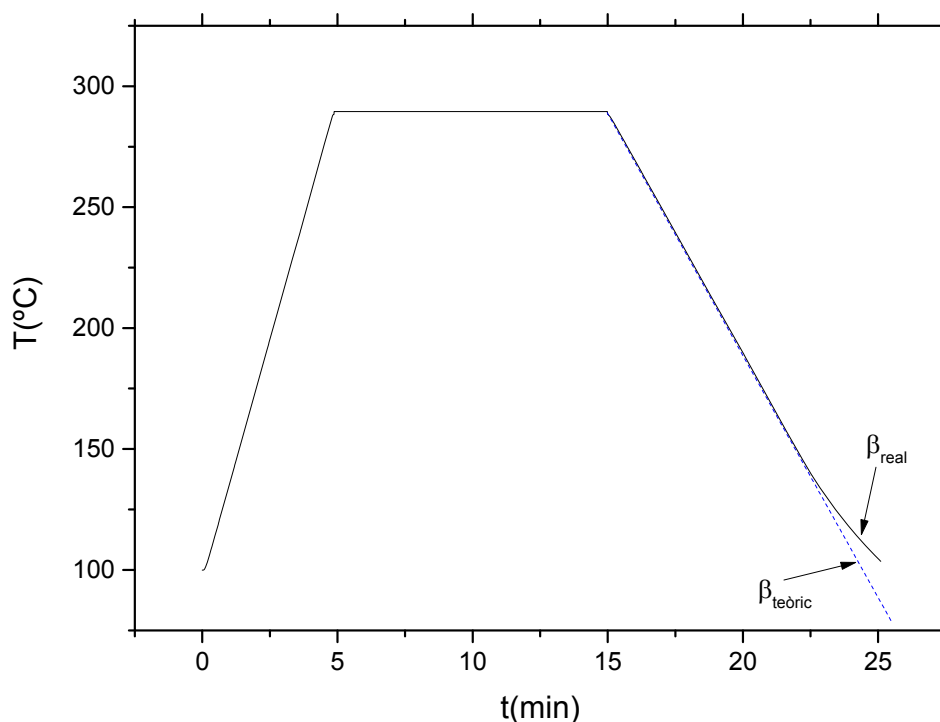


Figura 10: Divergència entre la velocitat de refredament consigna i la real obtinguda.

Tal i com veiem, l'equip no ha sigut capaç de seguir les especificacions que estaven marcades en el programa ja que s'ha superat la seva capacitat de refredar. En aquest cas

s'ha intentat refredar massa ràpid i la resposta per part del DSC no ha estat l'esperada. Llavors queda clar que cal saber quines són les limitacions tècniques que tenim i treballar dins de rangs que es pugui garantir una bona execució de l'experiment. Si no és així les corbes que n'obtidrem ens dificultaran l'estudi.

A la figura 11 tenim una corba d'exemple en la qual s'han superat les capacitats de refredament de l'equip.

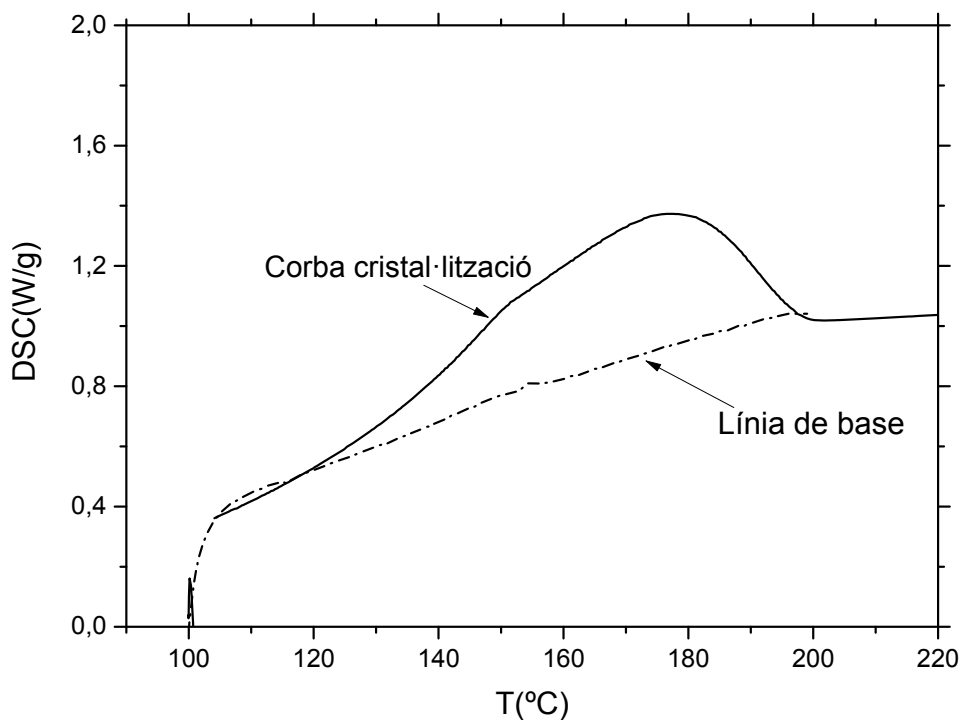


Figura 11: Corba de cristal·lització amb problemes en el refredament, $\beta = -20\text{K/min}$.

Com es pot observar, la obtenció de la línia de base es complica i dificulta l'obtenció de resultats que puguin ser donats per bons. La línia de base és fonamental. És la línia a partir de la qual es marca el zero i ens permet obtenir l'àrea que hi ha sota la gràfica del pic de cristal·lització discriminant el senyal que no pertany a la mostra.

Per a mesurar quina és la línia de base realitzem un experiment sense mostra.

Estabilitat de la mostra: Necessitem una mostra que sigui robusta, ens permeti realitzar experiments amb seguretat i garantir que la mostra es comporta de manera similar durant

els reiterats experiments, és a dir, que no evolucionarà amb el pas del temps. Si això passa no ens serà útil per realitzar la sèrie d'experiments de refredament i escalfament ja que no obtindrem resultats fiables. Per tal de saber si presenta estabilitat s'analitzen paràmetres tal com l'amplada a mitja alçada i la temperatura del pic al llarg dels experiments per tal de veure com evoluciona i quina tendència segueix.

A la figura 10 veiem l'anàlisi de l'amplada a mitja alçada d'una mostra per tal de veure com es comporta i si evoluciona al llarg del temps.

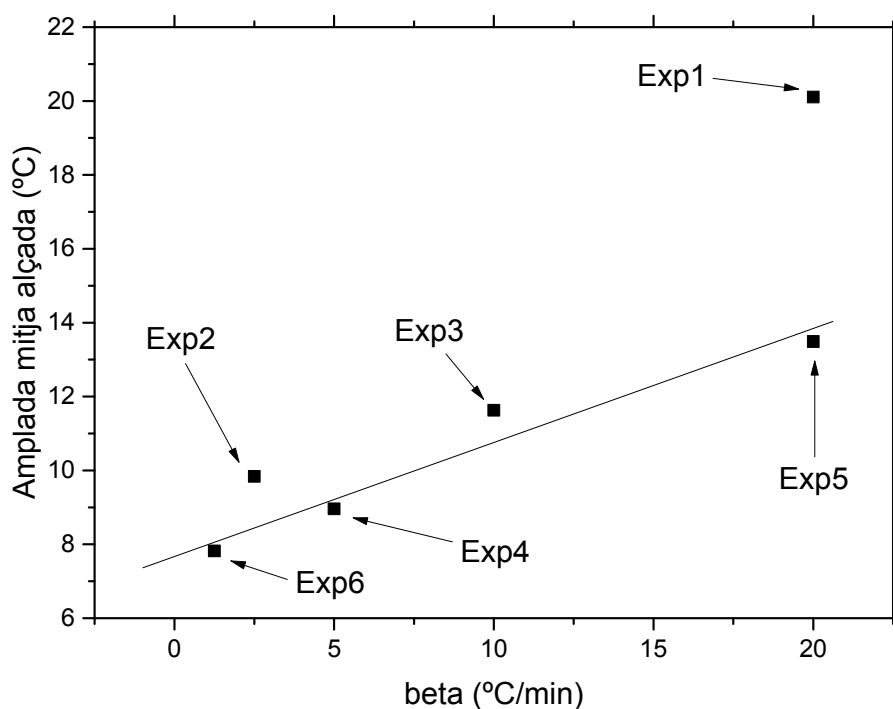


Figura 12: Amplades a mitja alçada dels experiments en funció de la velocitat de refredament.

Com es pot apreciar a la figura 12, en els primers experiments la mostra presenta amplades majors del que presenta en un experiment similar realitzat més tard (experiment 1 i 5), i per tant, sofreix una evolució abans no s'estabilitza. A partir de l'experiment 4 sembla que deixa d'evolucionar, i per tant, hi ha certa influència en el nombre d'experiments realitzats a l'hora d'obtenir una amplada estable.

A partir d'aquest moment la mostra que emprem en els experiments l'estabilitzarem prèviament en el forn Mettler Toledo DSC822e. Per tal d'estabilitzar la mostra injectarem nitrogen durant 30 minuts abans d'iniciar l'escalfament. Posteriorment escalfarem la mostra fins a la temperatura màxima i l'exposarem a una llarga isoterma durant un temps igual a la suma de totes les isotermes realitzades abans no s'estabilitza,

$$t_{forn} = \sum_{i=1}^3 t_{iso_i} \quad (\text{Eq. 3})$$

on t_{iso_i} és el temps de cada isoterma.

Temperatura màxima i isoterma: Un altre punt important a tenir en compte és la temperatura màxima a la qual hem d'escalfar i la utilització o no d'una isoterma per assegurar la fusió total del polímer.

Per tal de perjudicar el mínim i aconseguir una mostra més duradera i estable hem d'optimitzar la temperatura màxima a la qual escalfem, i estudiar també si és o no necessària una isoterma un cop el polímer ha superat la temperatura de fusió i s'ha fos. Recordem que augmentem la història tèrmica i la mostra pot degradar-se.

Ús de nitrogen: Com ja hem comentat en el capítol anterior, els polímers es tornen molt més sensibles a l'oxidació a mesura que elevem la temperatura, i per tant, s'han de protegir al màxim de l'oxigen perquè sinó es degraden. Injectar nitrogen dins el forn és una bona opció ja que aconseguim desplaçar l'oxigen i crear un medi inert.

Tanmateix, a la pràctica és impossible eliminar l'oxigen totalment.

Factor humà: El ser humà sempre aporta dificultats a l'hora de dur a terme experiments. Caldrà ser rigorós i meticulós a l'hora de preparar la mostra per no contaminar-la. Per tal de perjudicar el mínim en els experiments tocarem les mostres el mínim i només quan sigui necessari, i farem ús de guants per tal d'evitar que hi pugui haver qualsevol tipus de contaminació a la mostra.

2.4 Experiments de cristal·lització durant l'escalfament

En aquest apartat seguirem la mateixa estructura però parlarem del cas concret dels experiments d'escalfament.

2.4.1 Descripció de la història tèrmica i metodologia dels experiments en l'escalfament

En els experiments de cristal·lització durant l'escalfament també hem de partir d'una mostra amorfa per tal de poder observar el pic de cristal·lització. No obstant, en aquest cas el procediment canviarà ja que en la cristal·lització durant l'escalfament el primer que es produeix és la cristal·lització i posteriorment la fusió, tal i com podem observar en el termograma de la figura 13.

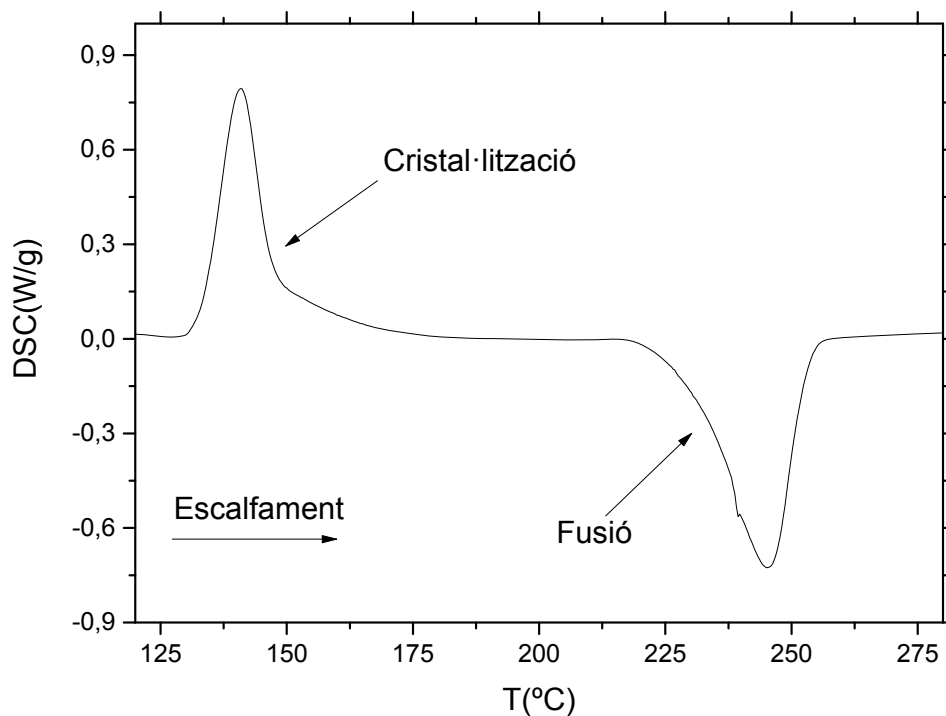


Figura 13: Termograma complet d'un experiment de cristal·lització durant escalfament.

Aquest fet ens introdueix un nou concepte, que és el tremp. El tremp consisteix en ocasionar un contacte directe de la mostra amb un altre cos o fluid que està a una temperatura molt inferior per tal de generar un salt tèrmic important i aconseguir així un refredament ràpid que eviti la possible creació de cristalls en el polímer.

Un cop dit això, el procediment a l'hora de dur a terme els experiments de cristal·lització durant l'escalfament serà el següent: introduïrem la mostra dins el forn DSC i l'escalfarem a una velocitat controlada (β) des d'una temperatura T_{inici} a una T_{max} per aconseguir que es produeixi la fusió. Un cop hagi fos traurem la mostra del forn i li farem un tremp, i a

continuació, l'escalfarem novament a velocitat controlada fins a la temperatura T_{\max} per tal de visualitzar el pic de cristal·lització i que fongui novament. Finalment realitzarem un tremp a la mostra.

2.4.2 Factors a tenir en compte per al disseny d'un bon experiment de cristal·lització

Els factors que són de rellevància a l'hora de dissenyar els experiments d'escalfament són pràcticament els mateixos en ambdós casos, tot i que en l'escalfament cal afegir-ne un de nou, el tremp. No obstant, només comentarem o parlarem d'aquells que sofreixin algun canvi o hagim d'aportar alguna informació nova. Recordem però que els factors són els següents: velocitat d'escalfament, estabilitat de la mostra, temperatura màxima i isoterma, el tremp, l'ús de nitrogen i el factor humà.

Velocitat d'escalfament (β): Escalfar a velocitats massa lentes pot donar problemes ja que es pot donar la cristal·lització fora del rang de temperatures en que s'ha dissenyat l'experiment, és a dir, mentre l'aparell escalfa el forn per tal d'arribar a la temperatura que l'usuari a generat com a inici de l'experiment i podríem perdre part de la cristal·lització. Si ho fem massa ràpid també ens podem trobar que la cristal·lització es dona a temperatures massa elevades i la corba es veu interrompuda per la fusió.

Temperatura màxima i isoterma: La temperatura màxima i l'ús o no d'una isoterma té la mateixa influència en el polímer que l'explicat pel cas de la cristal·lització durant el refredament. Pel que fa a la isoterma l'utilitzarem al final de l'experiment per tal de garantir que som capaços d'extreure'n la mostra sense que la temperatura descendeixi i evitar així que la mostra pugui cristal·litzar lleugerament.

Tremp: Per a dur a terme el tremp congelarem un tap de plàstic abocant-li nitrogen líquid per crear un gran salt tèrmic de la mostra amb el nitrogen líquid. Un cop finalitzi l'experiment i comenci la isoterma obrirem el forn i amb l'ajuda d'unes pinces aïllades tèrmicament amb cinta de TeflonTM l'introduïrem ràpidament dins el tap ple de nitrogen. L'objectiu és no donar temps a la mostra a cristal·litzar.

A les figures 14 i 15 podem observar les pinces utilitzades per treure la mostra del forn i el tap on es dur a terme el tremp.



Figura 14: Pinces aïllades amb cinta TEFLON.



Figura 15: Tremp de la mostra durant un experiment de cristal·lització en l'escalfament.

La resta de factors són els mateixos que en el refredament i per tant no cal comentar-los de nou.

2.5 Corba DSC, fracció cristal·lina (α) i velocitat de cristal·lització (da/dt)

Un cop hem vist la història tèrmica, metodologia i els factors que afecten a l'obtenció d'un bon termograma, parlarem de dos nous conceptes fonamentals associats a les corbes de cristal·lització i que són molt importants per tal de poder desenvolupar els càlculs i les prediccions de les corbes que abordarem en propers capítols. Aquests dos conceptes són la fracció transformada o de cristal·lització (α) i la velocitat de transformació o de cristal·lització (da/dt).

Fracció transformada: és el volum de la mostra que ha cristal·litzat relatiu al volum total de la mostra. Es calcula a partir de les corbes DSC amb el quocient entre la suma de l'energia de

cristallització despresa en cada instant de temps i l'energia total necessària per a l'obtenció d'un polímer cristal·lí.

$$\alpha = \frac{\int DSC}{Q_T} \cdot 100 = \frac{\int m \cdot c_e \cdot \beta}{Q_T} \cdot 100 \quad (\text{Eq.4})$$

A l'equació 4 veiem el càlcul de la fracció transformada, on m és la massa de la mostra, c_e és la capacitat calorífica en funció de la temperatura, β és la velocitat de refredament o escalfament i Q_T és l'àrea sota la gràfica del pic de cristallització amb la línia de base.

Velocitat de transformació: és el quocient entre l'energia de cristallització en cada instant de temps (DSC) i l'energia total necessària per a la cristallització total del polímer (calor total de cristallització). És proporcional a la corba DSC obtinguda. Dit amb altres paraules, la velocitat de transformació no és més que la derivada amb el temps de la fracció transformada.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{DSC}{Q_T} \cdot 100 = \frac{m \cdot c_e \cdot \beta}{Q_T} \quad (\text{Eq.5})$$

A continuació mostrem un gràfic conjunt a la figura 16 on hi ha representats la corba DSC, la velocitat de transformació i la fracció transformada d'un experiment de refredament.

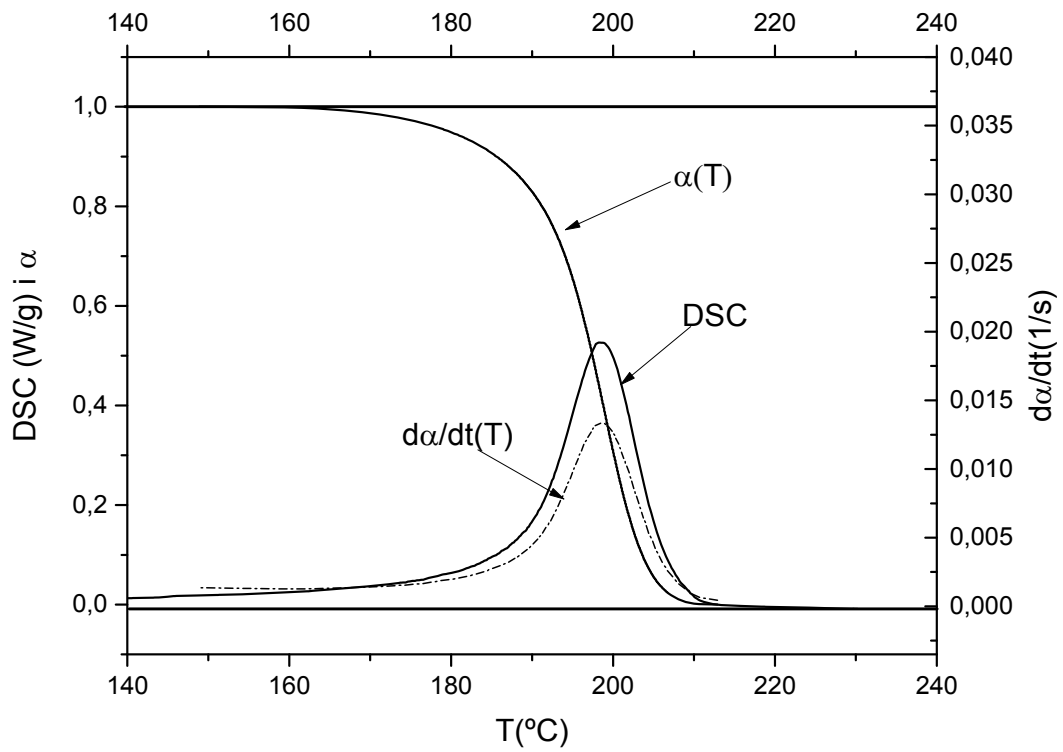


Figura 16: Corba de cristal·lització, corba de la velocitat de transformació ($d\alpha/dt$) i fracció transformada (α) d'un experiment de cristal·lització en el refredament.

Al gràfic de la figura 17 hi ha representats els mateixos paràmetres però en el cas de l'escalfament.

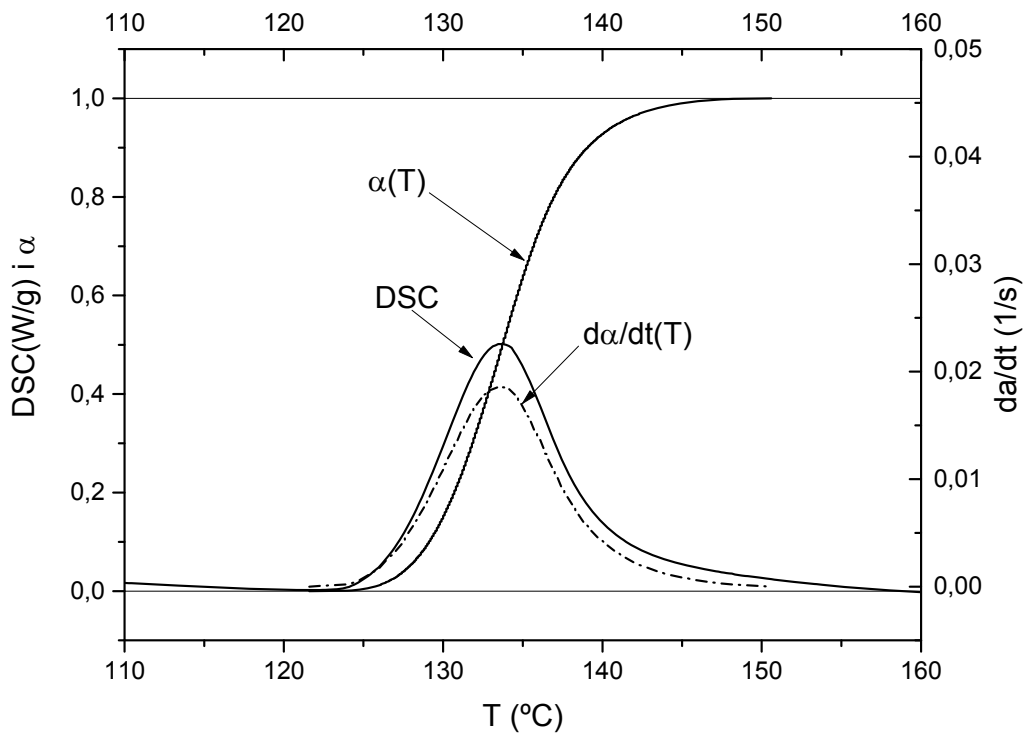


Figura 17: Corba de cristallització, corba de la velocitat de transformació ($d\alpha/dt$) i fracció transformada (α) d'un experiment de cristallització en l'escalfament.

A les figures 16 i 17 es pot apreciar la semblança de la corba DSC i $d\alpha/dt$. Tal i com veiem, aquests tres paràmetres van directament lligats al termograma obtingut en l'experiment DSC, i per tant, aquí rau la necessitat de realitzar un bon experiment.

3 Mètode d'anàlisi teòrica

En aquest capítol explicarem el mètode d'anàlisi que ens permetrà fer les prediccions a partir dels experiments de cristal·lització durant l'escalfament i el refredament. Per a dur a terme aquestes anàlisis farem ús del programa "Pics" dissenyat pel professor Jordi Farjas, el qual es basa en el model de Friedman aplicat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen.

Per a desenvolupar tot aquest contingut, el capítol estarà dividit en tres apartats: en el primer ens centrarem en explicar el model teòric en el que es basa el programa per tal de realitzar els càlculs. En el segon apartat explicarem el mètode iteratiu que utilitzarem i que ens permetrà obtenir els paràmetres cinètics $U^*(\alpha)$ i $K_g(\alpha)$. Per finalitzar explicarem com es calculen les prediccions.

Abans d'explicar el model teòric, hem de saber que en aquest projecte utilitzem un mètode isoconversional, que és el mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen.

Els mètodes isoconversionals, com el de Friedman, consideren una dependència entre l'energia d'activació U^* i la fracció cristal·lina, i per tant, ens permeten fer prediccions sobre la fracció cristal·lina (α), motiu pel qual són del nostre interès per a aquest projecte. Pel que fa a la cinètica de la transformació, el model de Hoffman-Lauritzen modela bé aquelles transformacions estructurals en les que pasem d'una fase d'equilibri A a una d'equilibri B i en les que la constant cinètica disminueix a mesura que ens acostem a la temperatura d'equilibri entre les dues fases.

3.1 Model teòric. Mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen

El mètode de Friedman ens permet obtenir els paràmetres cinètics U^* i K_g en funció del grau de cristal·lització (α). Aquest mètode segueix l'equació,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{\alpha}(T) \cdot f_{(\alpha)} \quad (\text{Eq.6})$$

on $K_{\alpha}(T)$ és la constant cinètica que depèn de la temperatura de la mostra a cada instant de temps i $f_{(\alpha)}$ una funció del grau de cristal·lització en aquell instant de temps.

Per tal d'obtenir el valor de $K_{\alpha}(T)$ considerem que la cinètica compleix l'equació 6 amb,

$$K_{\alpha}(T) = A_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-U^*}{R \cdot (T - T_{\infty})} + \frac{-K_g}{T \cdot (T_f - T) \cdot f}\right) \quad (\text{Eq.7})$$

que és la constant de H-L. A l'eq.7 A_{α} és el terme preexponencial independent de la temperatura, U^* és l'energia d'activació necessària per desplaçar un segment de la cadena de polímer i que pren pes en la cristal·lització durant l'escalfament, R és la constant dels gasos ideals, T la temperatura de l'instant desitjat, T_{∞} és la temperatura en el qual el moviment associat al flux viscos cessa, K_g és un paràmetre cinètic que governa la reacció en la cristal·lització durant el refredament, T_f és la temperatura de fusió del polímer i f és un factor de correcció que s'expressa com:

$$f = \frac{2T}{T_f - T} \quad (\text{Eq.8})$$

Si substituïm l'equació 7 a la 6 obtenim:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{\alpha} \cdot f_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-U^*}{R \cdot (T - T_{\infty})} + \frac{-K_g}{T \cdot (T_f - T) \cdot f}\right) \quad (\text{Eq.9})$$

Hem de linealitzar aquesta equació per tal de poder representar-la i obtenir els paràmetres cinètics. Si apliquem logaritmes a cada costat de la igualtat i l'arreglem obtenim:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_{\infty})} = \ln(A_{\alpha} \cdot f_{\alpha}) + \frac{-K_g}{T \cdot (T_f - T) \cdot f} \quad (\text{Eq.10})$$

El procediment per a obtenir els valors de K_g i U^* a partir dels experiments consisteix en fixar un grau de cristal·lització (α), suposar un valor de U^* i representar $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en funció de $\frac{1}{T \cdot (T_f - T) \cdot f}$ de cadascun dels experiments de cristal·lització durant el refredament i l'escalfament. El terme independent és $\ln(A_{\alpha} \cdot f_{\alpha})$ i el pendent de la recta pren el valor de $-K_g$. En el següent apartat ho desenvolupem amb més deteniment.

3.2 Mètode d'ajust emprat per l'obtenció dels paràmetres cinètics

Per a obtenir els paràmetres cinètics realitzarem un ajust mitjançant iteracions fins arribar a un valor de K_g i U^* que convergeixin i una ordenada de l'origen $\ln(A_{\alpha} \cdot f_{\alpha})$ que prengui un valor constant. Per a dur-ho a terme linealitzarem per U^* i K_g i anirem iterant seguint el següent model d'ajust:

1) Representar $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)}$ vs $\frac{1000}{f \cdot T \cdot \Delta T}$ de tots els experiments d'escalfament i refredament i ajustar-los a una recta per tal d'obtenir el paràmetre K_g . Es pot prendre un valor de U^* de manera arbitrària o considerar-lo zero.

2) Representar $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{K_g}{f \cdot T \cdot \Delta T}$ vs $\frac{1000}{T - T_\infty}$ i ajustar-lo a una recta novament, per tal d'obtenir U^* .

3) Un cop realitzat l'ajust doble per a obtenir K_g i U^* , fem un promig de cada parell de valors K_g i U^* per tal d'obtenir un valor mitjà, seguint les següents equacions:

$$U_c^* = \frac{U_a^* + U_b^*}{2} \quad (\text{Eq.11})$$

$$K_{gc} = \frac{K_{ga} + K_{gb}}{2} \quad (\text{Eq.12})$$

4) Un cop fet el promig dels dos valors, repetirem el procediment dels apartats anteriors fins a convergir en un valor de K_g , U^* i l'ordenada de l'origen $\ln(A_\alpha \cdot f_\alpha)$.

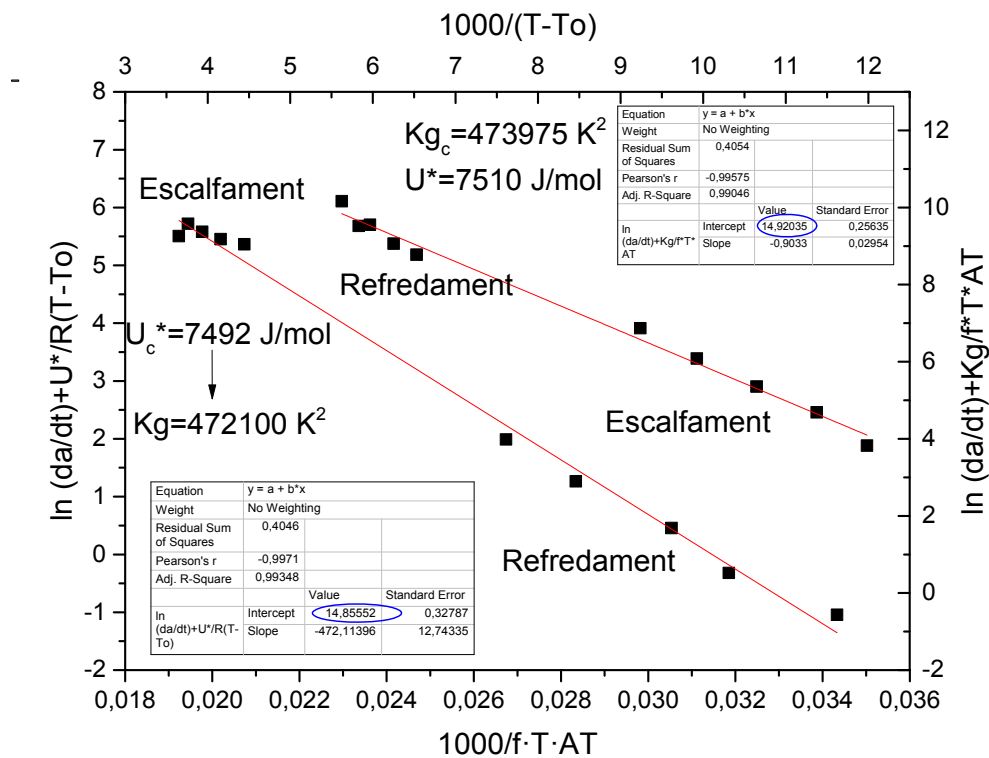


Figura 18: Última iteració dels paràmetres cinètics, trobem U^* i K_g i l'ordenada de l'origen.

A la figura 18 podem veure els valors de K_g i U^* trobats en l'ajust. Observem que l'ordenada de l'origen també convergeix en un valor constant, tal i com es pot veure en el cercle de color blau.

Com veiem, realitzar els càlculs a mà seria feina impossible, per això disposem d'un programa dissenyat pel professor Jordi Farjas que ens permet obtenir l'energia d'activació $U_{(\alpha)}^*$ i $K_{g(\alpha)}$ per a cada fracció cristal·lina amb major precisió i celeritat.

A la figura 19 podem veure el gràfic obtingut amb el programa "Pics" després de realitzar l'ajust dels paràmetres: a la corba de color vermell hi ha representada l'energia d'activació U^* mentre que a la de color negre hi tenim el paràmetre K_g en funció de la fracció cristal·lina.

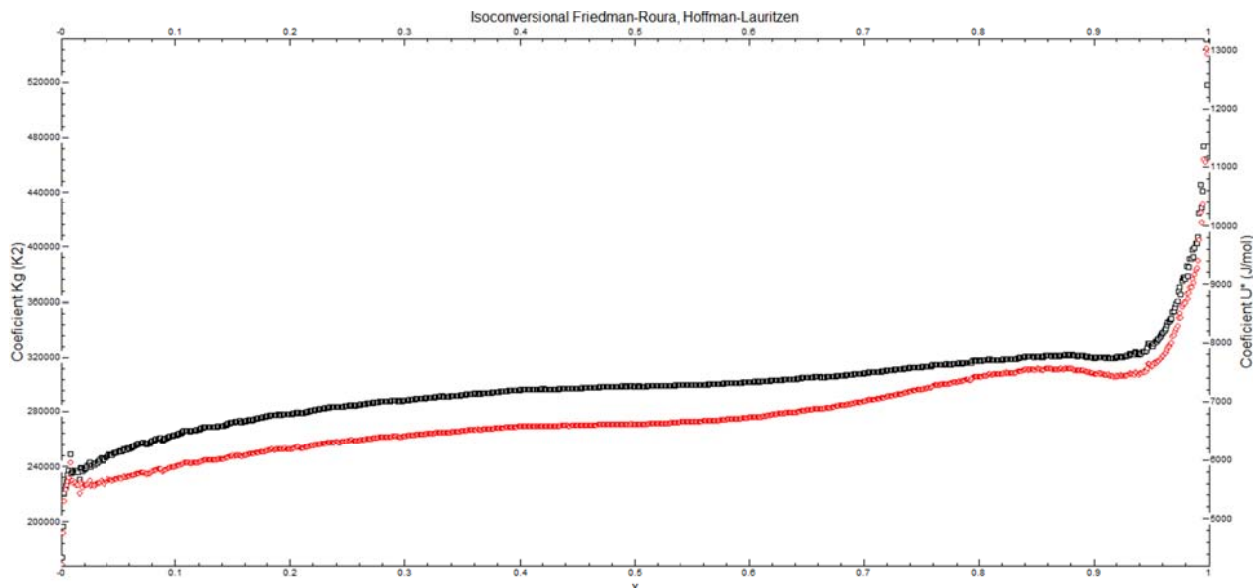


Figura 19: Ajust energia d'activació U^* i Kg en funció de la fracció cristal·lina del PET.

Tal i com es pot apreciar, en ambdós casos la variació de Kg i U^* en funció del grau de cristal·lització que presenta la cristal·lització del polímer és significativa i per tant, a priori no es pot pressuposar que siguin constants.

3.3 Prediccions de la cristal·lització

En aquest últim apartat del capítol, i un cop vist el model teòric i el mètode d'ajust emprat per a l'obtenció dels paràmetres cinètics, ens dedicarem a explicar amb exemples com s'obtenen les prediccions que ens permetran dissenyar a posteriori tota la sèrie d'experiments per tal de verificar si són correctes.

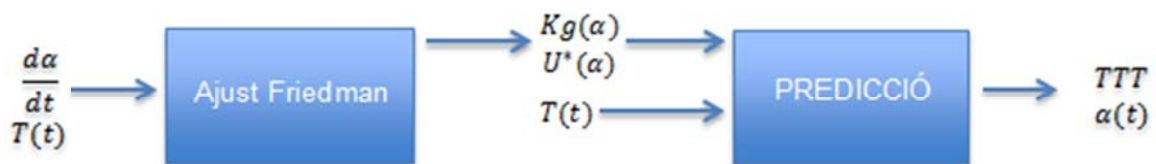


Figura 20: Esquema dels passos a seguir per la obtenció de les prediccions.

Un cop obtingut el gràfic de cadascun dels paràmetres en funció de la fracció cristal·lina tenim tots els elements necessaris per tal de dur a terme la predicció. La predicció de la cristal·lització també la realitzarem amb el programa i de dues maneres: durant el refredament i a temperatura constant o isoterma.

3.3.1 Predicció de la cristal·lització durant el refredament.

La predicció de la cristal·lització durant el refredament consisteix en determinar la cristal·lització del polímer durant el refredament donada una determinada velocitat de refredament (β).

Per tal determinar aquesta corba el programa no en fa prou amb els paràmetres cinètics trobats durant l'ajust, i necessita per tant, la història tèrmica de la qual volem realitzar la predicció. La història tèrmica l'aportem nosaltres mitjançant un fitxer que proporcioni informació sobre la temperatura i el temps.

Un cop arribat a aquest punt, el programa realitza un seguit de càlculs i ens retorna un fitxer on ens mostra els resultats en una taula. A la figura 21 veiem un exemple de predicció d'una corba de cristal·lització.

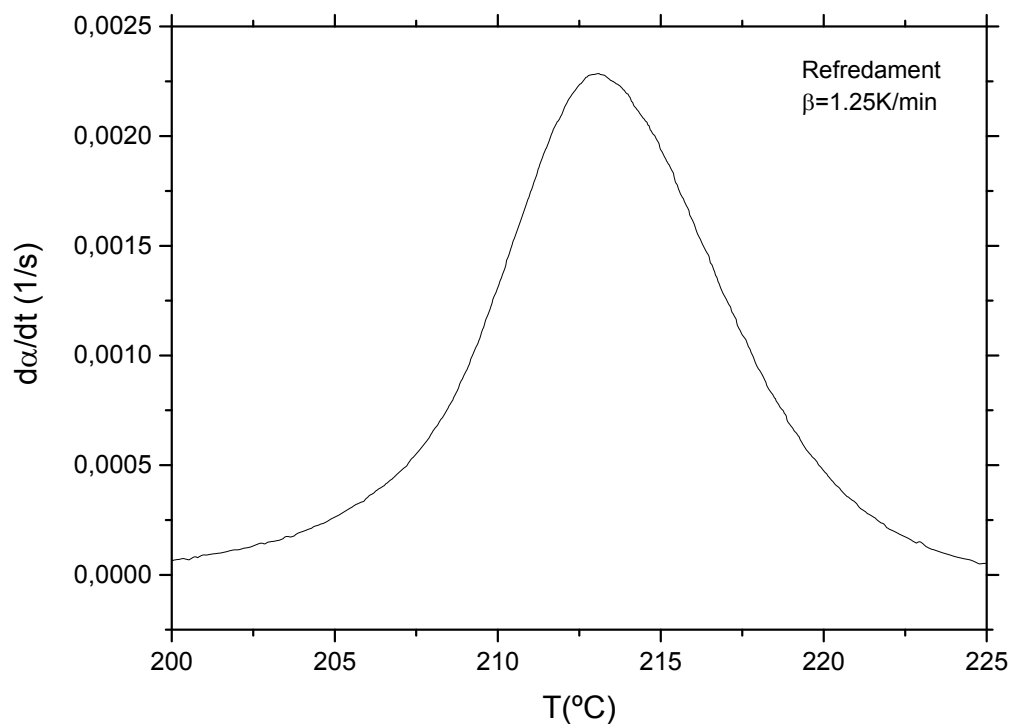


Figura 21: Predicció d'una corba de cristal·lització del PET durant el refredament, $\beta=1.25K/min$.

3.3.2 Predicció de la cristal·lització durant una isoterma. Diagrama TTT

La predicció de la cristal·lització durant una isoterma consisteix en estudiar l'evolució de la fracció cristal·lina de la mostra quan està sotmesa a una temperatura constant prolongada en el temps després d'arribar-hi instantàniament des de l'estat líquid (per sobre de la temperatura de fusió).

El programa realitza una sèrie de càlculs a partir dels paràmetres cinètics obtinguts i la temperatura a la qual es vol realitzar la isoterma. Un cop feta la predicció podem gràficar la velocitat de cristal·lització ($d\alpha/dt$) en funció del temps i obtenim la corba de cristal·lització de la figura 22. En aquest cas, les abscisses mesuren el temps (s) ja que la predicció és a temperatura constant.

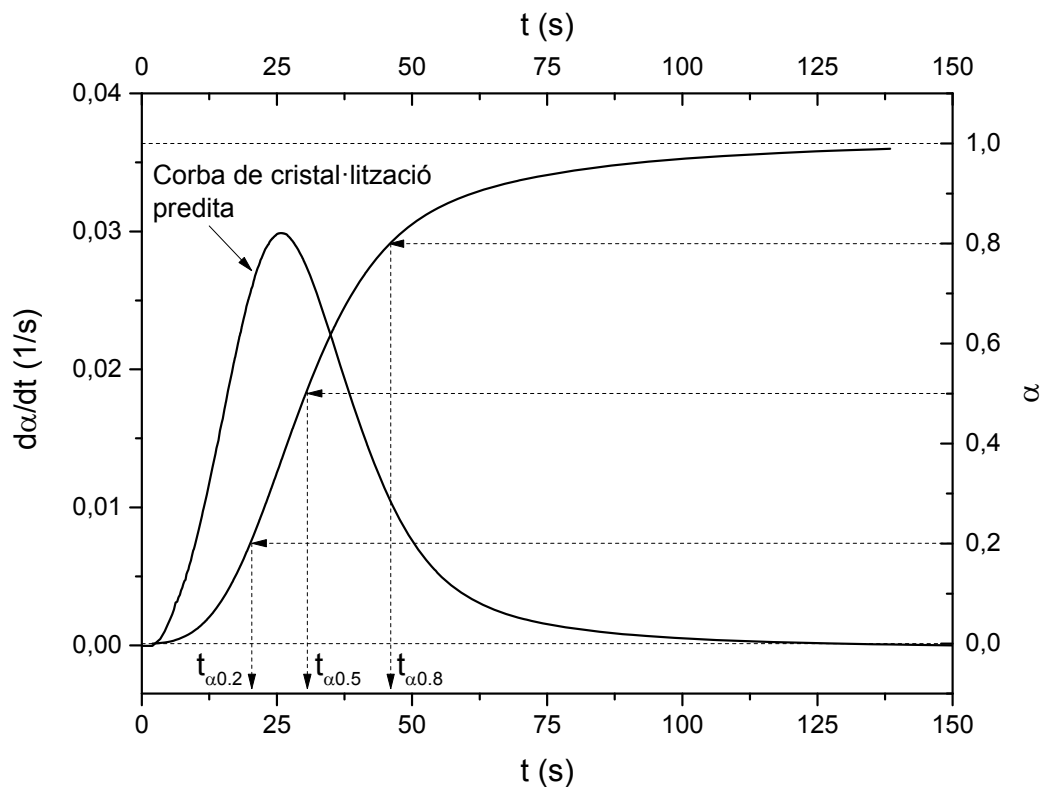


Figura 22: Predicció cristal·lització isoterma del PET.

Arribats a aquest punt, obtenir la corba TTT no és trivial i requereix d'un treball previ. Per tal d'obtenir la corba TTT, hem d'integrar la corba de cristal·lització obtinguda a la figura 22 i normalitzar-la a 1 per tal d'obtenir la fracció cristal·lina (α) en cada instant de temps, i obtenir així el temps de cadascuna de les fraccions cristal·lines ($t_{\alpha 0.2}$, $t_{\alpha 0.5}$, $t_{\alpha 0.8}$, etc..), tal i com es pot

veure a la mateixa figura 22. Un cop disposem de cadascún d'aquests valors, els representem tots en un gràfic en funció de cada temperatura d'isoterma i obtenim una sèrie de punts. A priori semblen punts sense massa sentit, però si adjuntem tots els que pertanyen a una mateixa fracció cristal·lina obtenim les corbes TTT. A continuació mostrem la corba TTT de diferents graus de cristal·lització: 0'2, 0'5 i 0'8.

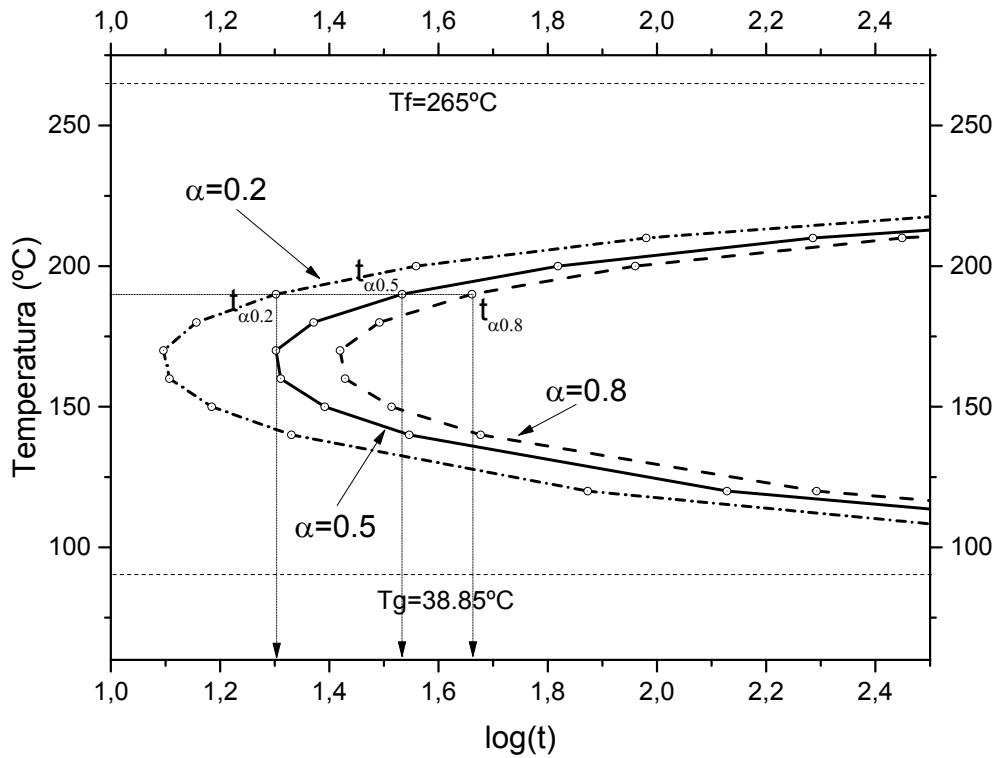


Figura 23: Exemple de diagrama TTT del PET, $\alpha=0.2$, 0.5 i 0.8 .

4 Resultats del PET

En el capítol parlarem de les mostres obtingudes de diferents maneres (pòlvores i preforma) i els resultats obtinguts. Desenvoluparem el capítol parlant de cadascuna de les mostres per separat seguint el següent format: començarem explicant la preparació de cadascuna de les mostres candidates i posteriorment ens endinsarem en la metodologia de l'experiment, on exposarem les dificultats i problemes que ens hem trobat i els resultats que n'hem obtingut. Finalment parlarem dels experiments realitzats amb la mostra d'en Martí i exposarem els resultats obtinguts.

Cal dir abans de continuar, que després de reiterats intents no hem estat capaços de trobar una mostra amb millor estabilitat i reproductibilitat que la d'en Martí i per tant, hem optat per tornar a la mostra que ell va utilitzar per a dur a terme els seus experiments. No obstant, hem repetit els experiments de nou un cop comprovat que segueix essent estable, i posteriorment hem fet les prediccions tenint en compte les millores proposades en l'anàlisi de la cinètica de cristal·lització, que en Jordi Farjas ha implementat en el programa.

Així doncs, parlarem de quatre mostres diferents. Les mostres les anomenarem de la següent manera: les nostres mostres de pòlvores seran anomenades mostres B. Mostres a partir de pòlvores que anomenarem B1 per la mostra de 5'082mg i B2 per la de 5'036mg. La tercera mostra que està extreta d'una preforma de PET l'anomenarem preforma, i té una massa de 7'193mg. Per últim, la mostra A serà la mostra de pòlvores d'en Martí, a partir de la qual hem obtinguts els resultats que exposarem en l'últim apartat.

4.1 Experiments amb la mostra B1

4.1.1 Preparació de la mostra

Per a obtenir la mostra utilitzarem pols de polímer que en Martí va ratllar amb una llima i l'encapsularem dins del gresol que ens servirà per realitzar els experiments de refredament i escalfament amb el DSC Q2000. La mostra de PET B1 que n'obtenim té una massa de 5.082mg.



Figura 24: Gresol de la mostra B1.

4.1.2 Realització dels experiments de crist·lització durant el refredament

Un cop encapsulada la mostra, realitzarem una sèrie d'experiments de refredament per tal d'observar el comportament de la mostra. Aquests experiments de refredament ens permetran estudiar quina tendència segueix la mostra i veure si és una mostra estable i candidata fiable a l'hora de dur a terme les prediccions. Per a dur a terme els experiments ho farem seguint el següent ordre i metodologia:

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

5	20
6	1,25
7	2,5
8	10

Taula 3: Ordre i velocitats de refredament dels experiments, $m=5.082\text{mg}$.

El mètode empleat per a realitzar els experiments de refredament és:

- Equilibri de la temperatura de la mostra a 100°C .
- Escalfament de la mostra a velocitat $\beta=40\text{K/min}$ fins a arribar als 290°C .
- Isotherma de 15 minuts a 290°C .
- Refredament de la mostra a la velocitat de refredament β de cada experiment fins als 100°C .
- Cabal de N_2 emprat en cada experiment de 100 mL/min .

A la figura 25 podem veure els experiments realitzats amb la mostra de PET B1 seguint l'ordre anterior.

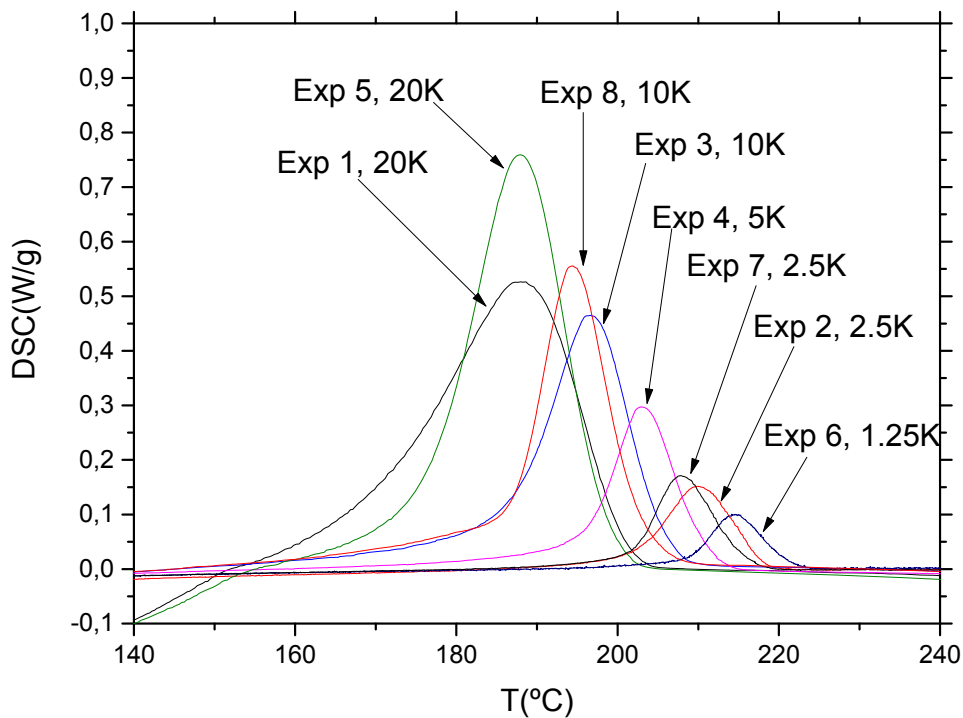


Figura 25: Experiments de refredament de la mostra de PET B1, $m=5.082\text{mg}$.

A la figura 25 hi ha representats els vuit experiments que hem realitzat. Com es pot observar, les corbes obtingudes varien en funció del nombre de l'experiment, ja que si observem els experiments 1-5, 2-7 i 3-8 realitzats a velocitats de 20, 2.5 i 10 K/min respectivament, les corbes presenten altures i pics que no es corresponen entre sí. Per tant, anem a estudiar la influència que hi ha entre l'amplada a mitja alçada i el nombre de l'experiment realitzat per tal d'esbrinar si la mostra s'estabilitza en algun moment i quina tendència segueix.

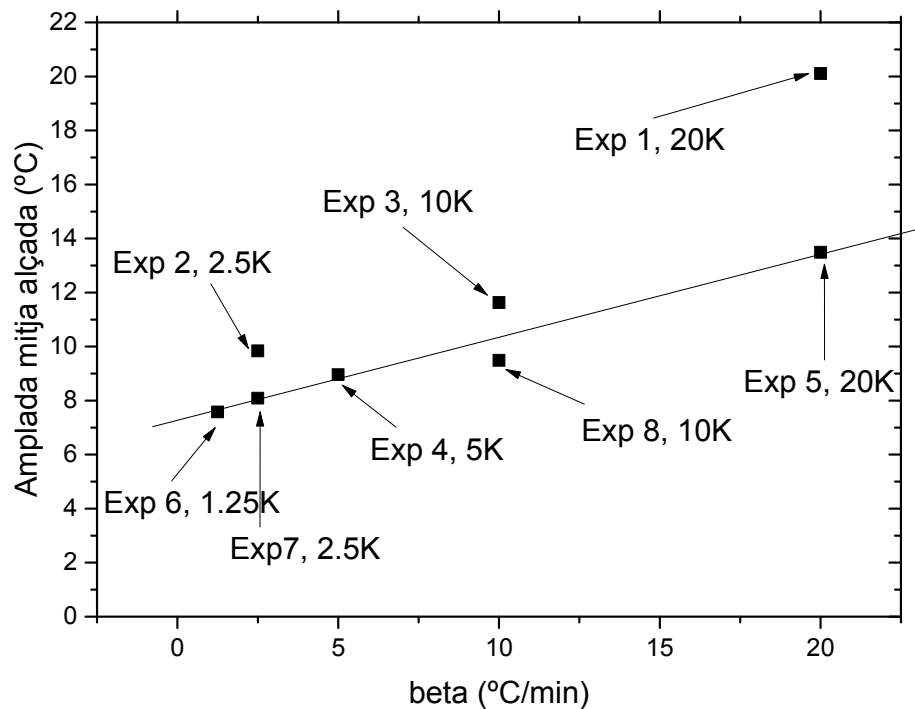


Figura 26: Estudi de la influència del nombre d'experiments en l'amplada a mitja alçada.

Com es veu a la figura 26 l'amplada a mitja alçada dels tres primers experiments és major que la dels experiments posteriors i difereix molt de la resta. Podem observar com a partir del quart experiment l'amplada que presenten els experiments és més estable i es desvia poc de la tendència, i per tant podem dir que a partir del quart experiment la mostra s'estabilitza. No obstant, veiem que l'experiment 8 es desvia aproximadament 0'9°C per sota la tendència marcada. Aquest fenomen a priori és un error no massa significatiu, sempre i quan no succeeixi novament en experiments posteriors. Dit l'anterior, a partir d'ara estabilitzarem les mostres d'estudi abans de començar la sèrie d'experiments de cristal·lització.

Els experiments de refredament que utilitzarem per a realitzar els ajustos seran els cinc últims experiments, és a dir, del 4 al 8.

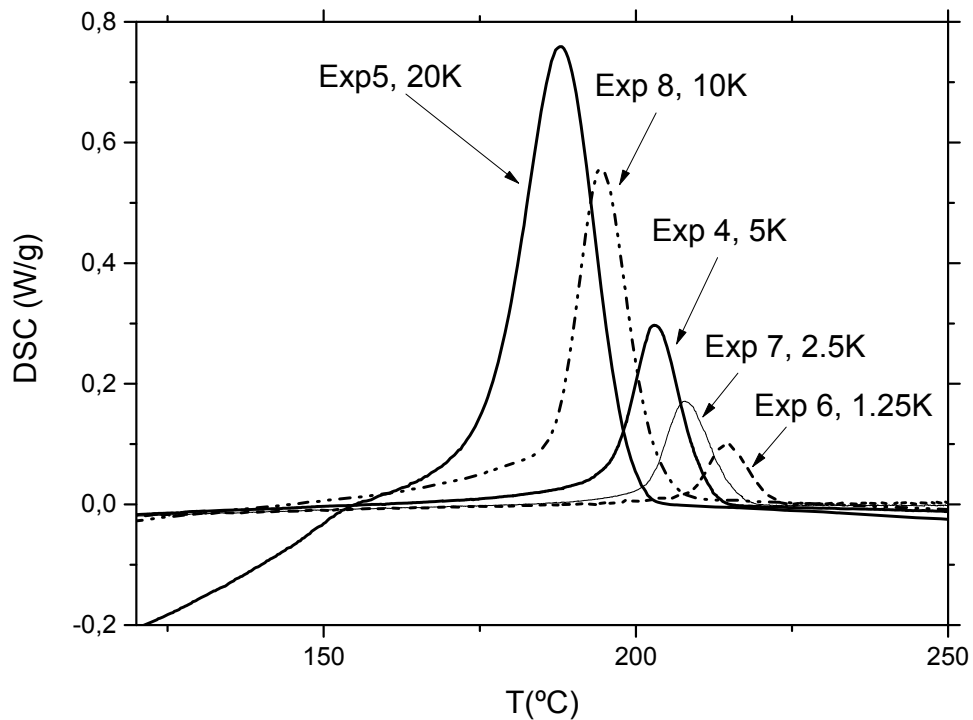


Figura 27: Corbes de cristal·lització durant el refredament de PET a diferents velocitats, $m=5.082\text{mg}$.

A la figura 27 veiem les corbes de cristal·lització dels experiments seleccionats a diferents velocitats de refredament β .

4.1.3 Realització dels experiments d'escalfament

Per a realitzar els experiments d'escalfament i poder observar la cristal·lització s'ha partit d'una mostra amorfa mitjançant el tremp. El tremp el realitzarem sobre un cilindre metàl·lic llis sobre el qual dipositarem la mostra, amb l'ajuda de pinces, per tal d'obtenir un salt tèrmic important.

La sèrie d'experiments que realitzarem seguirà el següent ordre i procediment:

Nº Experiment	Velocitat d'escalfament β (K/min)
1	20
2	40

3	5
---	---

Taula 5: Ordre i velocitats d'escalfament dels experiments, $m=5.082\text{mg}$.

El procediment que seguirem en els experiments d'escalfament és:

- Escalfament de la mostra fins als 290°C .
- Isotherma de 15 minuts a 290°C .
- Tremp de la mostra sobre la superfície metàl·lica.
- Equilibri de la temperatura de la mostra a 100°C .
- Escalfament de la mostra a la velocitat β que requereixi cada experiment fins a arribar als 290°C .
- Cabal de N_2 emprat de $100\text{mL}/\text{min}$.

A la figura 28 veiem el termograma de tres dels experiments realitzats.

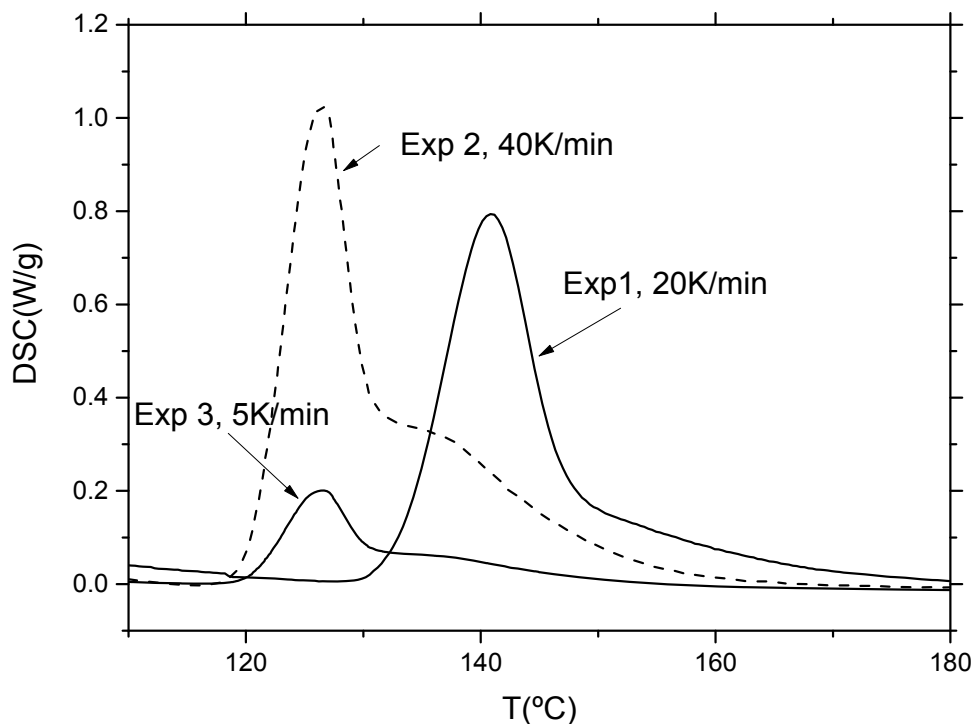


Figura 28: Corbes de cristal·lització durant l'escalfament de PET a diferents velocitats, $m=5.082\text{mg}$.

Realitzats els tres primers experiments veiem com les corbes de cristal·lització presenten un sobrepic a la part dreta de la corba. Aquest fet es veu de manera més clara en les cristal·litzacions on les velocitats de cristal·lització són majors. Per tant, aquest fet ens demostra que les sospites que teníem sobre l'últim experiment de cristal·lització durant el refredament no és un fet fortuït i que la mostra presenta problemes per la qual cosa no ens serà d'utilitat. . Un últim punt a tenir en compte és la posició del pic de l'experiment 2, que no es correspon al que hauria de presentar la mostra. Si tenim en compte el nombre de minuts que ha estat a altes temperatures és fàcil pensar que la mostra s'hagi pogut deteriorar i per tant, haurem de millorar el mètode i buscar una nova mostra amb la que realitzar els experiments.

4.1.4 Implementació de millores

A partir d'aquest moment i analitzats els experiments d'escalfament i refredament, implementarem dues millores: la primera és l'estabilització de la mostra abans d'iniciar la sèrie d'experiments, i la segona és l'eliminació de la isoterma en els experiments d'escalfament i refredament.

Estabilització de la mostra: Per tal d'estabilitzar la mostra utilitzarem el forn Mettler Toledo™ injectant nitrogen dins el forn i sotmetem la mostra a una isoterma igual a la suma del temps d'isoterma de cadascun dels experiments abans no estabilitza.

Eliminació de la isoterma: La mostra obtinguda s'ha degradat a causa dels reiterats experiments i la mala planificació del mètode de realització dels experiments. Queda clar que la isoterma fa patir molt a la mostra, i per tant, hem de buscar noves alternatives per tal d'evitar sotmetre aquesta a les contínues isotermes.

Anem a estudiar dos corbes de fusió de dos experiments que hem tractat en aquest apartat per tal d'obtenir una solució.

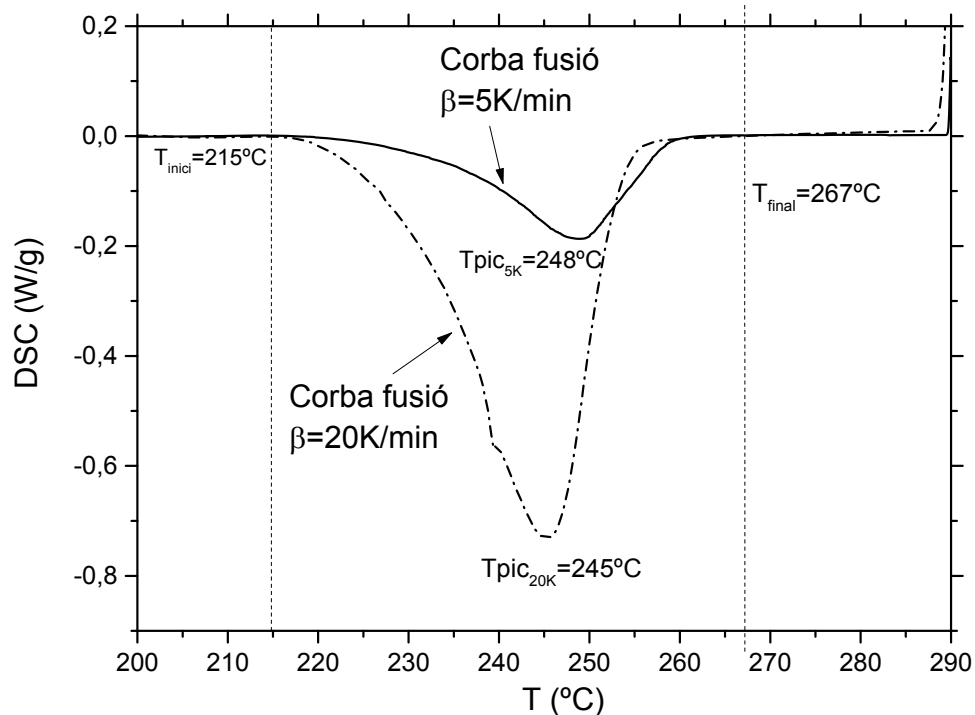


Figura 29: Corbes de fusió de dos experiments de cristallització durant l'escalfament a velocitats $\beta = 5$ i 20K/min .

A la figura 29 veiem les corbes de fusió que estudiarem. Les velocitats de cada experiment són molt diferents, la primera és a 5K/min i la segona a 20K/min . Utilitzem rangs de velocitat extrems per tal d'assegurar que les conclusions que en traiem es puguin extrapolar a tots els casos.

Tal i com podem veure en el gràfic anterior, la fusió del polímer en els dos experiments comença a una temperatura propera als $220\text{ }^\circ\text{C}$ i finalitza sobre els $260\text{-}270\text{ }^\circ\text{C}$. A l'inici de la fusió el pendent de la corba augmenta paulatinament fins a arribar al pic de fusió, moment en el que aquest disminueix fins al valor zero. El valor de la temperatura en el pic de fusió també coincideix en ambdós casos.

L'augment del pendent ens indica que hi ha un increment d'energia absorbida a causa de la fusió. Arribat al punt màxim aquesta absorció d'energia comença a disminuir fins a tornar-se zero, moment en el qual la fusió ha finalitzat. Per tant, com es pot veure en el gràfic, cap als 260 o $270\text{ }^\circ\text{C}$ la fusió ha finalitzat, però per tal d'assegurar que no queda cap cristall

deixarem un marge de temperatura d'uns 20 o 25 °C i seguirem escalfant fins als 290°C. El que no mantindrem després d'escalfar la mostra fins la fusió serà la isoterma.

4.2 Experiments amb la mostra B2

4.2.1 Preparació i estabilització de la mostra

La nova mostra que hem preparat prové també de les polvres que va ratllar en Martí però en aquest cas la massa és de 5'036mg. Per tal d'estabilitzar la mostra hem utilitzat el forn Mettler Toledo. La metodologia utilitzada per estabilitzar la mostra és la següent:

- Introduïr la mostra dins el forn i injectar nitrogen per tal de crear una atmosfera inerta.
- Posteriorment mantenir la mostra en una isoterma de 290°C durant un nombre de minuts igual a la suma dels temps d'isoterma en cadascun dels experiments. En total són 4 experiments i 15 minuts d'isoterma per cadascun, és a dir, 60 minuts.



Figura 30: Forn de l'equip Mettler Toledo utilitzat per estabilitzar la mostra PET B2, $m=5'036\text{mg}$.

Un cop estabilitzat mitjançant el forn ja podem realitzar els experiments de refredament i escalfament.

4.2.2 Realització dels experiments de refredament

Un cop arribats a aquest punt, a partir d'ara els experiments de refredament i d'escalfament seguiran el mateix procediment a l'hora de programar els experiments. Dit això, la metodologia que seguirem en el refredament serà:

- Equilibri de la mostra als 100°C.
- Escalfament de la mostra a 40K/min fins a arribar als 290°C.
- Refredament de la mostra a diferents β depenen de cada experiment.
- Cabal de N₂ emprat en cada experiment de 100 mL/min.

L'ordre del experiments que durem a terme serà el següent:

Nº Experiment	Velocitat de refredament β (K/min)
1	20
2	2,5
3	10
4	5
5	20
6	1,25
7	2,5

Taula 6: Ordre i velocitat dels experiments de refredament, m=5.036mg.

Un cop dissenyats i realitzats els experiments de refredament amb la nova mostra estabilitzada obtenim les corbes que veiem a la figura 31.

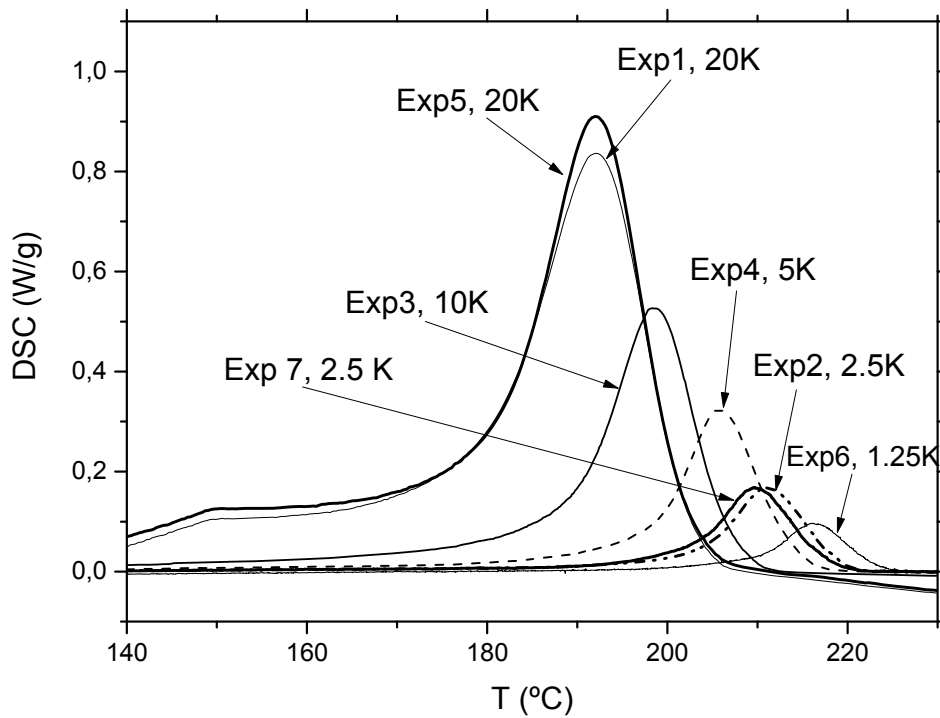


Figura 31: Corbes de cristal·lització dels experiments de refredament .

Analitzant a primer cop d'ull les gràfiques dels experiments realitzats a les mateixes velocitats, experiments 1-5 i 2-7, observem que les corbes pràcticament coincideixen i per tant, el polímer sembla comportar-se de manera força estable. No obstant, anem a analitzar les amplades a mitja alçada, T_{pic} i $(Q_{crist})vs(Q_{fusio})$ amb més deteniment per tal de poder quantificar les diferències i determinar si la mostra és una bona candidata amb la qual realitzar experiments d'escalfament.

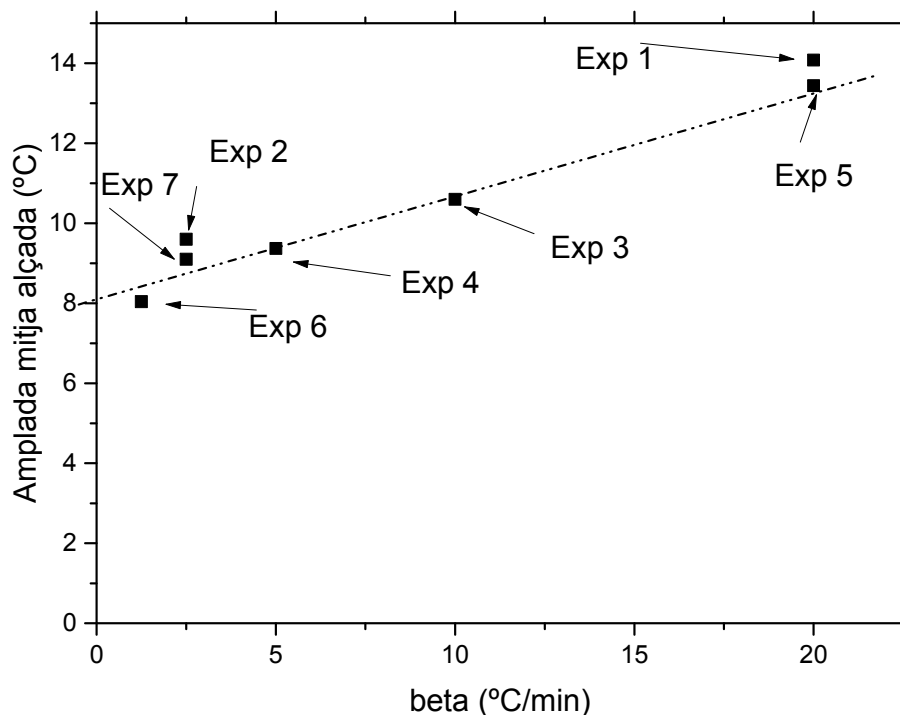


Figura 32: Amplada a mitjana alçada dels experiments de refredament candidats, $m=5'036\text{mg}$.

A la figura 32 tenim representades les amplades de cada experiment amb la seva velocitat. Podem observar que la desviació de l'experiment 1-5 és molt petita, no obstant, entre l'experiment 2 i 7 encara és menor. Això ens indica que pot haver-hi una petita evolució tot i que sembla una mostra amb un bon comportament. Si ens fixem ara en el tercer experiment i posteriors, la mostra s'adequa molt bé a la recta marcada amb punts discontinus i segueix una tendència clara i estable. Cal dir també, que la mostra a velocitat de 1.25K/min pateix una lleugera desviació per sota de la tendència. Aquest fet és possible que estigui causat pel soroll de l'equip a causa de la dificultat que té per a reproduir velocitats de refredament tan petites. No obstant, no té importància ja que en el següent experiment no és torna a reproduir l'error i per tant, queda clar que es deu a un error en la realització de l'experiment i no pas de la mostra.

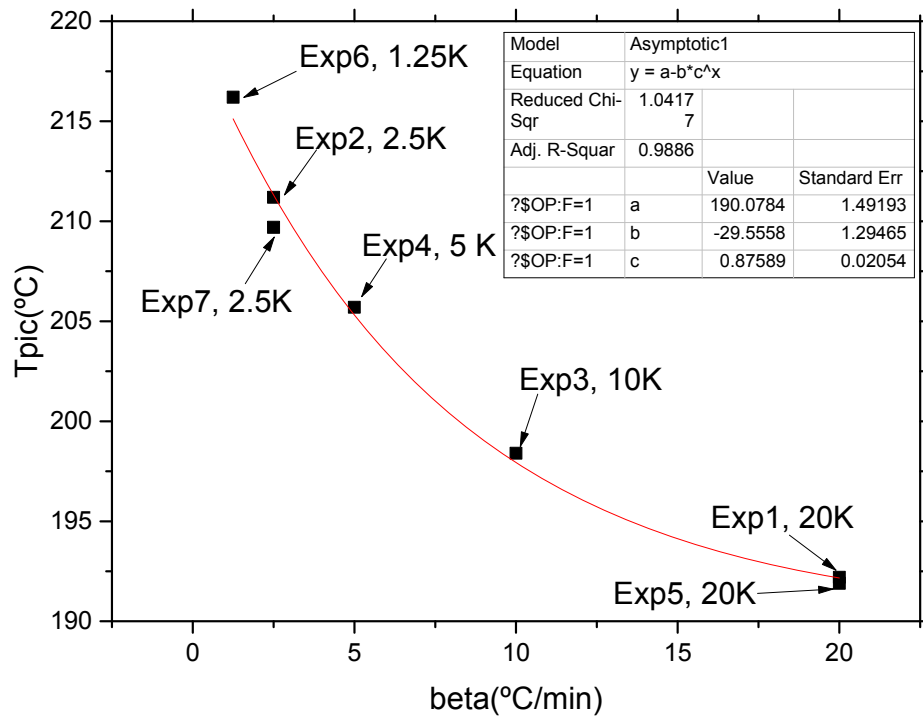


Figura 33: Temperatures del pic de cristal·lització de cada experiment de refredament a cadascuna de les velocitats de refredament.

Un cop hem vist les amplades dels experiments anem a observar que succeeix amb les temperatures a les quals apareix el pic. A la figura 33 veiem com en aquest cas no segueix una tendència lineal sinó més aviat exponencial decreixent. Pel que fa a la temperatura del pic dels experiments de refredament repetits, veiem que presenten diferències molt petites entre elles i tenen una bona correlació dintre de la tendència que segueix la temperatura màxima del pic.

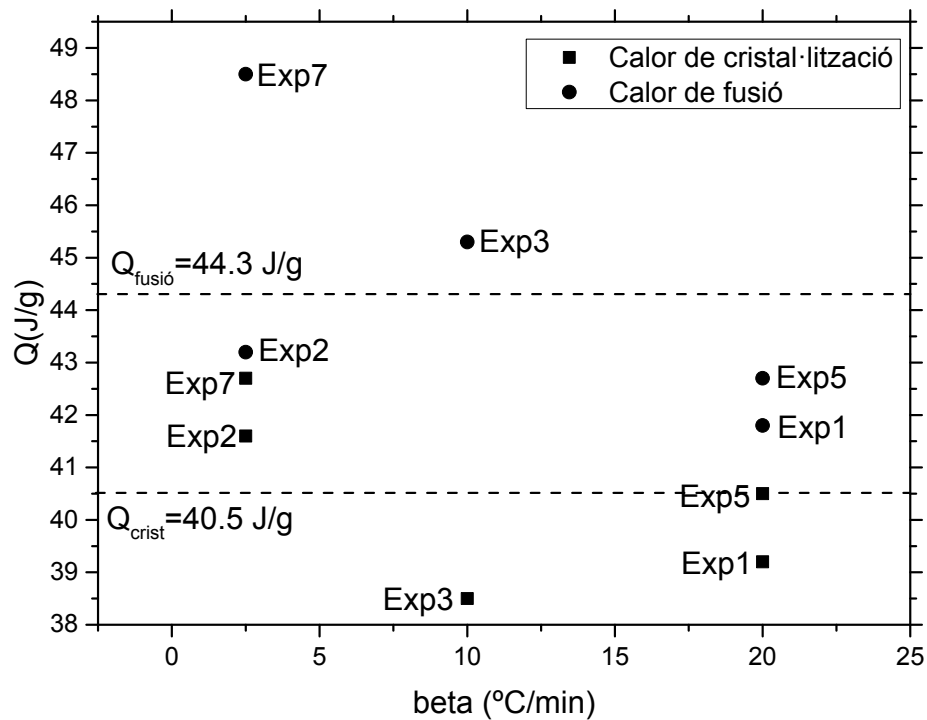


Figura 34: Calors de cristal·lització vs fusió de cinc experiments de refredament a diferents velocitats.

A la figura 34 veiem les calors de cristal·lització en punts quadrats i la calor de fusió en punts rodons. La mitjana de cadascuna de les cristal·litzacions està per sobre dels 40J/g i presenten poca desviació. Fixant-nos en l'ordre dels experiments, no hi ha una relació clara entre el nombre de l'experiment i la calor que se n'obté, ja que l'experiment 1 està per sobre la mitjana mentre el 3 per sota. Tampoc podem establir una relació entre la calor obtinguda i la velocitat de refredament, tal i com podem veure entre els experiments 1-5, 3 i 2-7. Un altre punt és el fet que les calors dels experiments de cristal·lització en els experiments 5 i 7 han augmentat enfront dels mateixos realitzats amb anterioritat, 1 i 2.

Pel que fa a les calors de fusió, hi ha tres experiments amb valors per sota, experiments 1, 2 i 5, i dos per sobre, experiments 3 i 7. Cal dir que la diferència entre els valors de calor durant la fusió i cristal·lització dels experiments 3 i 7 són les més elevades. Cal dir també que la calor de fusió de l'experiment 7 és molt alta i dista molt del valor mig, mentre que l'experiment 1 és el cas oposat. Si analitzem en conjunt els valors mitjans de calor i les

calors de cada experiment en concret, veiem que la divergència no és significativament gran a priori, i per tant, els experiments que utilitzarem seran el 3, 4, 5 i 7.

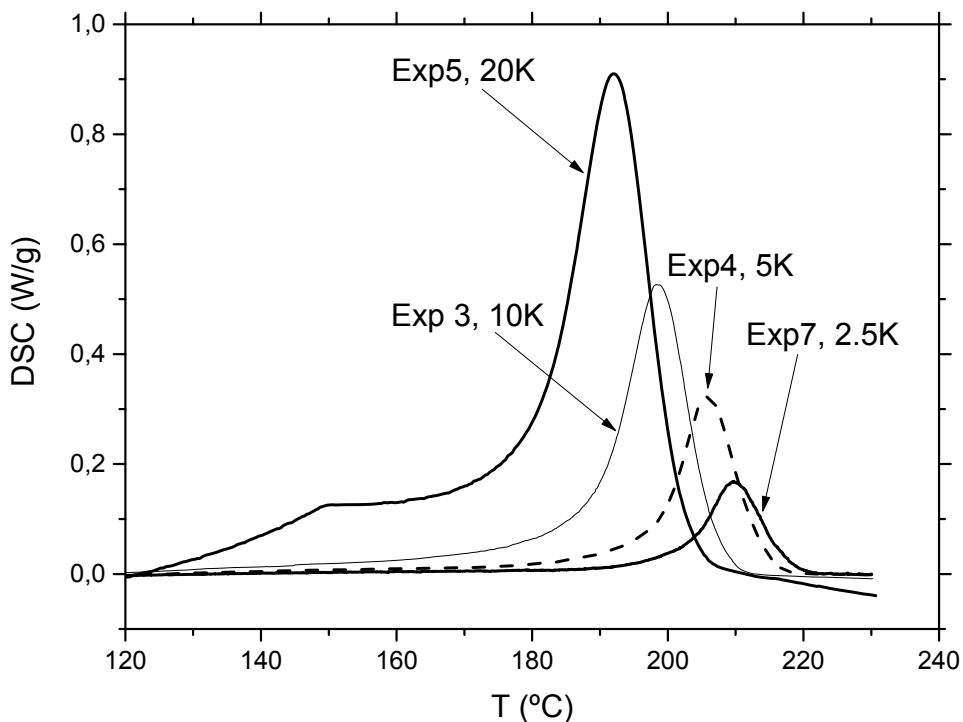


Figura 35: Corbes de cristal·lització dels experiments de refredament escollits.

A la figura 35 podem veure els termogrames dels quatre experiments seleccionats.

4.2.3 Realització dels experiments de cristal·lització durant l'escalfament

La metodologia i ordre dels experiments d'escalfament que realitzarem són:

- Escalfament de la mostra fins als 290°C.
- Tremp de la mostra sobre la superfície metàl·lica.
- Equilibri de la temperatura de la mostra a 100 °C.
- Escalfament de la mostra a la velocitat β de cada experiment fins a arribar als 290°C.
- Cabal de N₂ emprat de 100mL/min.

Nº Experiment	Velocitat d'escalfament β (K/min)
1	40

2	5
3	20
4	10
5	2.5

Taula 7: Ordre i velocitat dels experiments d'escalfament, m=5.036mg.

Les corbes obtingudes del experiments d'escalfament les tenim representades en el termograma de la figura 36.

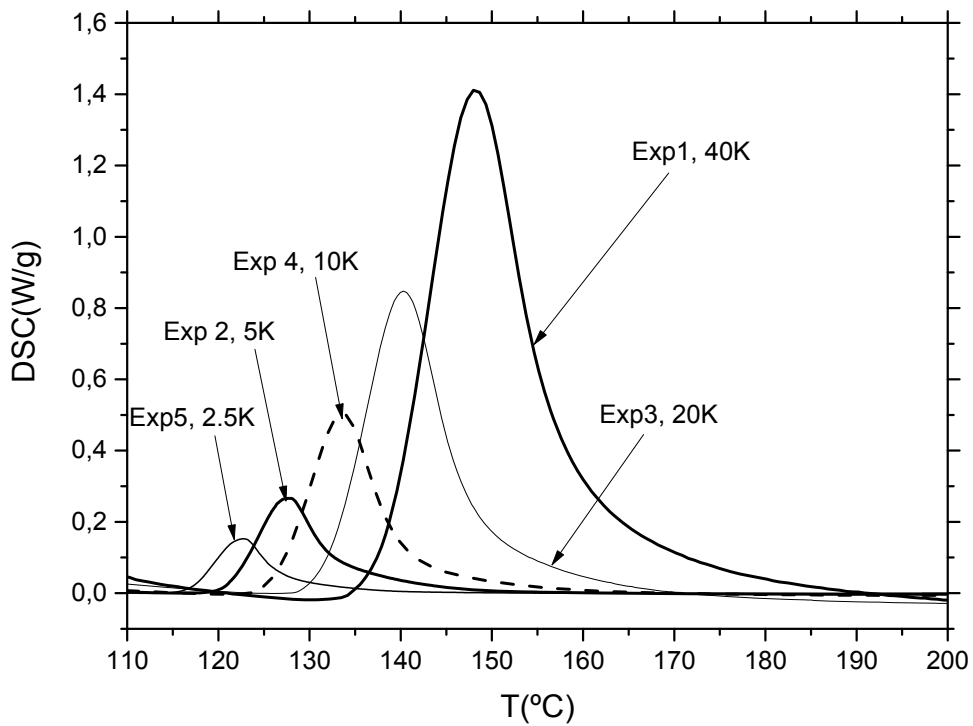


Figura 36: Corbes de cristal·lització de la sèrie d'experiments d'escalfament, m=5'036mg.

A la figura 36 veiem els cinc experiments realitzats a velocitats d'escalfament diferents. Veiem que les corbes presenten bon aspecte a priori, però cal estudiar-les més en detall.

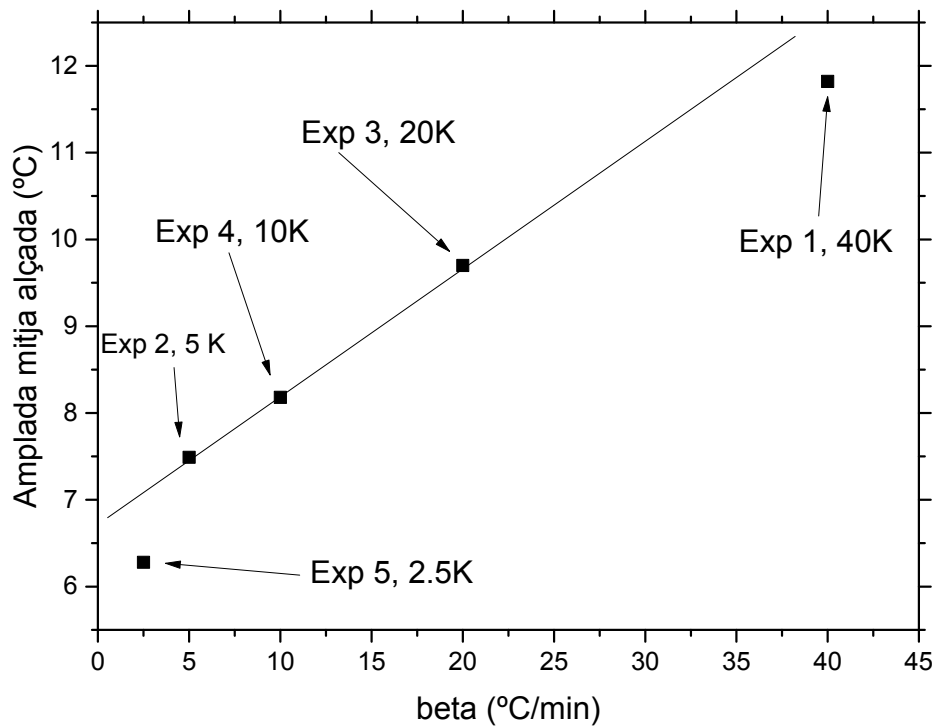


Figura 37: Amplades a mitja alçada de la sèrie d'experiments d'escalfament, $m=5'036\text{mg}$.

Tal i com podem veure a la figura 37, els experiments 1 i 5 pateixen una desviació enfront dels altres tres. Si ens fixem en detall, són els valors més extrems els que pateixen desviacions significatives sobre la tendència marcada, i en el cas de l'experiment 5 la desviació en termes absoluts és molt acusada ja que l'amplada de la corba és més petita que la resta.

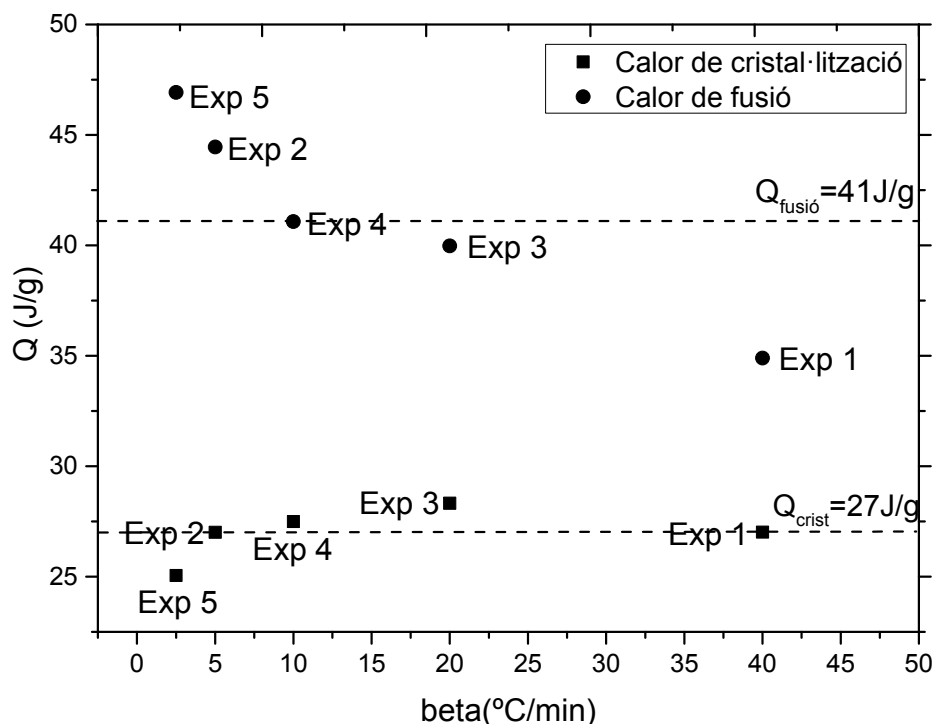


Figura 38: Calors de cristal·lització vs fusió dels cinc experiments d'escalfament, $m=5.036\text{mg}$.

Les calors de cristal·lització dels experiments d'escalfament són molt baixos tal i com es pot veure. La mitjana en el cas de la cristal·lització està entorn els 27J/g, mentre que en el cas de la fusió està sobre els 41J/g. Les divergències són molt grans, prop del 34% de mitjana, i en casos com l'experiment 5, on justament tenim els valors més alt i baix de calor, la diferència s'incrementa fins pràcticament el 50%.

Els experiments de refredament tenen bastant bon aspecte mentre que els d'escalfament no tant.

4.2.4 Ajust dels paràmetres cinètics

Realitzarem un ajust dels paràmetres cinètics per tal de veure com s'alineen els nostres experiments i veure la influència que tenen els mals resultats obtinguts en els experiments d'escalfament. Els ajustos s'han realitzat prenent com a fracció cristal·lina $\alpha=0.4$.

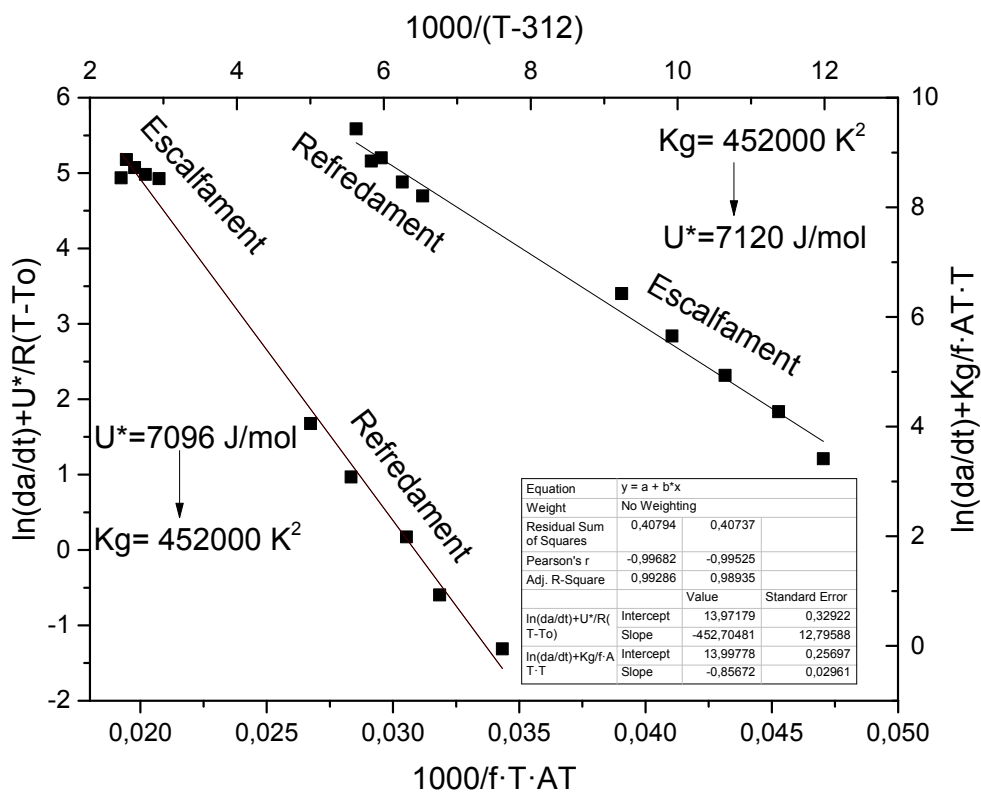


Figura 39: Ajust dels paràmetres cinètics dels experiments d'escalfament i refredament, $\alpha=0.4$.

Tal i com podem veure a la figura 39, els experiments de refredament s'ajusten força bé mentre que els experiments d'escalfament segueixen una tendència diferent i fan desviar la recta de regressió, i com a conseqüència fan que els experiments de refredament ajustin pitjor.

Vist que els experiments d'escalfament ens generen problemes anem a fer el mateix ajust però únicament tenint en compte els experiments de refredament per tal de veure si s'ajusta millor.

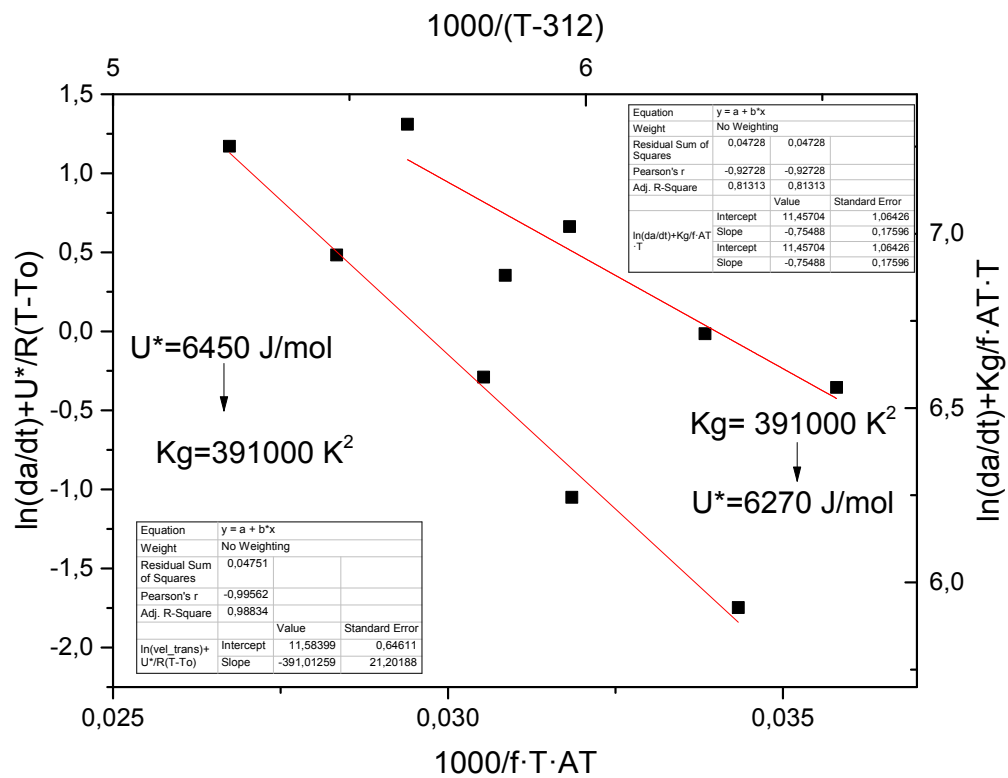


Figura 40: Ajust dels paràmetres cinètics utilitzant els experiments de refredament, $\alpha=0.4$.

Tal i com ens esperàvem i tenint en compte l'escàs nombre de punts de l'ajust, ajustar els paràmetres fent servir només els experiments de refredament dona millors resultats. Aquesta millora en els resultats és lògica, ja que tenim una mostra amb una població d'experiments molt petita, i per tant, la influència que generen els experiments d'escalfament en el conjunt és molt gran.

4.3 Preforma PET

Vist els resultats obtinguts fins ara, optarem per canviar de format i mostra, i utilitzarem una preforma de PET. El motiu rau en que les preformes estan menys processades i potser ens ofereix millors resultats.

4.3.1 Preparació de la mostra

Per a l'obtenció de la mostra partim d'una preforma de la qual n'obtenim anells amb una massa de 215 mg i 3,5mm d'espessor, mitjançant una serra de precisió com es veu a la figura 42. A partir d'aquest anell traurem unes quantes mostres amb una massa d'uns 6 o 7 mg.



Figura 41: Preforma de PET un cop tallada.



Figura 42: Fotografia de la serra de precisió mentre talla la preforma per a obtenir l'anell de 0,62mm.

A partir de l'anell hem tallat tres mostres diferents les masses del quals són: 6'931mg per la primera, 6'753mg per la segona i 7'193mg l'última.

Per tal de saber quina mostra farem servir en els experiments, hem fet tres experiments de prova per tal de veure les formes del pic.

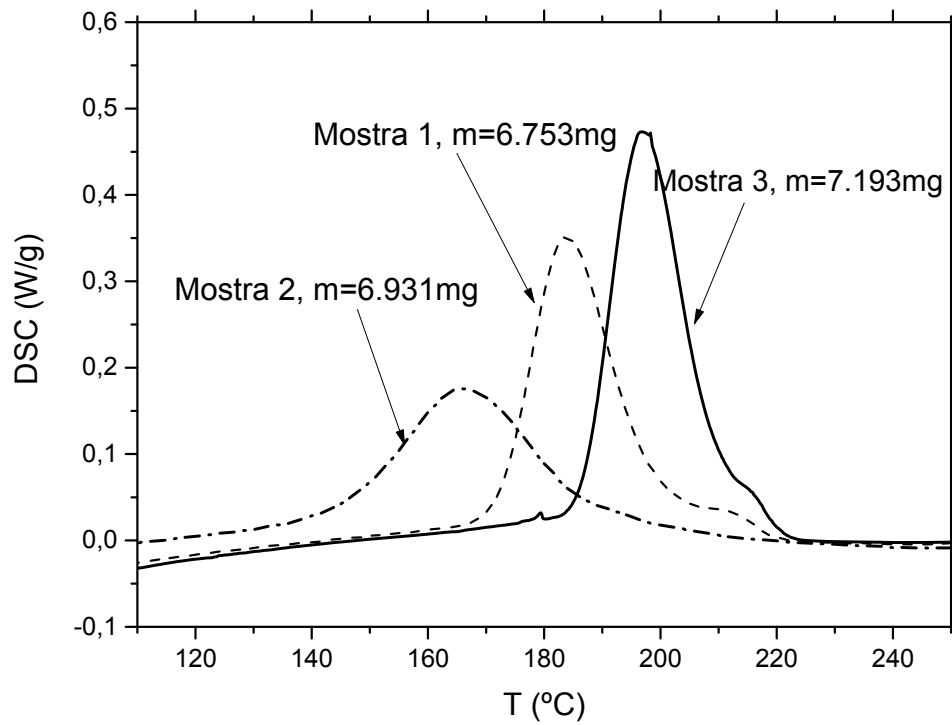


Figura 43: Corbes de cristal·lització a 10K/min durant el refredament de les mostres candidates.

Veient la forma i l'amplada de les corbes de cristal·lització, la que compleix més bé les especificacions és la mostra número 3, i per tant, és la que utilitzarem.

Un cop escollida la mostra de treball, anem a realitzar una sèrie d'experiments de refredament a diferents velocitats per tal d'esbrinar si pot ser una bona mostra.

Les velocitats de refredament β que realitzarem seran les següents:

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

5	5
---	---

Taula 8: Velocitats de refredament dels experiments, $m=7.193\text{mg}$.

El procediment o mètode que es seguirà per tal de realitzar aquests experiments és el mateix descrit en l'apartat anterior:

- Equilibri de la mostra a 100°C .
- Escalfament de la mostra a velocitat $\beta=40\text{K/min}$ fins a arribar als 290°C .
- Refredament de la mostra a la velocitat de refredament (β) de cada experiment fins als 100°C .
- Cabal de N_2 emprat en cada experiment de 100 mL/min .

A la figura 44 podem veure el resultat dels cinc experiments de refredament.

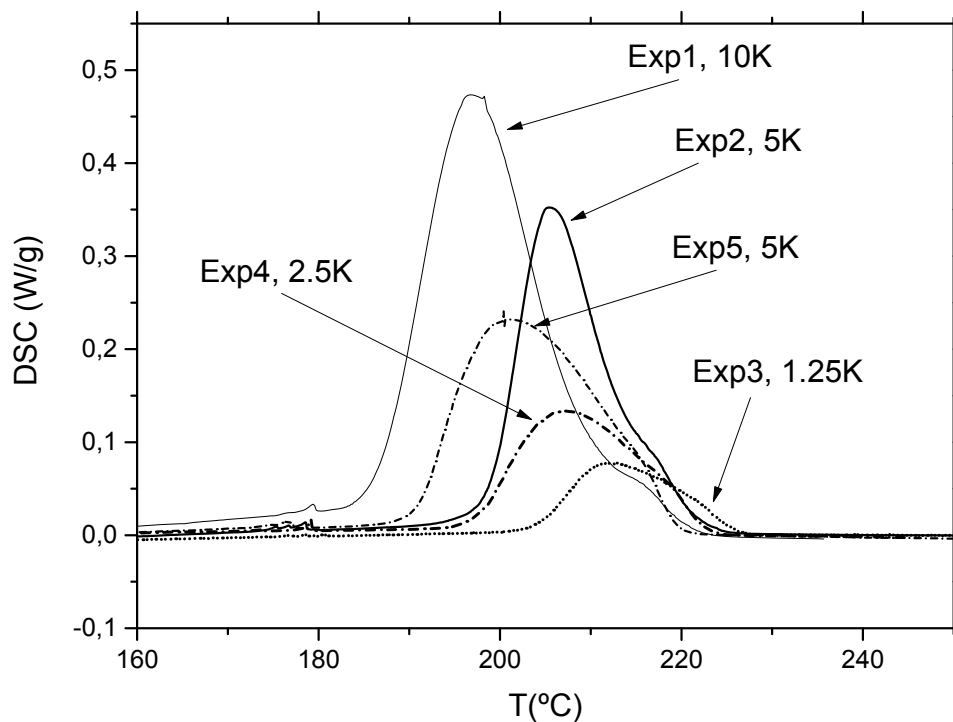


Figura 44: Corbes de cristal·lització durant els experiments de refredament de la preforma a diferents velocitats, $m=7.193\text{mg}$.

Tal i com podem veure analitzant els experiments 2 i 5, realitzats a velocitats $\beta=5$ K/min discrepen bastant entre sí, ja sigui en l'alçada màxima del pic, l'amplada a mitja alçada i la temperatura del pic, T_{pic} . Una altra dada que cal observar és el prepic que es forma a l'inici de les corbes de cristal·lització, que ens indica una possible precristal·lització del polímer. Haurem de repetir un sisè experiment per tal de comprovar si aquesta precristal·lització va en augment i adquireix importància o pel contrari s'estabilitza i ens permet seguir treballant amb ella.

L'experiment que repetirem serà a una velocitat de refredament $\beta=10$ K/min.

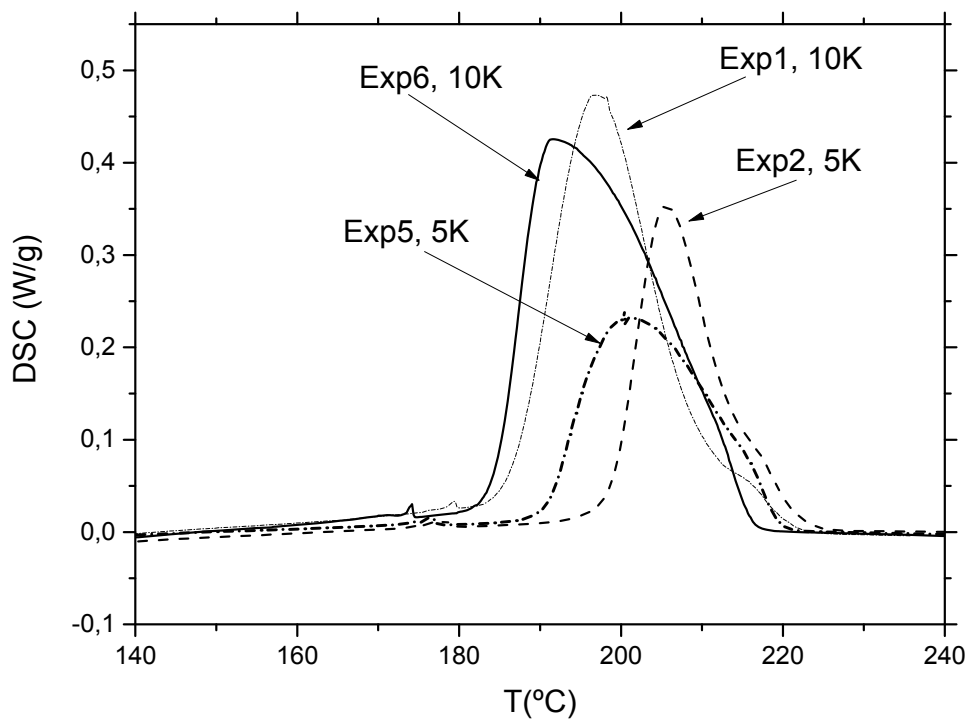


Figura 45: Comparativa dels experiments de refredament repetits a velocitats de 5 i 10K/min, $m=7.193$ mg.

Tal i com podem veure l'evolució de la precristal·lització sembla que no va en augment, ja que com es pot veure en els gràfics els prepics s'han estabilitzat. Un altre factor significatiu és la disminució de la temperatura del pic (T_{pic}) i la disminució de l'altura màxima del pic junt amb l'augment de l'amplada mitja. Per tal de veure millor les amplades de cadascun dels experiments i la seva evolució al llarg dels reiterats experiments anem a graficar-ho a la figura 46.

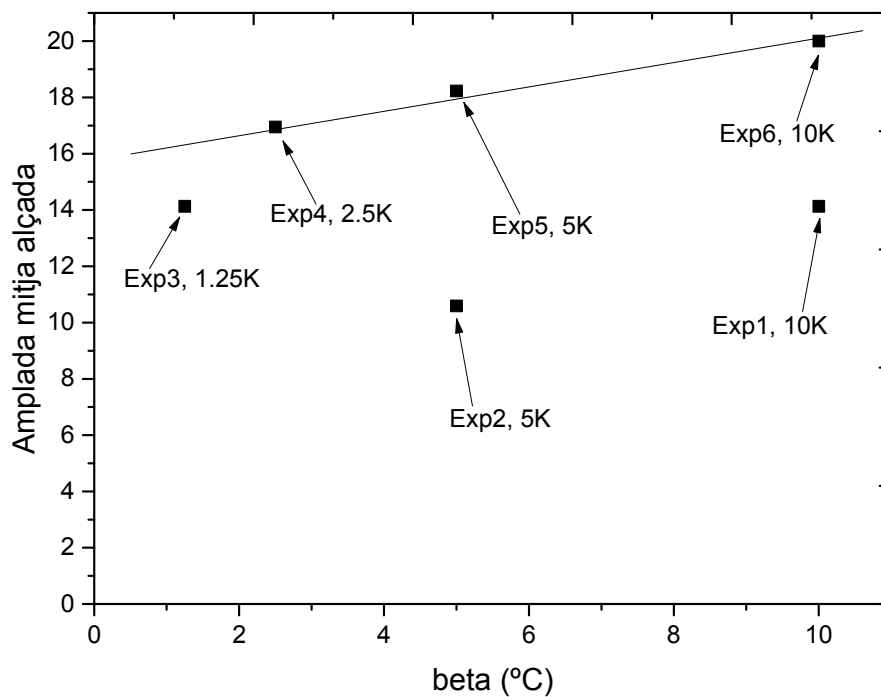


Figura 46: Amplada a mitjana alçada dels experiments de refredament a diferents velocitats, $m=7.193\text{mg}$.

A la figura 46 podem veure la desviació sobre la tendència que hi ha en els primers experiments, on s'observa l'estabilització que la mostra adquireix a partir del quart.

En principi, després d'observar com la precristal·lització existent no va en augment i veient la tendència que segueixen les amplades dels pics un cop estabilitzada la mostra, descartarem les dos primeres mostres i ens quedarem amb els experiments 3, 4, 5 i 6. Tot i que l'experiment 3 es desvia de la tendència, la desviació que sofreix és relativament poca i l'aprofitarem ja que tres experiments són pocs per a obtenir uns bons ajustos.

4.3.2 Realització dels experiments de cristal·lització durant el refredament

Tal i com hem dit a l'apartat anterior, els experiments que utilitzarem per a dur a terme els ajustos i les prediccions seran els que mostrem a la figura 47.

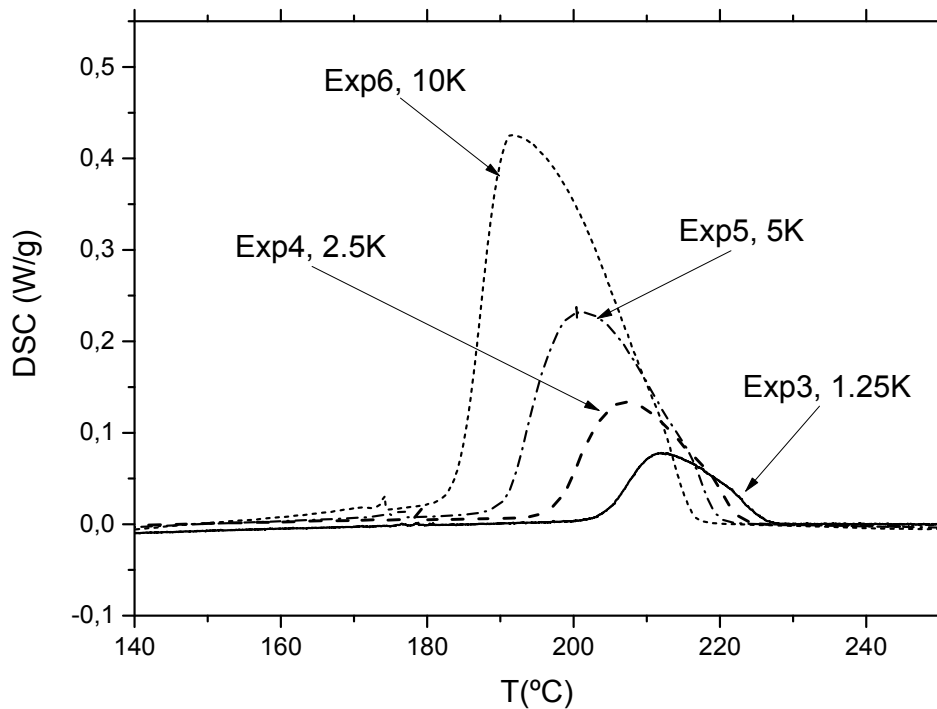


Figura 47: Corbes de cristal·lització dels experiments de refredament escollits, $m=7.193\text{mg}$.

4.3.3 Realització dels experiments de cristal·lització durant l'escalfament

Vist els resultats obtinguts en les mostres anteriors durant l'escalfament, reformularem el mètode que utilitzem abans de continuar amb els experiments de cristal·lització durant l'escalfament.

Hem realitzat dues proves amb la mostra de $m=6.753\text{mg}$ per evitar sotmetre la mostra de treball a experiments innecessaris, i hem fet un tremp de dues maneres diferents per tal de poder comparar els resultats.

A la figura 48 veiem les corbes obtingudes escalfant a una velocitat de 40K/min en ambdós casos.

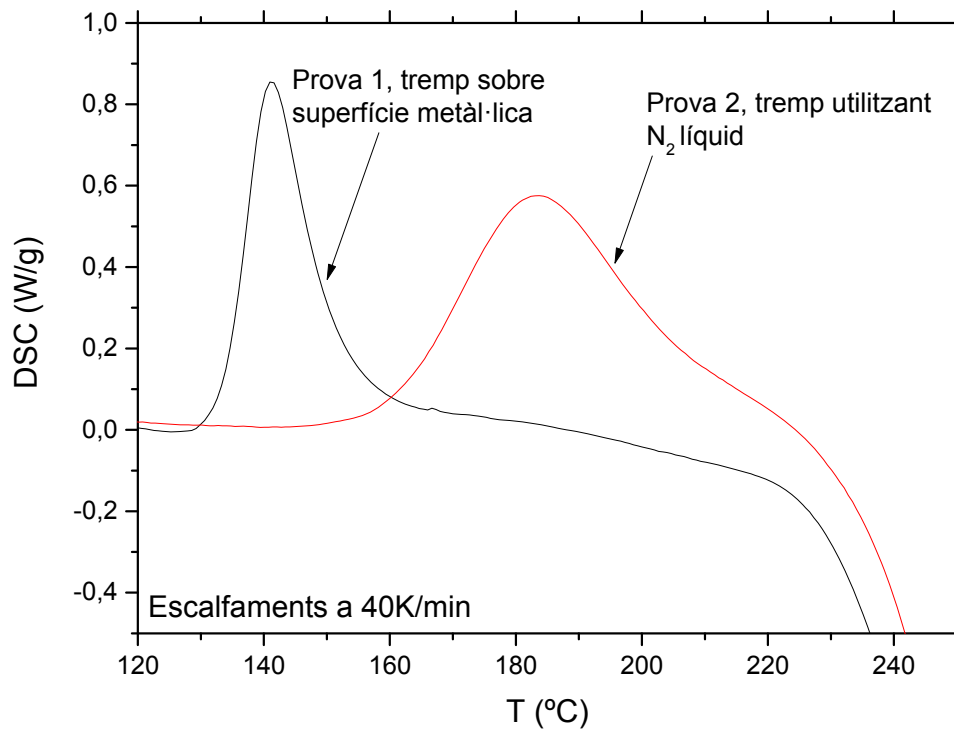


Figura 48: Estudi de la cristal·lització durant l'escalfament utilitzant dos tremps diferents, $\beta=40\text{K/min}$.

En la primera prova l'escalfament s'ha dut a terme amb les mateixes condicions que fins ara. Per a dur a terme el segon experiment, s'ha usat N_2 líquid en el tremp i s'ha disminuït la temperatura d'equilibri de la mostra, i com es pot veure, ens dóna una corba desplaçada cap a la dreta i que es troba amb la fusió. Aquest fenomen és causat pel bon funcionament del tremp, que ha evitat la formació de cristalls dins el polímer, fent que hagi hagut de nuclear desde zero retrardant-ne la formació de cristalls. Si això hi sumem l'elevada velocitat a la qual hem escalfat el polímer, ha propiciat que l'aparició de la fusió interrompi la cristal·lització abans que aquesta hagués finalitzat. Podem veure doncs, la importància del tremp amb N_2 líquid i equilibrar la mostra per sota de la temperatura de transició vítria. D'aquesta manera garantitzem que la mostra té més temps per a cristal·litzar i podrem observar-la tota.

Per tant, el nou mètode emprat per a dur a terme els experiments de cristal·lització durant l'escalfament serà el següent:

- Escalfament de la mostra fins als 290°C.
- Trep de la mostra sumergida en N₂ líquid.
- Equilibri de la temperatura de la mostra a 35 °C.
- Escalfament de la mostra a la velocitat β que requereixi cada experiment fins a arribar als 290°C.
- Isotherma de 2 minuts a 290°C.
- Cabal de N₂ emprat en cada experiment de 100 mL/min.

Les velocitats a les quals realitzarem els experiments d'escalfament seran les següents:

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

Taula 9: Velocitats d'escalfament dels experiments.

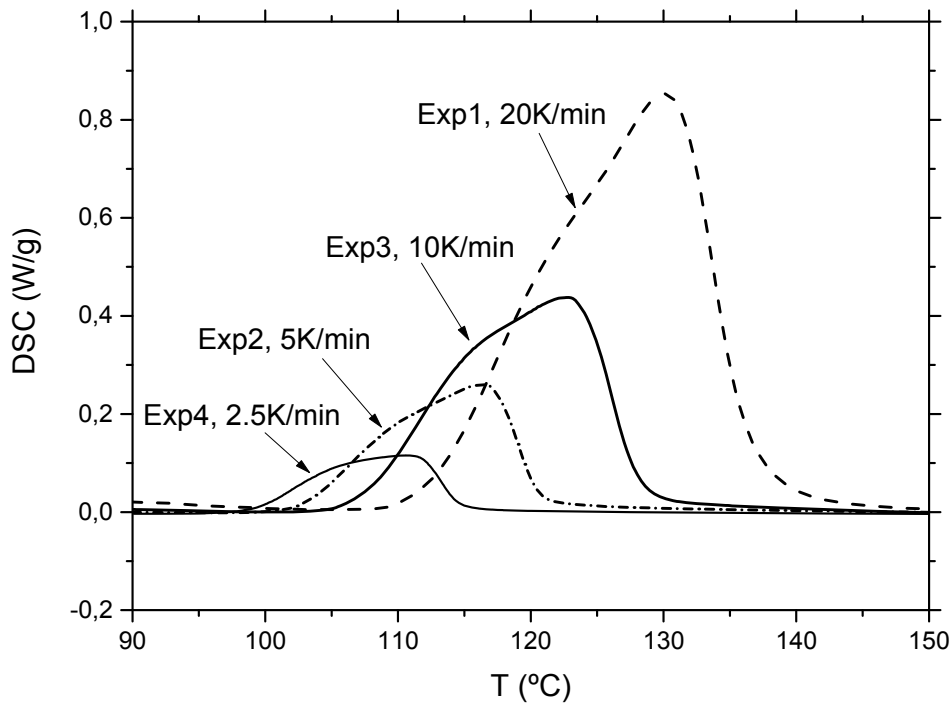


Figura 49: Corbes de cristal·lització dels experiments d'escalfament a diferents velocitats β , $m=7.193\text{mg}$.

En els experiments d'escalfament veiem com els pics que ens apareixien a les corbes de cristal·lització durant el refredament segueixen apareixen i no sembla que disminueixin, ans el contrari. A simple vista sembla que adquireixen major importància i van en augment a mesura que incrementem el nombre d'experiments realitzats amb la mostra. Per tal de confirmar aquestes sospites anem a estudiar les amplades a mitja alçada d'aquests experiments i les calors de cristal·lització.

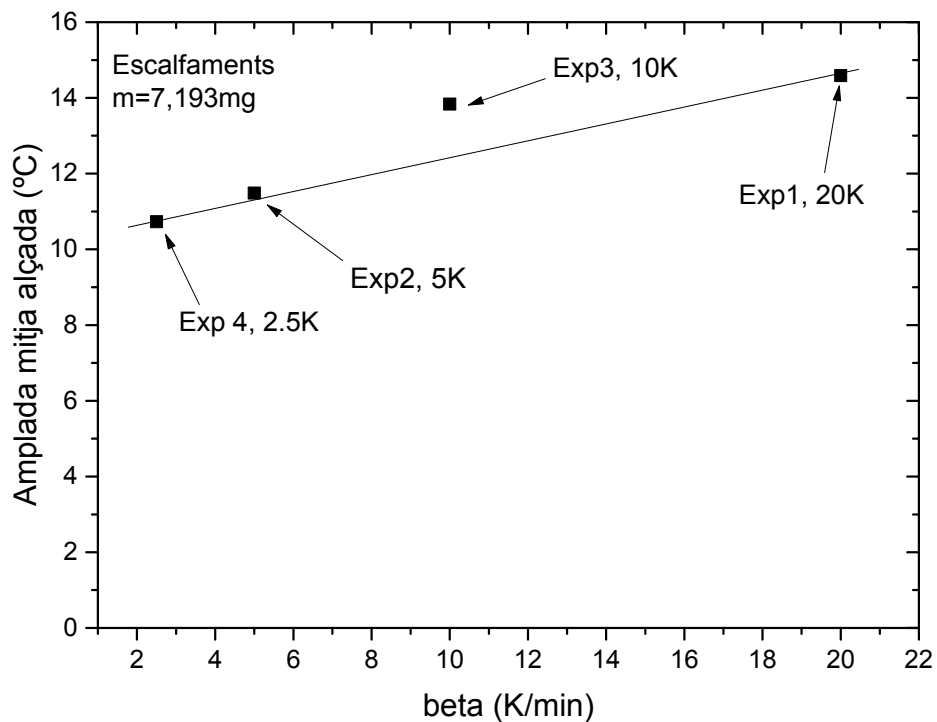


Figura 50: Amplada a mitja alçada dels experiments d'escalfament, m=7.193mg.

Tal i com veiem a la figura 50, les amplades dels experiments s'alineen força bé i no sembla que els prepics vagin en augment. Els experiments 1, 2 i 4 es troben pràcticament dins la recta i és en l'experiment 3 on hi ha una discrepància d'uns 1'5°C.

Un cop vist que els prepics no tenen influència per a dur a terme els ajustos anem a avaluar les calors de refredament i escalfament dels experiments realitzats per tal de veure si disten molt entre sí.

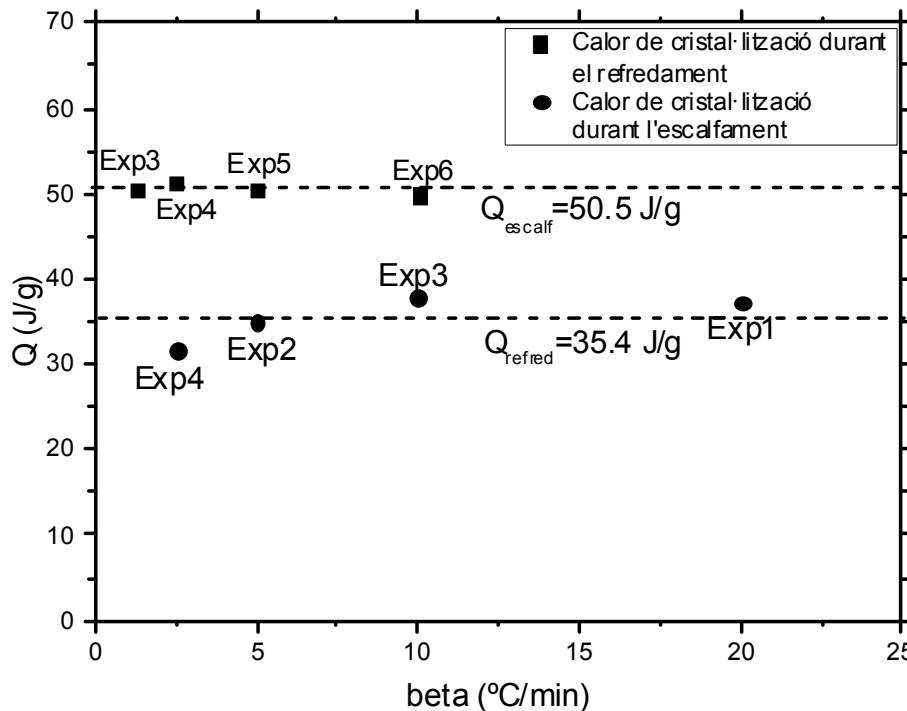


Figura 51: Comparativa de les àrees de cristal·lització dels experiments d'escalfament i refredament, $m=7.193\text{mg}$.

Les calors de cristal·lització que es mostren a la figura 51 mostren una discrepància significativa entre les calors obtingudes en la cristal·lització durant el refredament i l'escalfament. En el gràfic podem veure que la calor despressa en els experiments de refredament té un valor mig de 50.5 J/g mentre que en els d'escalfament no arriba tan sols als 40 J/g , concretament és de 34.5 J/g . A pesar d'aquest fenomen tots els valors estan propers a la mitjana i no n'hi ha cap que es desvii molt. No obstant, si avaluem la diferència entre ambdós valors promitjos és del 30%.

Veient els resultats obtinguts realitzarem un ajust abans de decidir descartar la mostra, ja que així podrem verificar si obtenim bons resultats.

4.3.4 Ajust de la cinètica de cristal·lització

En aquest apartat realitzarem un primer ajust del mètode de Friedman per tal de veure com es comporten els experiments realitzats. La finalitat de realitzar un ajust dels experiments no és més que la de determinar els paràmetres cinètics i saber si els experiments linealitzen bé

amb els paràmetres. D'aquesta manera podrem veure quins són els experiments que fallen, i en cas de que fallin, podrem prendre decisions que ens permetin avançar.

Per a representar les gràfiques fixarem un grau de cristal·lització $\alpha = 0.4$.

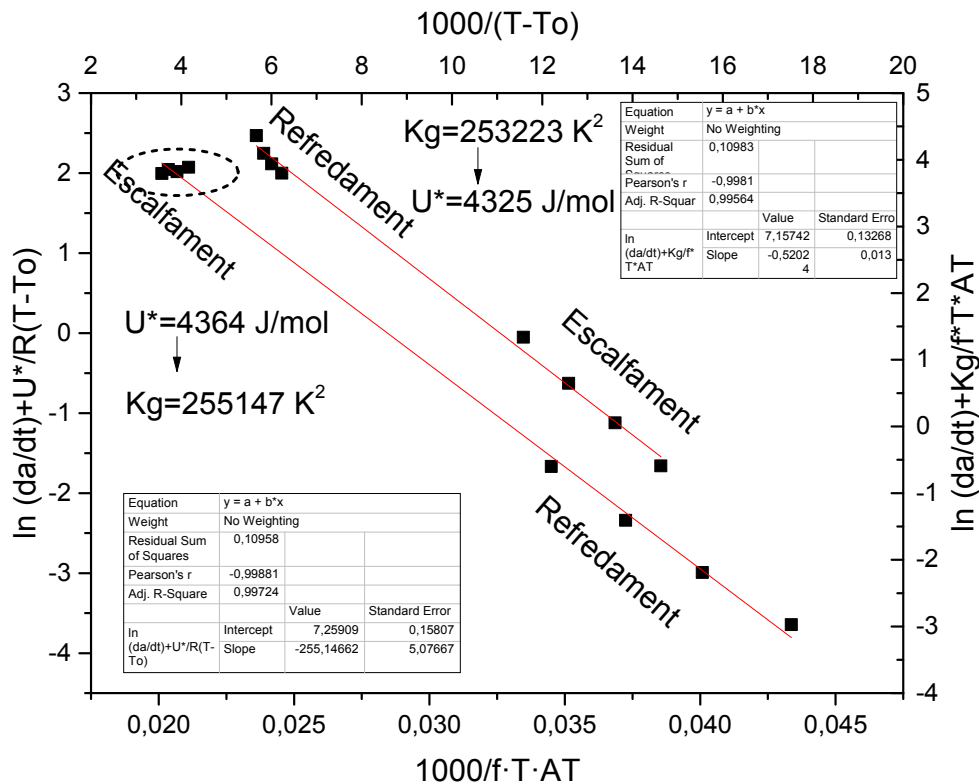


Figura 52: Representació dels paràmetres cinètics obtinguts mitjançant l'ajust cinètic.

Veient l'ajust final de la figura 52, podem observar que la tendència dels experiments d'escalfament i els experiments de refredament en l'ajust discrepen de la tendència i apunten cap a direccions diferents. Fixant-nos en els experiments d'escalfament que estan amb línia discontinua veiem que la tendència que presenten s'allunya moltíssim de la marcada per la recta. Això és un problema ja que hi haurà un rang de temperatures en el qual la predicció no serà correcta, i per tant, els resultats no seran els esperats.

Els ajustos no tenen una bona alineació, i per tant, buscarem una nova mostra.

4.4 Experiments amb la mostra A

Veient els resultats obtinguts fins ara i un cop vist que la mostra d'en Martí segueix en bon estat, hem decidit que utilitzarem les seves mostres i durem a terme els experiments de

cristallització de nou. Per dur a terme els experiments de refredament usarem la mostra de massa de 4'169mg, i pels d'escalfament la de 4'291mg. Aquest apartat el dividirem en tres supapartats: en el primer mostrarem els resultats obtinguts per en Martí Cros, en el segon mostrarem els nostres experiments d'escalfament i refredament i a l'últim explicarem les prediccions obtingudes i les compararem amb els experiments dissenyats per a corroborar-les. Cal dir que per a dur a terme els experiments de comprovació s'utilitzarà la mostra de 4'169 mg, tant en les prediccions durant el refredament com en les prediccions durant isoterma.

4.4.1 Resum dels resultats obtinguts per en Martí

A la figura 53 i 54 podem veure les corbes dels experiments de refredament i escalfament d'en Martí utilitzats per a dur a terme les prediccions.

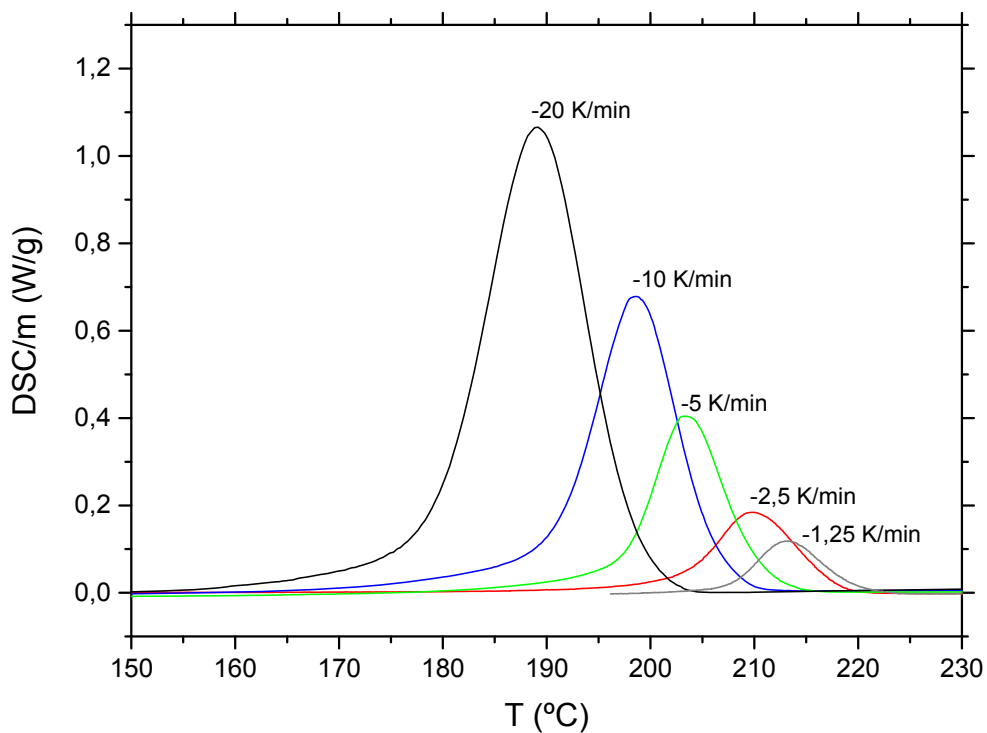


Figura 53: Experiments durant el refredament d'en Martí utilitzats per les prediccions, $m=4'169\text{mg}$.

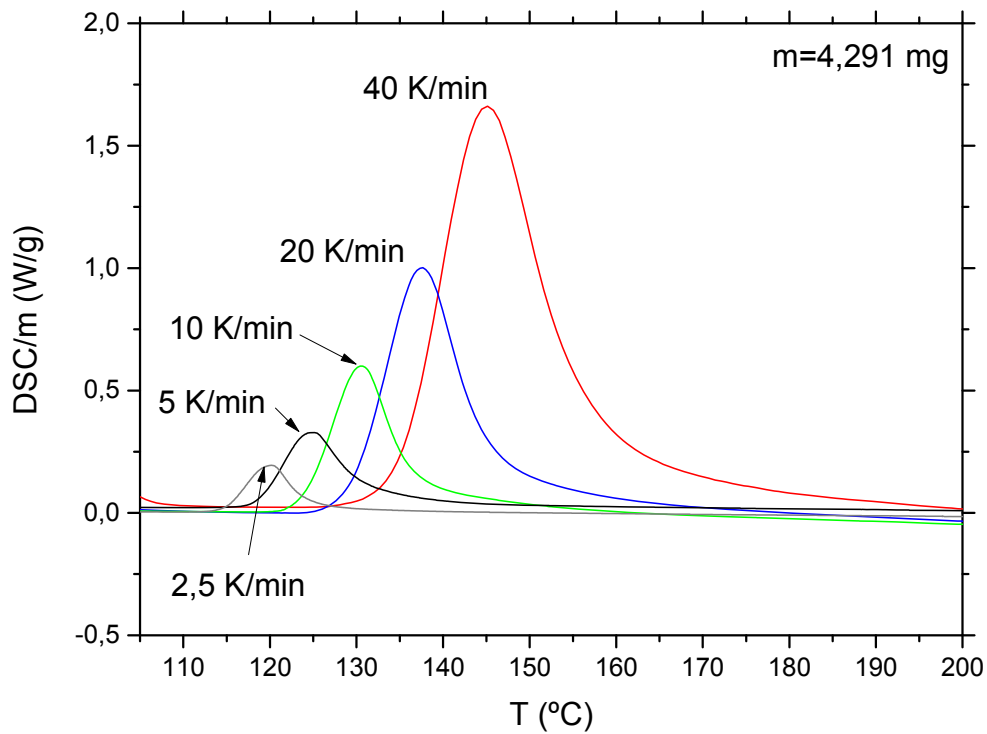


Figura 54: Experiments durant l'escalfament d'en Martí utilitzats per les prediccions, $m=4,291\text{mg}$.

A partir d'aquests experiments va realitzar les prediccions de cristal·lització durant el refredament i l'escalfament per separat amb l'ajuda del programa d'en Jordi Farjas, i els va comparar amb els mateixos experiments. En el nostre cas en canvi, utilitzarem ambdós experiments per a obtenir el paràmetres cinètics i les prediccions. Dit això, pel refredament es van dur a terme a $\beta=-2,5$ i -5 K/min , i per l'escalfament a $\beta=5\text{ K/min}$.

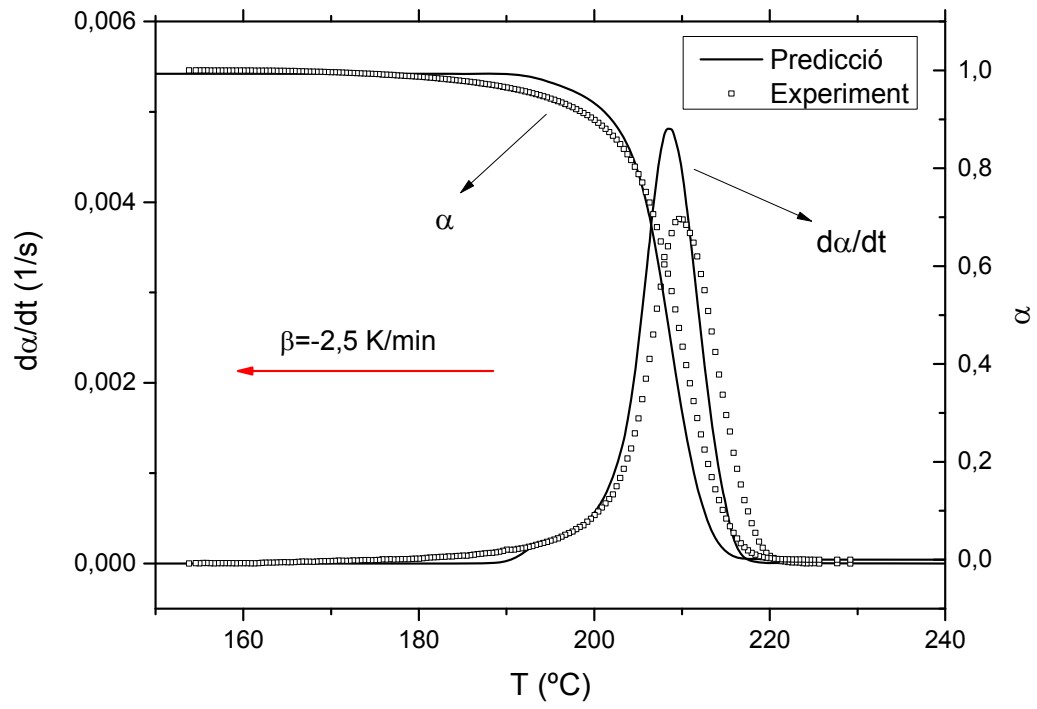


Figura 55: Corbes de cristal·lització predites i experimentals durant el refredament realitzades per en Martí, $\beta = -2,5 \text{ K/min}$.

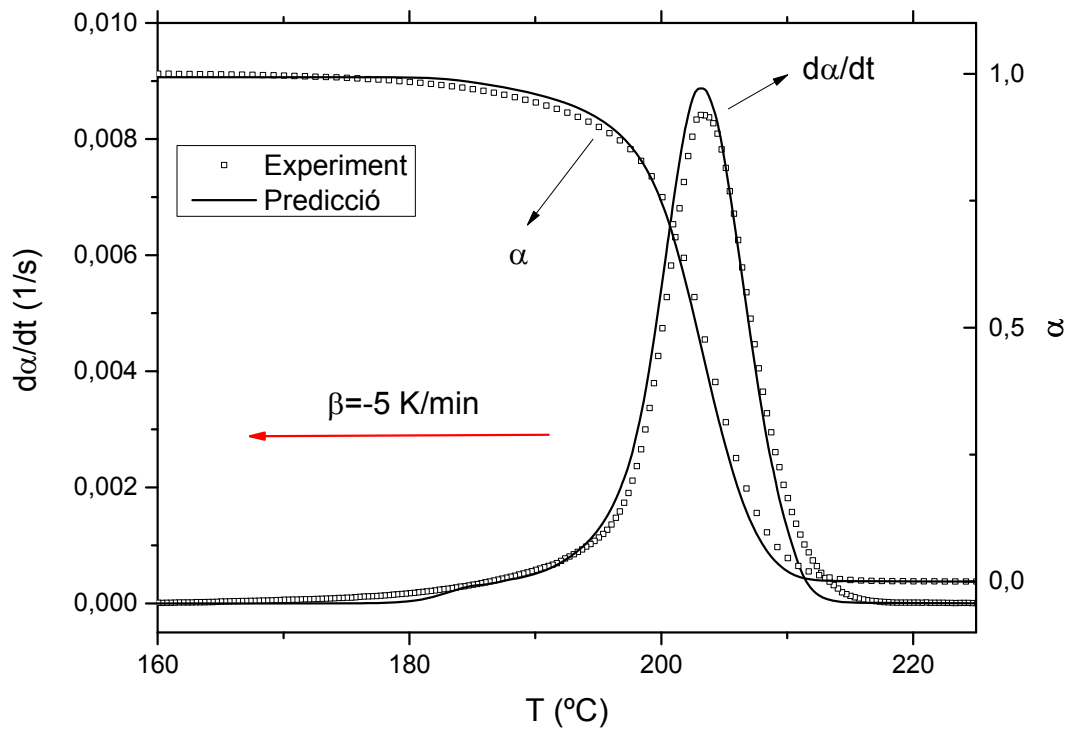


Figura 56: Corbes de cristallinitat predites i experimentals durant el refredament realitzades per en Martí, $\beta = -5$ K/min.

La velocitat de cristallització predita a $\beta = -2,5$ K/min es desvia força de l'experimental. En canvi, en el cas de $\beta = -5$ K/min, les corbes de la velocitat i grau de cristallinitat són molt semblants. La corba obtinguda a $\beta = -5$ K/min s'ajusta millor que la obtinguda a $\beta = -2,5$ K/min, ja que segons en Martí l'experiment de 2,5 K/min va tenir un mal contacte tèrmic.

Un cop vistes les prediccions de cristallinitat durant el refredament d'en Martí, mostrarem les obtingudes durant l'escalfament. A la figura 55 veiem les corbes corresponents a la velocitat de $\beta = 5$ K/min.

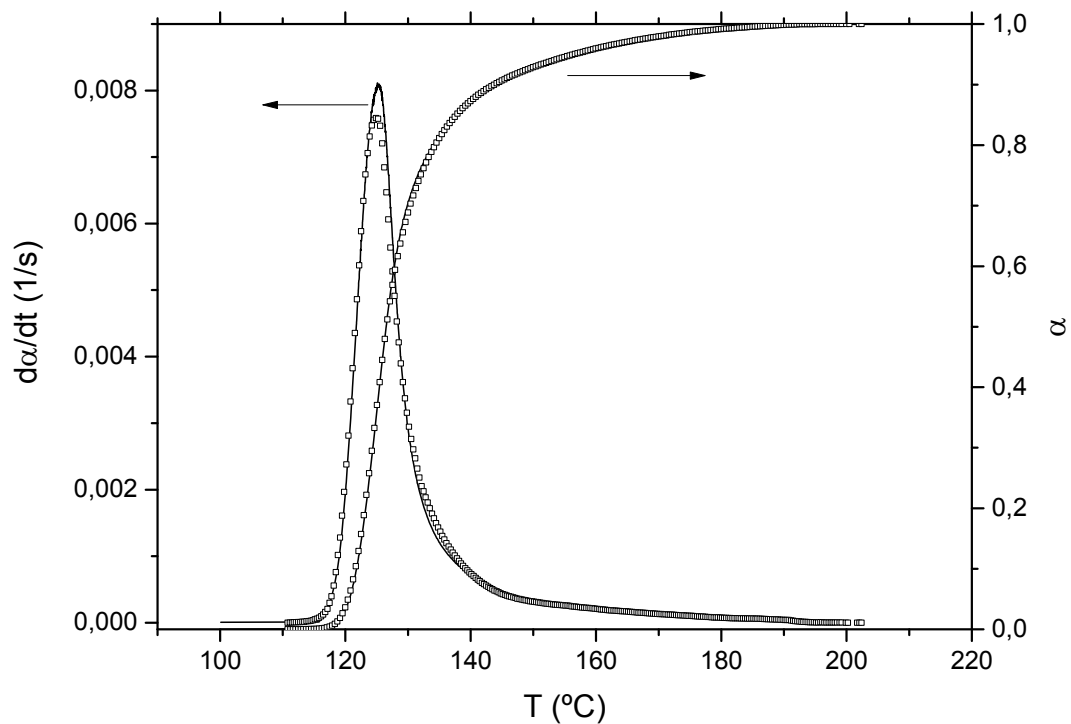


Figura 57: Corbes de cristal·lització predites i experimentals durant l'escalfament realitzes per en Martí, $\beta = -5\text{K/min}$.

Com en el cas de la figura 57, les corbes s'aproximen molt amb una petita discrepància en el cas de la corba de velocitat de cristal·lització, on el pic és lleugerament inferior a l'experimental. Com es pot veure en tots els casos, la predicció del grau de cristal·lització és molt més exacta que la velocitat de cristal·lització.

Un cop vistes les prediccions durant el refredament i l'escalfament anem a veure les corbes TTT obtingudes per en Martí a partir de les prediccions durant les isoterms. Les prediccions es van realitzar usant els experiments de refredament per definir la part superior del nas i els d'escalfament per definir la part inferior. Les temperatures escollides per fer les prediccions isoterms van ser: 100, 125, 150, 175, 200 i 225 °C pel cas del refredament i 100, 120, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230 i 240 °C pel cas de l'escalfament. Els graus de cristal·lització que es van fixar van ser $\alpha = 0,01, 0,25, 0,5, 0,75$ i $0,99$ per a cadascuna de les temperatures. A la figura 58 mostrem el diagrama predit.

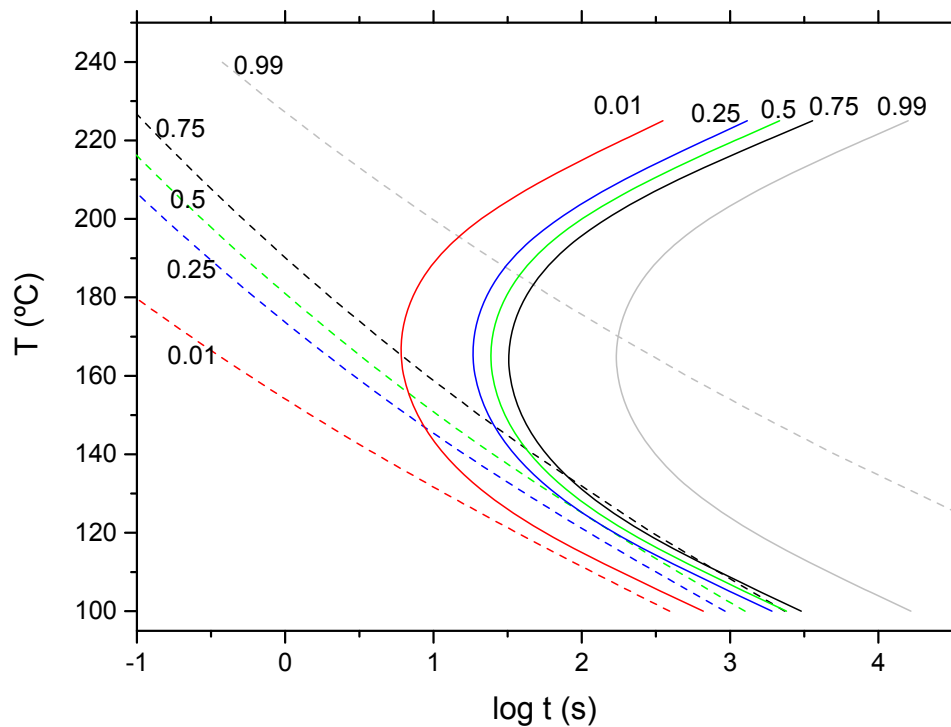


Figura 58: Superposició de les dues prediccions del diagrama TTT elaborat per en Martí.

A la figura 58 apareixen les dues corbes predites, en línies discontinues la realitzada mitjançant els experiments d'escalfament i en línies continues mitjançant els experiments de refredament. Com es pot veure en el gràfic, la part inferior del nas predita mitjançant els experiments de refredament és força bona i coincideix amb les corbes obtingudes de la predicció a partir dels experiments d'escalfament, exceptuant el cas de $\alpha=0.99$ que es desvien moltíssim entre sí.

Arribats a aquest punt veiem que en Martí va obtenir força bons resultats, no obstant, nosaltres pretenem millorar el mètode utilitzant els dos experiments per a obtenir els paràmetres cinètics i realitzar les prediccions a posteriori. Un altre punt diferenciador serà el disseny d'experiments amb el pròposit de constatar les prediccions realitzades.

4.4.2 Nous experiments de cristal·lització durant el refredament

Els experiments de refredament que hem realitzat segueixen l'ordre que veiem a la taula 10:

Nº Experiment	Velocitat de refredament β (K/min)
1	2'5
2	10
3	5
4	20
5	1'25

Taula 10: Ordre dels experiments de cristal·lització durant el refredament, $m=4'169\text{mg}$.

A la figura 59 podem veure les corbes de cristal·lització dels experiments realitzats durant el refredament.

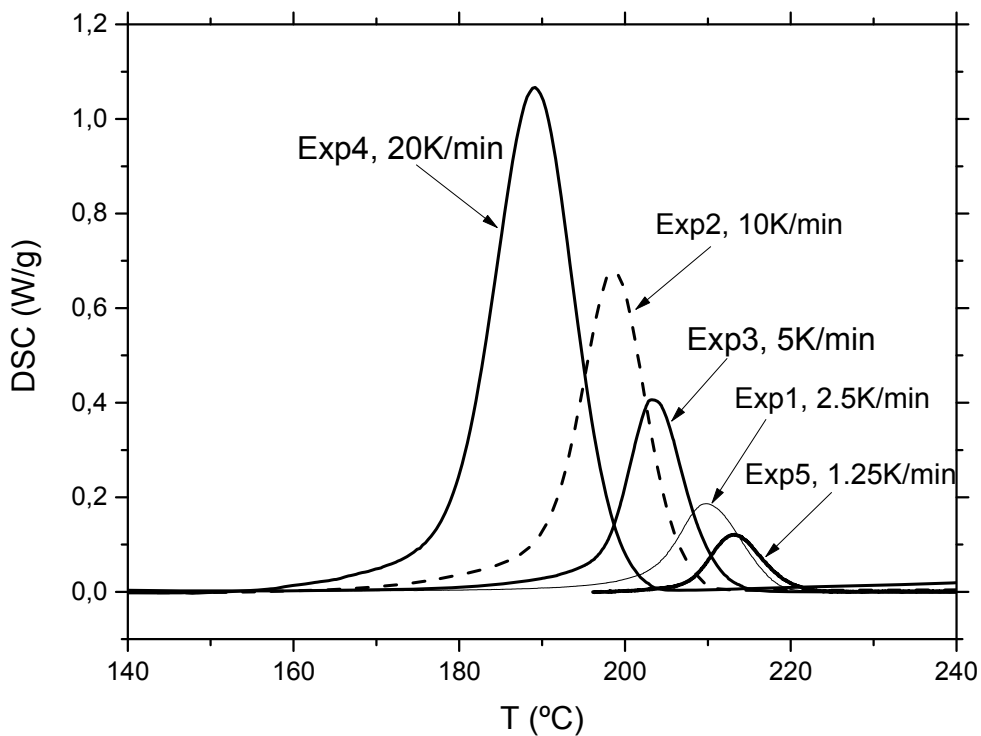


Figura 59: Corbes de cristal·lització dels experiments de refredament, $m=4'169\text{mg}$.

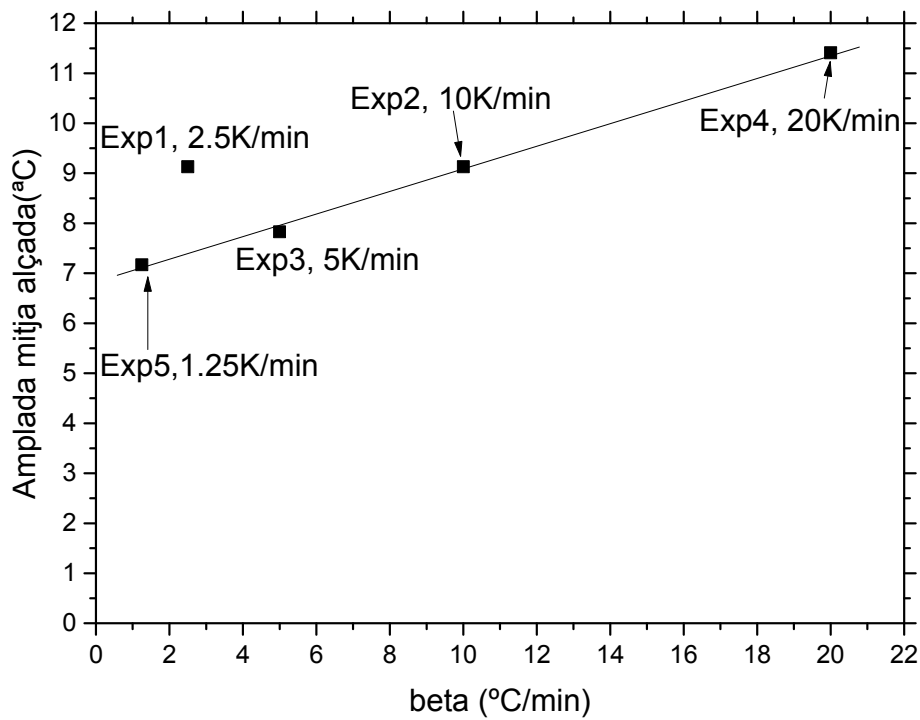


Figura 60: Amplada a mitja alçada dels experiments de refredament, $m=4'169\text{mg}$.

Si analitzem les amplades de les corbes de cristal·lització dels experiments de refredament veiem que la tendència que presenten és bona, a excepció de l'experiment 1 que es desvia lleugerament $1'5^\circ\text{C}$ per sobre.

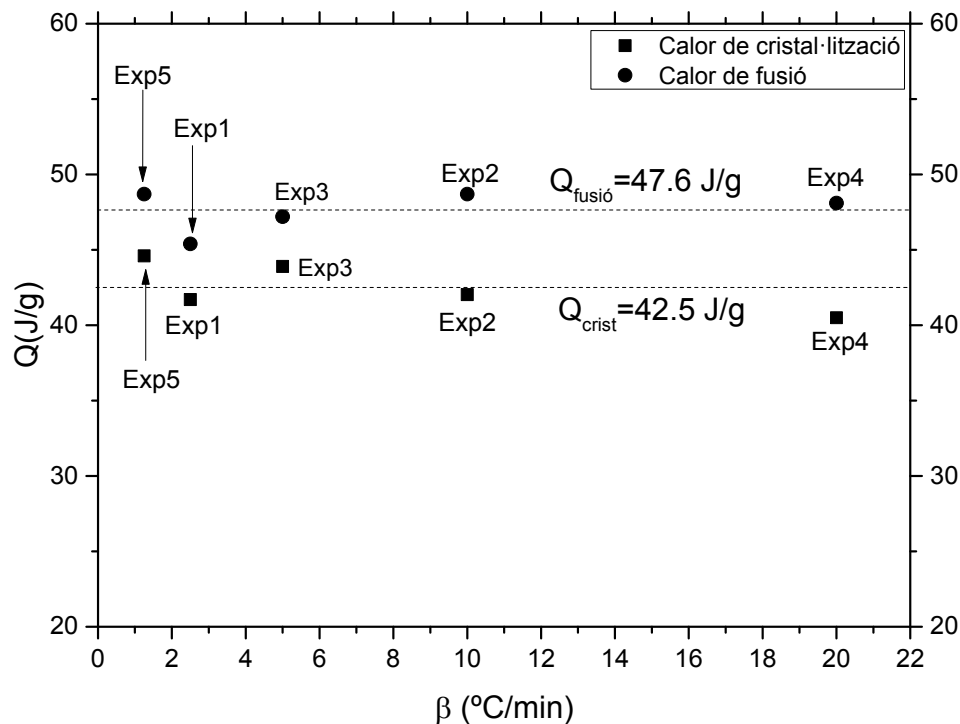


Figura 61: Calors de cristal·lització vs calors de fusió de cadascún dels experiments de refredament, $m=4'169\text{mg}$.

Com es pot veure a la figura 61, les calors de cristal·lització són bones, estan entorn els 42'5 J/g de mitjana, mentre les de fusió entorn els 47'6 J/g de mitjana. Si ens fixem en cadascún dels experiments, els experiments que presenten més desviació entre la calor de cristal·lització i fusió són els realitzats a major velocitat de refredament, és a dir, a 20K/min i 10K/min. A mesura que disminuïm la velocitat de refredament la desviació entre les àrees de fusió i cristal·lització disminueix. Veiem doncs, que hi ha una tendència a cristal·litzar millor quan refredament a velocitats més baixes, a pesar que l'experiment 1 fet a 2'5K/min segueix essent una excepció, i té una àrea relativament petita. Si ens fixem en les àrees i amplades obtingudes en l'experiment 1 veiem que la mostra pot haver sofert una petita evolució que s'ha estabilitzat a partir del segon experiment.

4.4.3 Nous experiments de cristal·lització durant l'escalfament

Els experiments d'escalfament segueixen el següent ordre de realització:

Nº Experiment	Velocitat d'escalfament β (K/min)
1	40
2	20
3	10
4	2.5

Taula 10: Ordre de realització dels experiments d'escalfament a diferents velocitats, $m=4'291\text{mg}$.

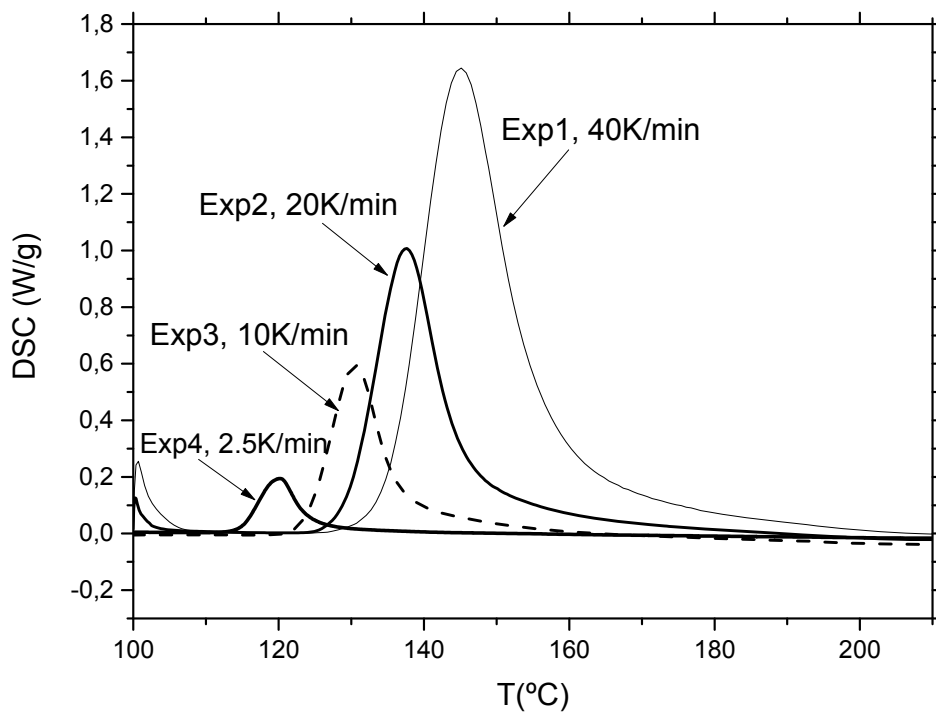


Figura 62: Corbes de cristal·lització dels experiments d'escalfament a diferents velocitats, $m=4'291\text{mg}$.

A la figura 62 podem veure les corbes obtingudes dels experiments realitzats. A continuació analitzem les amplades a mitja alçada i les calors de cristal·lització enfront les de fusió.

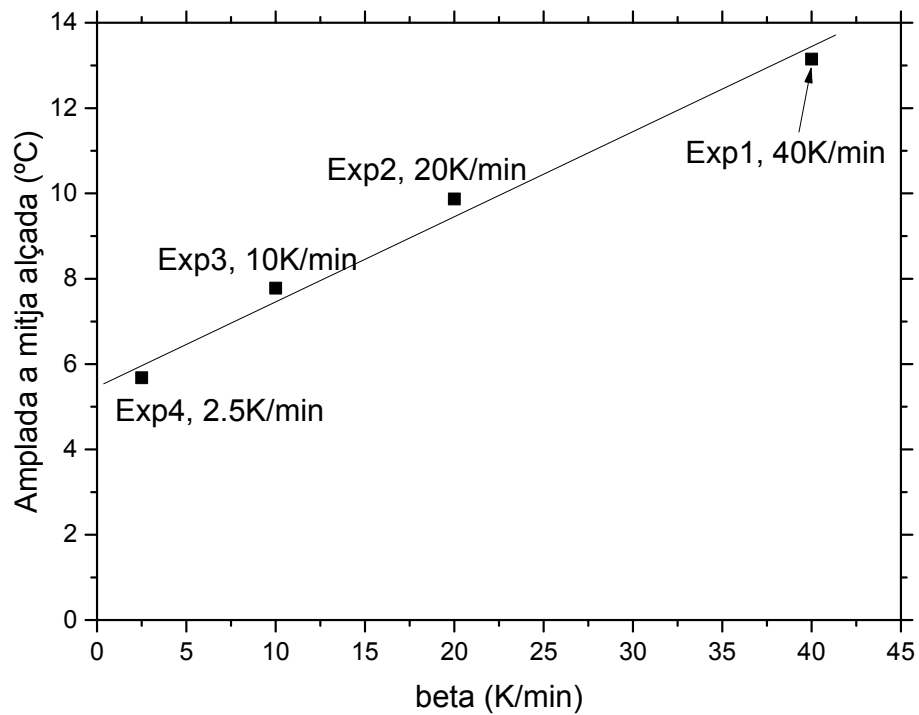


Figura 63: Amplades a mitja alçada dels experiments d'escalfament a diferents velocitats d'escalfament, $m=4.291\text{mg}$.

La tendència de les mostres en aquests experiments no és tan bona com en el cas dels experiments de refredament, tot i que les desviacions que presenten cadascun dels experiments són molt petites.

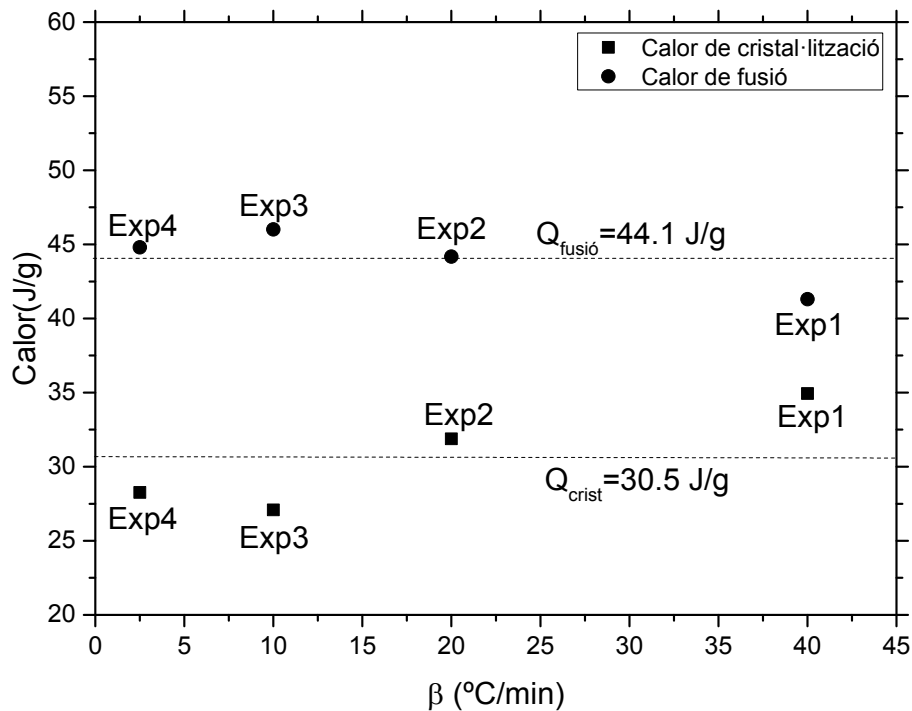


Figura 64: Calors de cristal·lització i fusió dels experiments d'escalfament, $m=4'291\text{mg}$.

Si analitzem les calors dels experiments d'escalfament, la calor mitjana dels experiments de cristal·lització és de $30'5\text{J/g}$, mentre que la de fusió és de $44'1\text{J/g}$. Les calors de cristal·lització són majors en els experiments realitzats a major velocitat de cristal·lització. Les diferències entre la calor de cristal·lització i fusió disten bastant entre sí, i aquesta última és lleugerament menor que la obtinguda en els experiments de refredament. No obstant, la que dista més enfront als experiments de refredament és la calor obtinguda en la cristal·lització.

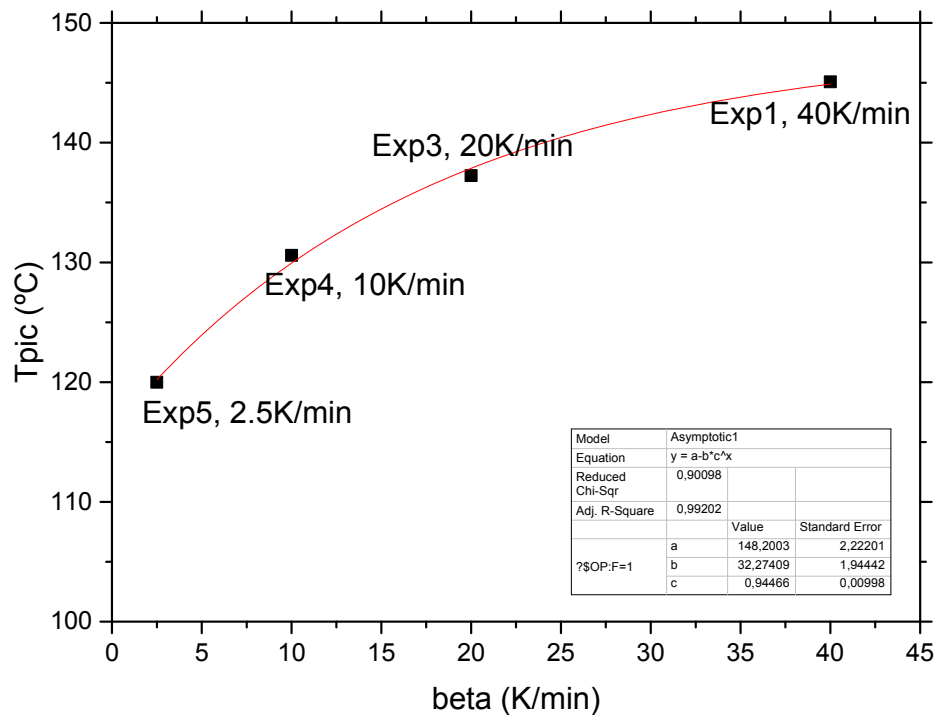


Figura 65: Pics de cristal·lització de cada experiment d'escalfament, m=4'291mg.

Tal i com podem veure a la figura 65, no hi ha una tendència lineal, sembla més aviat exponencial. Si ens fixem en la posició dels pics i les velocitats d'escalfament veiem que hi ha una relació directa entre la temperatura del pic i la velocitat a la qual es realitza l'experiment, essent major la temperatura a la qual apareix el pic com major és la velocitat a la qual es realitza l'experiment i per tant, produint-se més tard la cristal·lització. Finalment apuntar la bona relació que hi ha entre la tendència i els pics de cristal·lització dels experiments.

4.4.4 Predicció de la cristal·lització durant el refredament

Un cop obtinguts els experiments de cristal·lització durant el refredament i l'escalfament, anem a realitzar les prediccions durant el refredament que corroborarem amb els experiments que hem dissenyat. Les velocitats que hem escollit per a dur a terme les prediccions i els experiments que ens permetran corroborar els resultats obtinguts són 1'25 i 10K/min.

Les tres corbes que apareixen en el gràfic són: la corba experimental obtinguda, la predicció realitzada amb el mètode de Roduït i les prediccions Farjas.

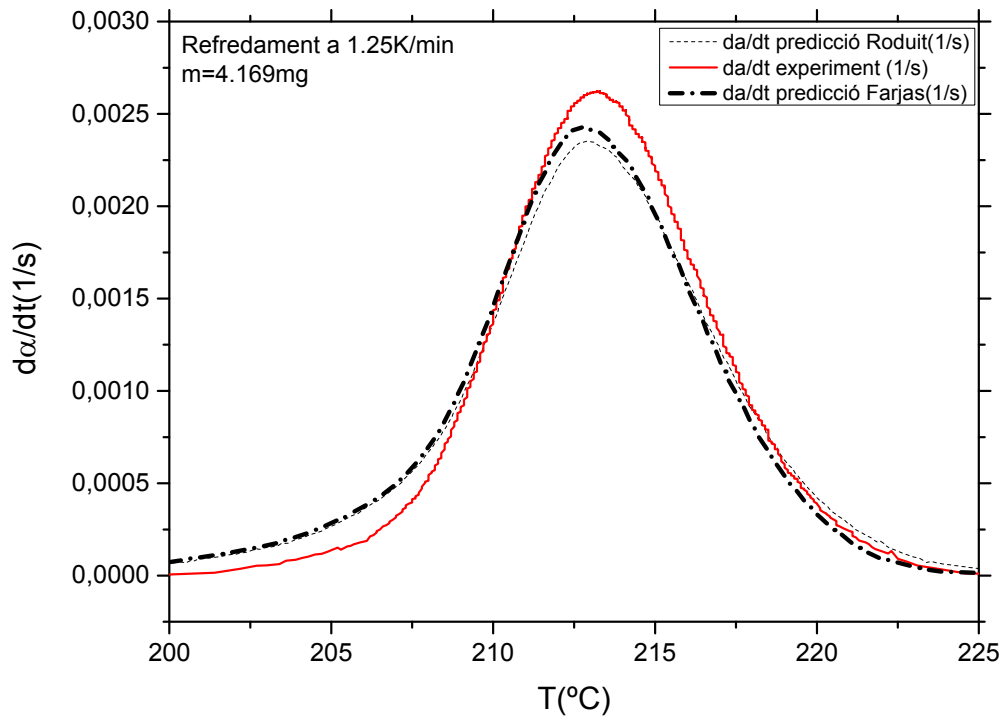


Figura 66: Comparació de les corbes de cristal·lització durant el refredament i les prediccions calculades, $\beta=1.25K/min$.

A la figura 66 podem veure la corba experimental i dues prediccions diferents, el primer fet amb el mètode de Roduït i la segona amb la del professor Jordi Farjas. Tal i com podem veure, les dos prediccions són bastant bones i s'acosten bastant a la corba real, no obstant, la predicció dissenyada per en Jordi Farjas s'aproxima millor a la corba experimental. La velocitat de cristal·lització màxima i la temperatura del pic predites pel mètode d'en J. Farjas presenten petites discrepàncies amb les corbes experimentals, tot i que si tenim en compte que es tracta d'una predicció de la cristal·lització comparada amb un experiment independent els resultats obtinguts són molt bons.

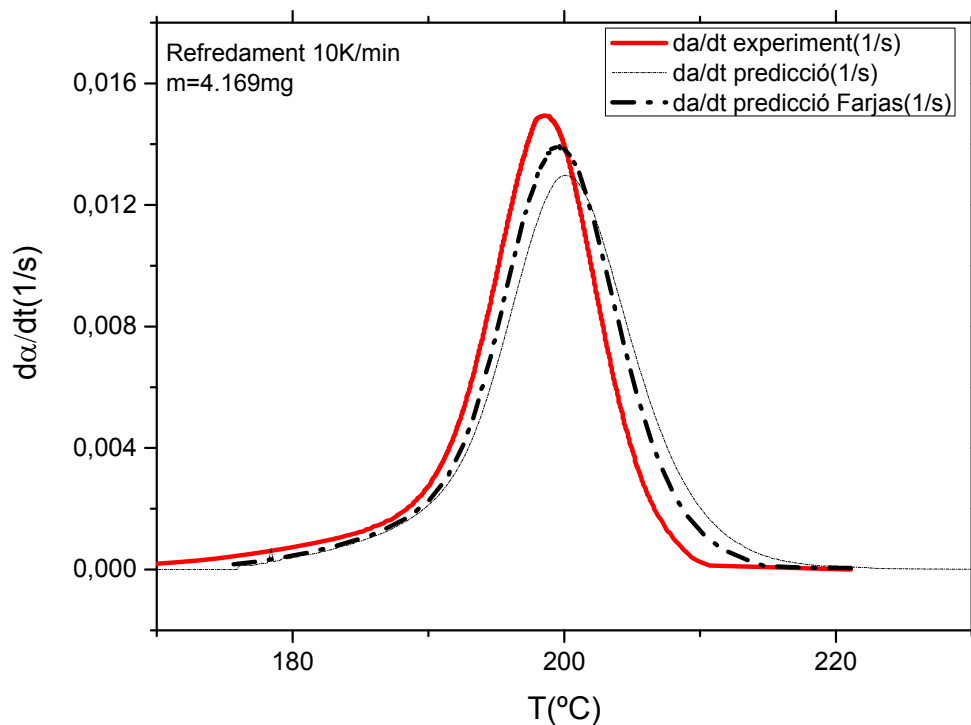


Figura 67: Comparació de les corbes de cristal·lització durant el refredament i les prediccions calculades, $\beta=10\text{K/min}$.

Com es pot veure, la corba predita pel mètode Farjas està desplaçada lleugerament cap a la dreta, i la velocitat de cristal·lització màxima és lleugerament més petita, no obstant segueix sent una aproximació molt bona.

4.4.5 Predicció de la cristal·lització durant una isoterma i diagrama TTT

Per poder fer les prediccions durant una isoterma hem hagut de refredar el polímer desde la fusió fins a la temperatura a la qual volem fer la isoterma, però controlant la velocitat a la qual refredem per tal d'assegurar-nos que el polímer no cristal·litza abans d'arribar-hi. Les prediccions que hem realitzat són a 215 i 220 °C, i les velocitats de refredament que hem emprat per arribar-hi són 10K/min en ambdós casos per tal de tenir un marge de seguretat que permeti a l'equip establir-se abans no comenci la cristal·lització, i assegurar-nos la captura total de la cristal·lització. Escollim temperatures llunyanes al nas de la corba TTT per a dur terme les isoterms ja que a temperatures properes a aquest, el temps de cristal·lització disminueix molt i l'equip no és capaç de captar-la per motius tècnics.

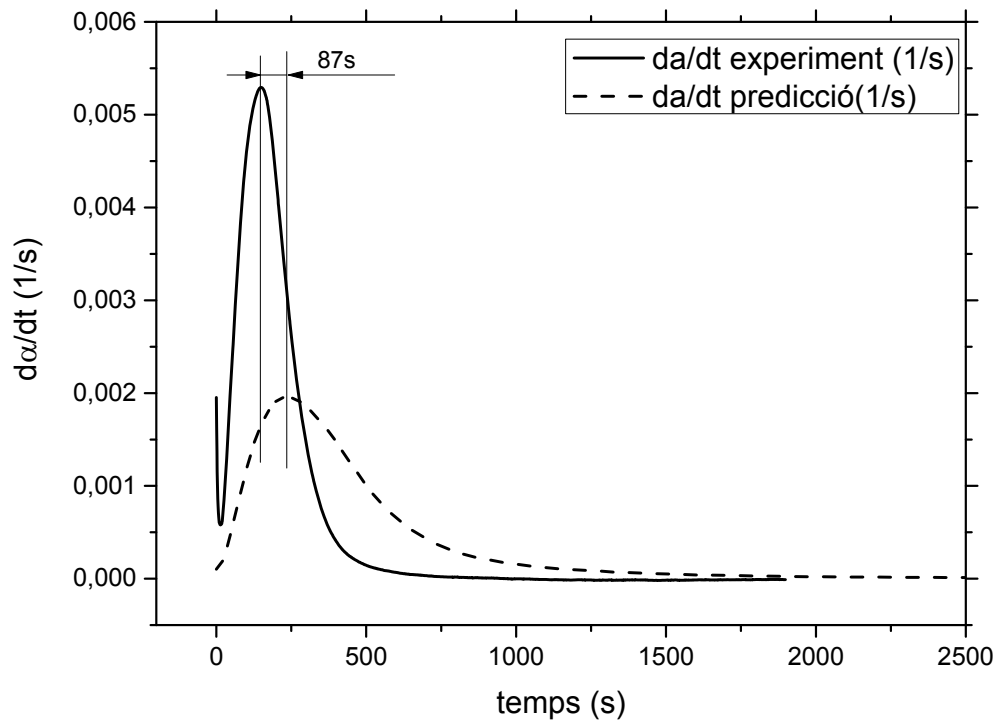


Figura 68: Comparació de les corbes de cristal·lització de l'experiment i la predicció calculada, $T_{iso}=215^{\circ}C$.

Un cop realitzat l'experiment i la predicció, podem observar a la figura 68 que la predicció i l'experiment disten molt entre sí. La predicció a isoterma de $215^{\circ}C$ no és gaire bona ja que hi ha un desfasament entre el pic de cristal·lització de la predicció i l'experiment d'uns 87 segons. A més a més, si observem la magnitud de la velocitat màxima de la predicció és unes 2'6 vegades menor que la de l'experiment.

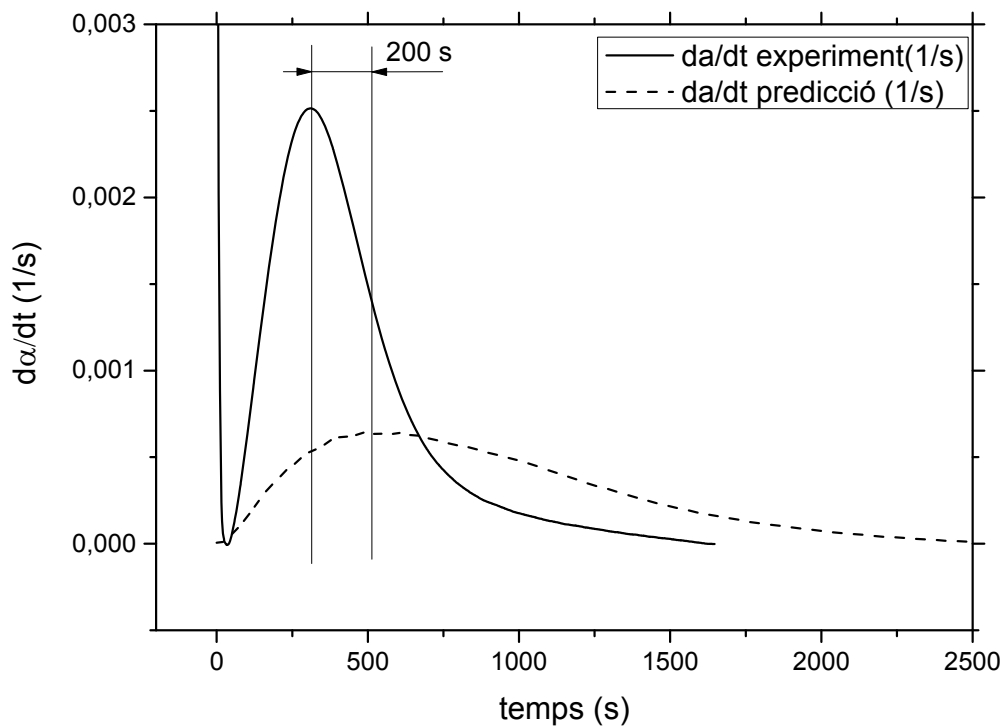


Figura 69: Comparació de les corbes de cristal·lització de l'experiment i la predicció calculada, $T_{iso}=220^{\circ}\text{C}$.

A la figura 69, la divergència en aquest cas encara és major, el que ens fa pensar que augmentar la temperatura a la qual fem la isoterma incrementa la discrepància entre ambdós corbes. Per tant, sembla que les prediccions que obtenim a temperatures llunyanes del nas de la corba no es modelen bé i són poc fiables. Per tal de corroborar aquest fenomen hauriem de realitzar prediccions a isoterms més baixes, però com ja hem comentat, és físicament impossible realitzar els experiments que ens permetin mesurar-les, ja que la cristal·lització succeeix massa ràpid (abans que l'equip s'estabilitzi), i l'aparell no té temps a captar-la .

A la figura 70 i 71 podem veure la forma de les corbes TTT predites a diferents graus de cristal·lització $\alpha=0,2, 0,4, 0,6$ i $0,8$. Les temperatures utilitzades per a dur a terme les prediccions són 45, 55, 60, 70, 75, 80, 90, 100, 120, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 235, 240, 245, 250, 255 i 260°C .

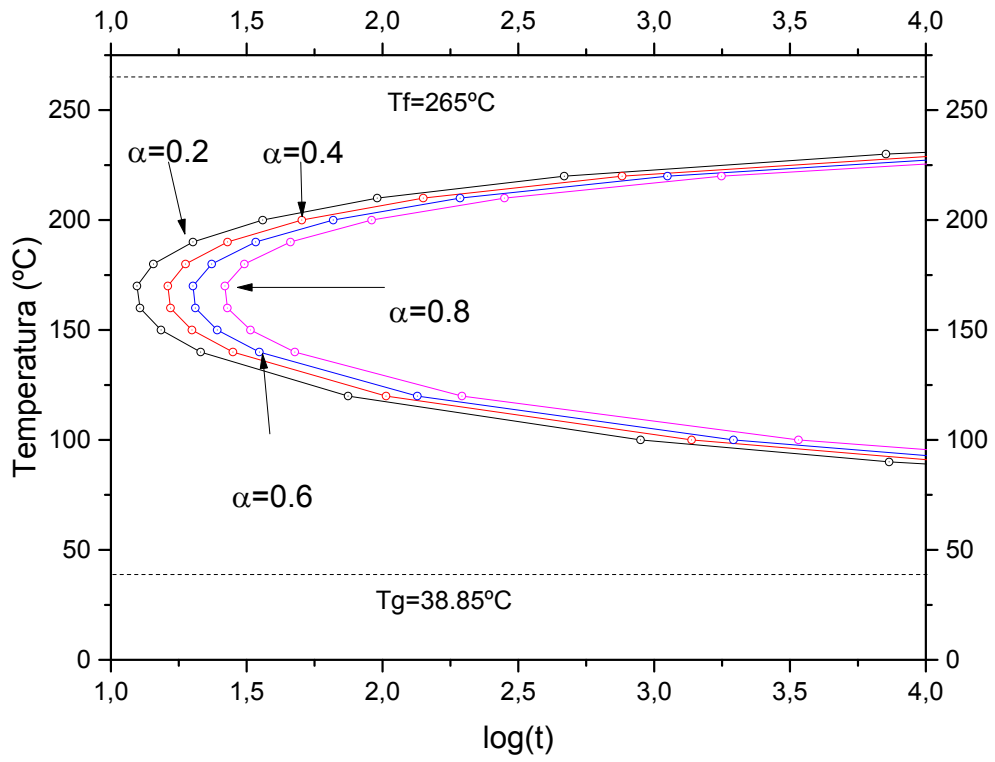


Figura 70: Predicció de la corba TTT del PET.

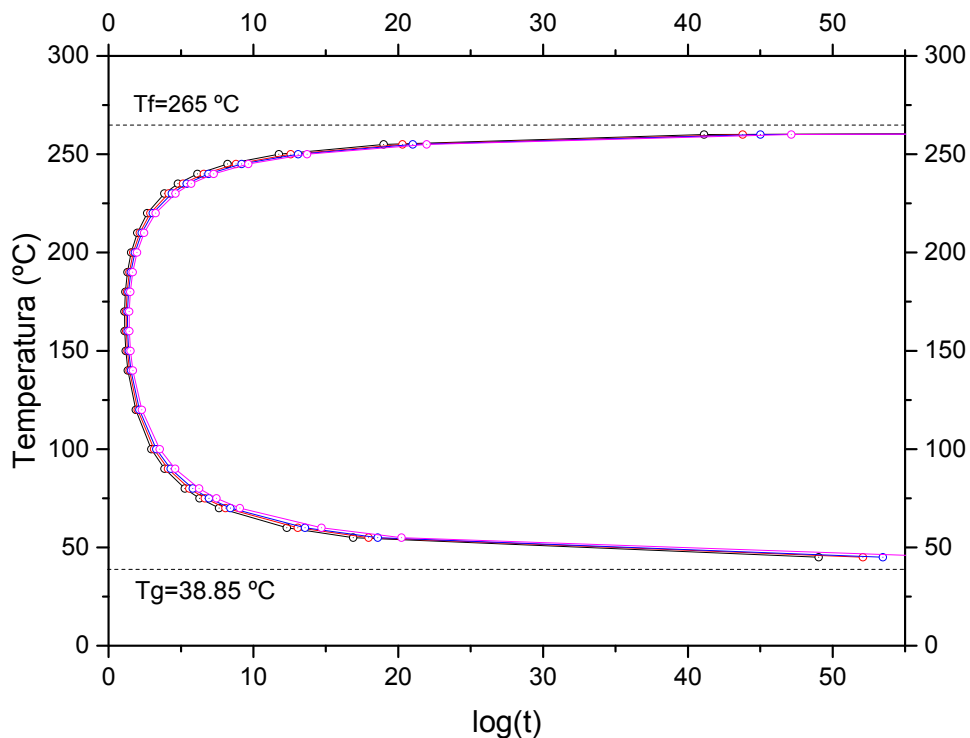


Figura 71: Predicció de la corba TTT del PET a major escala.

A la figura 70 veiem el grau de cristal·lització del PET en funció de cada temperatura i temps. A temperatures properes al nas de la corba, la cristal·lització succeeix ràpidament. No obstant, per apreciar el comportament del PET a temperatures llunyanes del nas cal ampliar la corba per tal d'observar el comportament del polímer per complet, tal i com es veu a la figura 71. A la figura 71, la corba TTT és asimptòtica a prop de les temperatures de fusió i transició vítria, no obstant, el pendent de la corba és poc pronunciat, motiu pel qual a temperatures properes a les anteriorment descrites el polímer triga molt temps a cristal·litzar.

No obstant i per a finalitzar, si ens fixem en les prediccions obtingudes a la figura 68 i 69 i la discrepància existent amb les cristal·litzacions experimentals, veiem que els resultats obtinguts a temperatures llunyanes al nas no són gaire fiables i per tant, és probable que les cristal·litzacions succeeixin abans.

5 Resultats amb la poliamida (PA6)

En aquest capítol parlarem dels resultats obtinguts amb les prediccions de cristal·lització durant el refredament pel cas de la poliamida. El capítol estarà dividit en diversos apartats en els que parlarem de la preparació i estabilització de la mostra, mostrarem els experiments realitzats per a la obtenció dels paràmetres cinètics i finalment mostrarem els resultats obtinguts en les prediccions, que compararem amb les corbes experimentals per tal de corroborar-les.

En el cas de la poliamida només hem realitzat experiments de refredament per a obtenir els paràmetres cinètics ja que els experiments d'escalfament no van sortir bé a pesar d'intentar-ho de diverses maneres.

5.1 Preparació i estabilització de la mostra

La mostra de poliamida l'hem obtingut a partir de pols de poliamida i posteriorment l'hem encapsulat dins un gresol. La massa de la mostra és de 10'048mg.

Un cop preparada la mostra, anem a realitzar experiments de cristal·lització durant el refredament per tal d'observar el comportament de la mostra i poder analitzar-la.

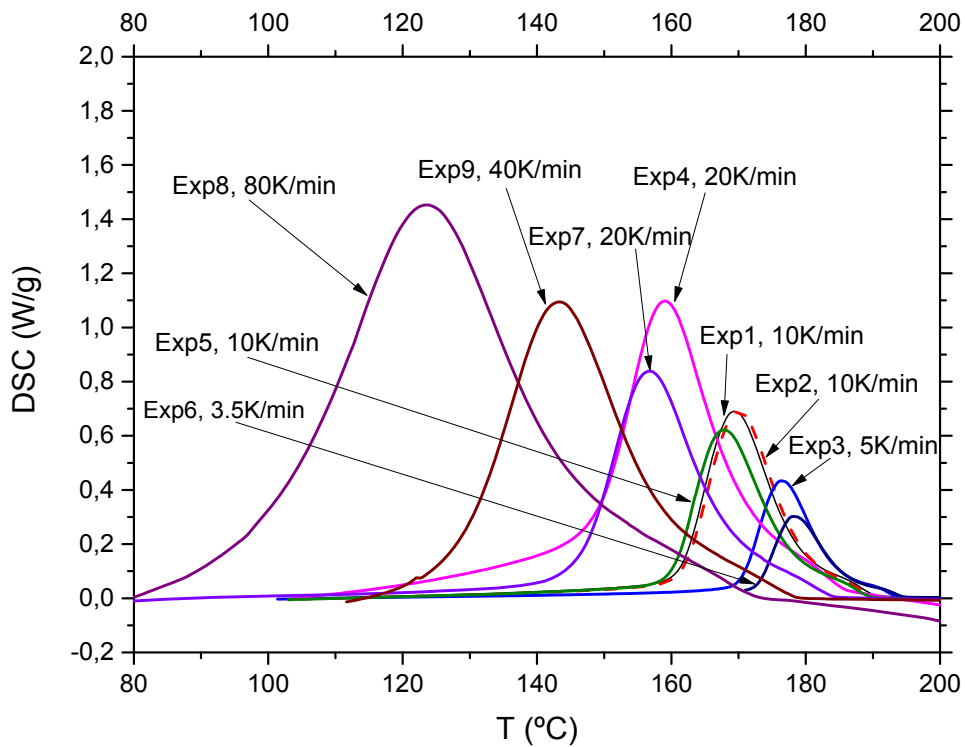


Figura 72: Experiments de refredament realitzats a diferents velocitats de refredament amb la poliamida, $m=10'048\text{mg}$.

Tal i com podem apreciar a la figura 72, els experiments realitzats a velocitats iguals han evolucionat tal i com es pot veure en experiments posteriors a les mateixes velocitats. Per tal d'estudiar aquest comportament amb més deteniment analitzarem les amplades a mitja alçada, mirarem també les calors de cristal·lització i fusió dels experiments i observarem els pics de cristal·lització en funció de la velocitat de refredament i escollirem els experiments que emprarem.

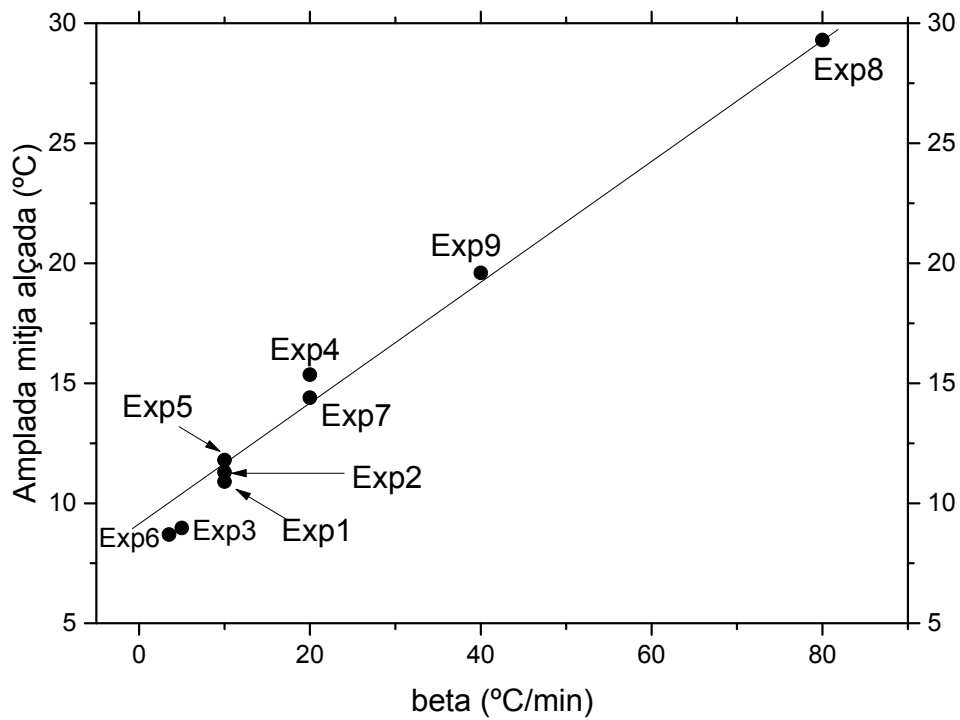


Figura 73: Amplada a mitja alçada dels experiments de refredament amb la poliamida, $m=10'048\text{mg}$.

A la figura 73 observem com els experiments tenen una correlació força bona, a excepció dels experiments a velocitats més baixes, que presenten una amplada per sota del que correspondria a aquestes velocitats. La resta d'amplades segueixen una tendència marcada molt bona. Comentar que els experiments a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ tenen unes amplades força semblants entre elles i que s'ajusten força bé. No obstant, anem a analitzar altres indicadors per tal de decidir quins experiments emprarem per a l'estudi.

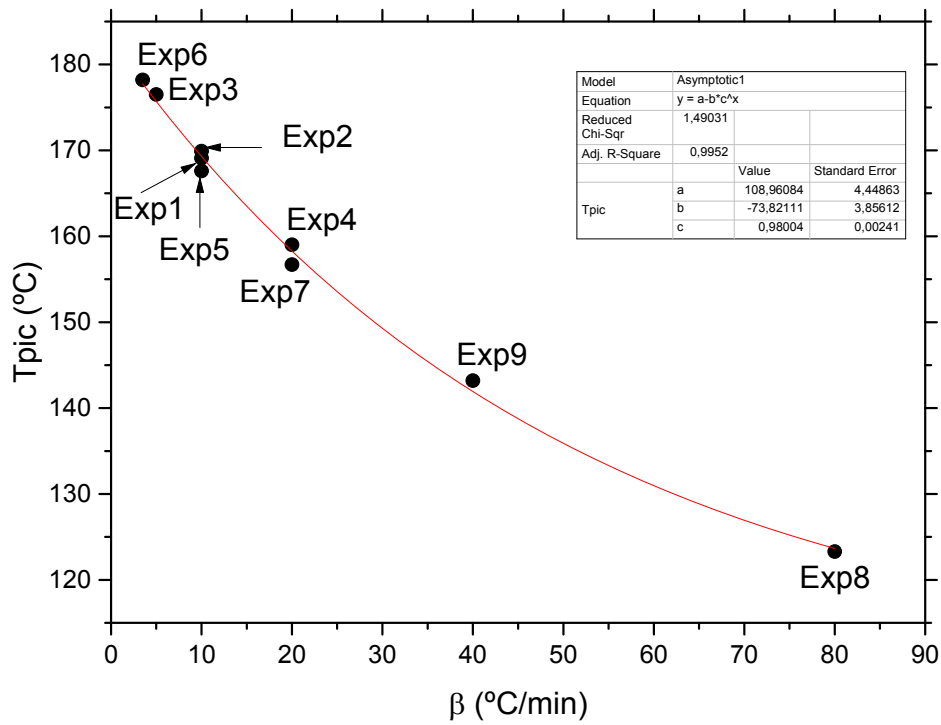


Figura 74: Temperatura del pic a cadascuna de les velocitats de refredament dels experiments amb la poliamida, m=10'048mg.

Com podem observar a la figura 74, les temperatures dels pics són força bones i estan força a prop de la tendència que haurien de presentar els experiments en funció de la velocitat a la qual han refredat.

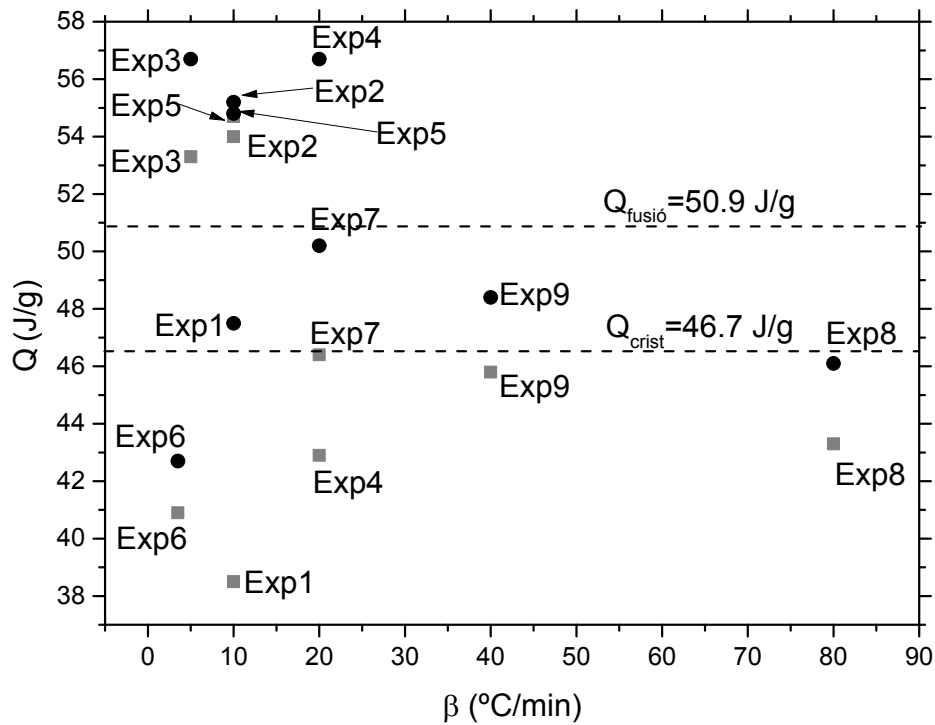


Figura 75: Calors de cristal·lització i de fusió dels experiments amb la poliamida a diferents velocitats, $m=10'048\text{mg}$.

Com podem comprovar a la figura 75, les calors de cristal·lització i fusió mitjanes són bastant altes i no disten gaire entre sí. Els experiments que presenten major discrepància són els experiments 3,4 i 6. Observem també que els experiments a velocitats més altes, el 8 i 9 són els que presenten calors més baixes. Anem a veure com es comporten aquests punts en un ajust per tal de decidir si realitzem finalment la predicció amb la mostra.

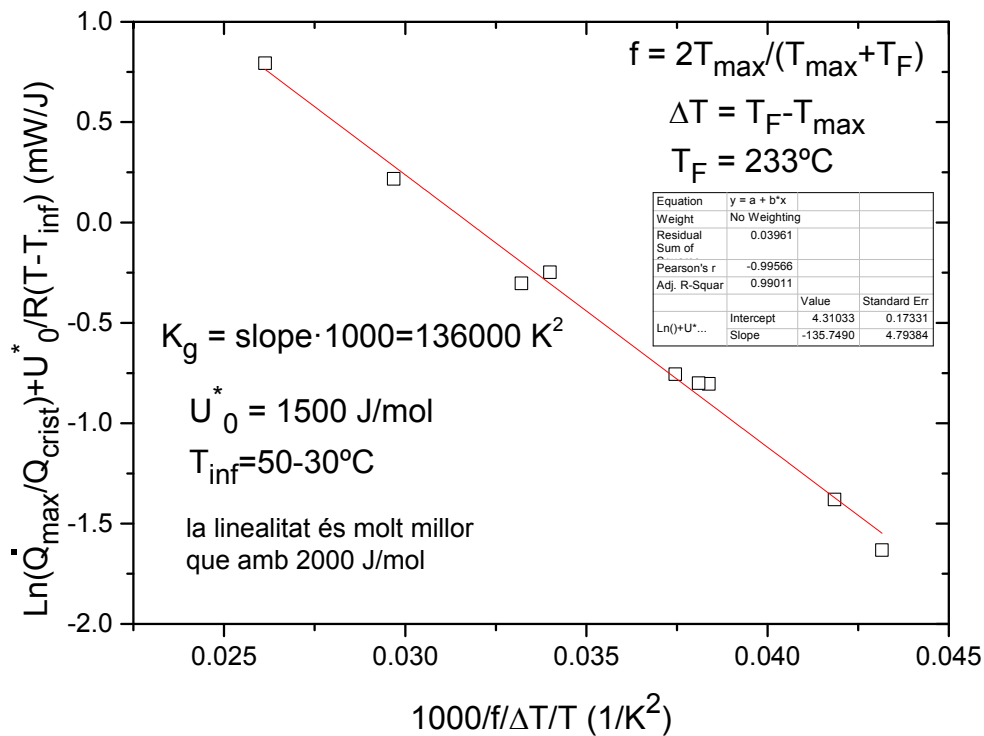


Figura 76: Ajust dels experiments de crist·lització de la poliamida fixant el valor de $U^*=1500$ J/g, $m=10^{\circ}048$ mg.

Tal i com es pot observar a l'ajust de la figura 76, després de realitzar ajustos a diferents valors de U^* , observem que amb $U^*=1500$ J/g la linealitat dels experiments és molt bona. Un cop vista la bonança de l'ajust realitzarem les prediccions de refredament amb aquesta mostra i utilitzarem els sis experiments que han donat millors resultats en l'estudi, que són el 3, 5, 6, 7, 8 i 9.

5.2 Prediccions de refredament amb la poliamida

Els experiments que hem triat per fer les prediccions durant el refredament són el 3, 5, 6, 7, 8 i 9 a les velocitats de refredament de $\beta=3.5, 5, 10, 20, 40$ i 80 K/min, tal i com podem observar a la figura 77.

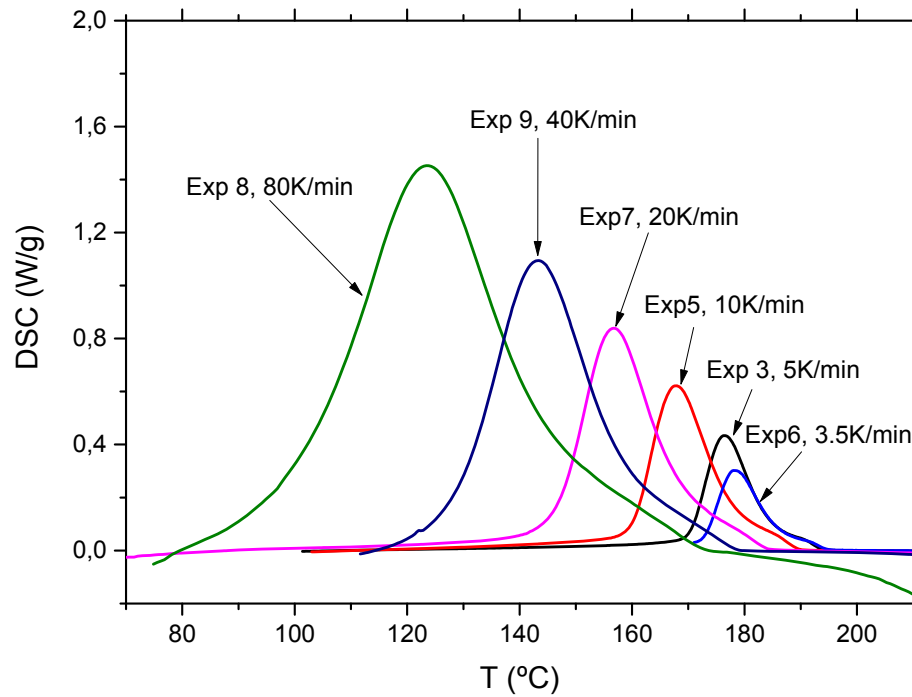


Figura 77: Experiments de refredament utilitzats per a dur a terme les prediccions de poliamida, $m=10'048\text{mg}$.

Pel cas de la poliamida hem realitzat les prediccions mitjançant el mètode d'en Jordi Farjas, que ha sigut el que ha donat millors resultats. A la figura 78 i 79 mostrem les dues corbes predites junt amb les respectives corbes experimentals.

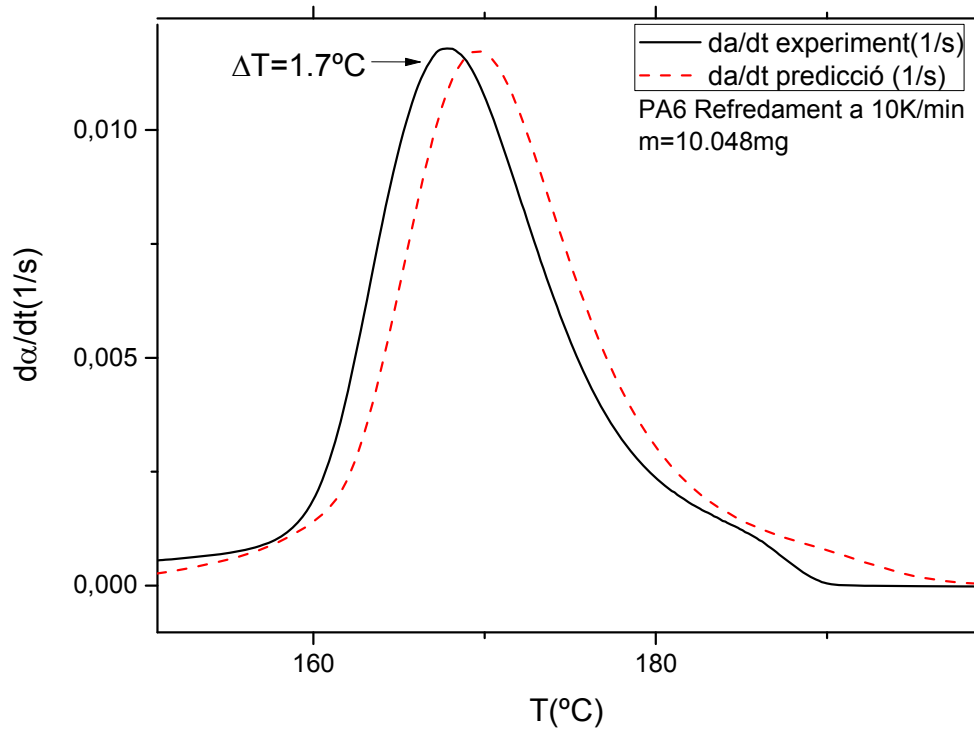


Figura 78: Corbes de cristallització experimental i predita de la poliamida durant el refredament a 10K/min, $m=10.048\text{mg}$.

Com es pot observar a la figura 78, el desfasament entre corba predita i experimental és de 1.7s i les velocitats de cristallització màximes són idèntiques en ambdós casos.

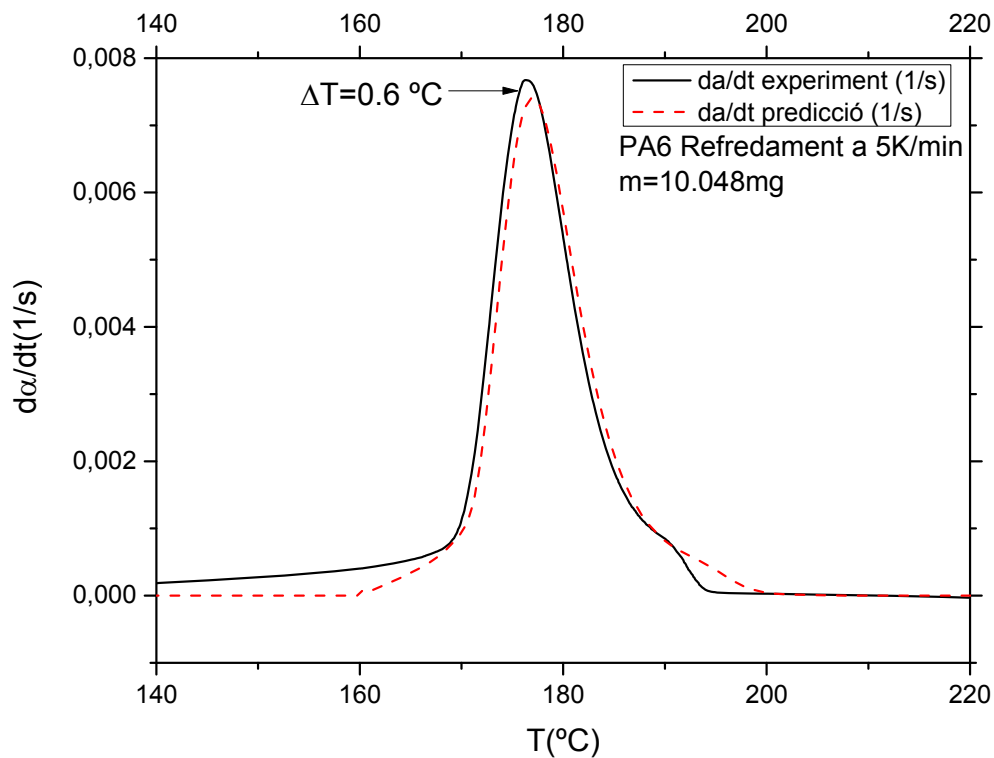


Figura 79: Corbes de cristallització experimental i predita de la poliamida durant el refredament a 5K/min, $m=10.048\text{mg}$.

Com es pot observar en el cas de la velocitat de 5K/min de la figura 79, ambdues corbes pràcticament coincideixen en quan a posició i amplada del pic. Veiem doncs com les corbes experimentals i predites amb el programa "Pics" pràcticament es superposen en ambdós casos.

5.3 Prediccions durant una isoterma amb la poliamida i corba TTT

Les prediccions durant les isoterms s'han realitzat a tres temperatures diferents: 180, 190 i 200°C. Per tal de dur a terme els experiments a 180 i 190 °C hem refredat a 20K/min mentre que en el cas dels 200°C a 10K/min.

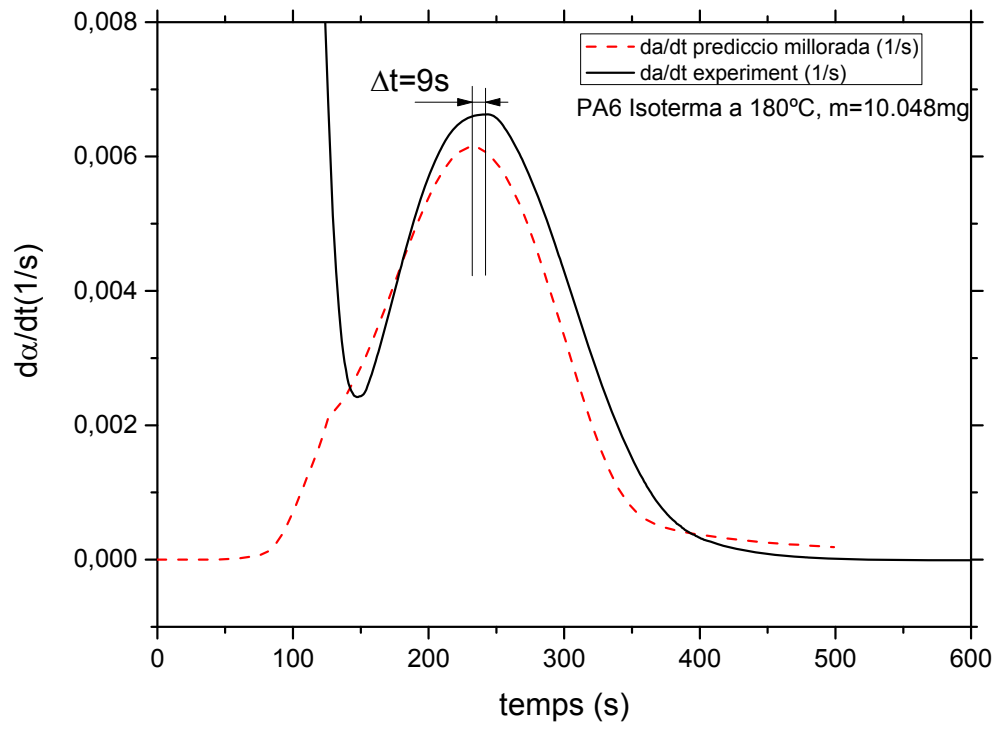


Figura 80: Corbes de cristallització experimental i predita de la poliamida durant una isoterma a $180^{\circ}C$, $m=10.048mg$.

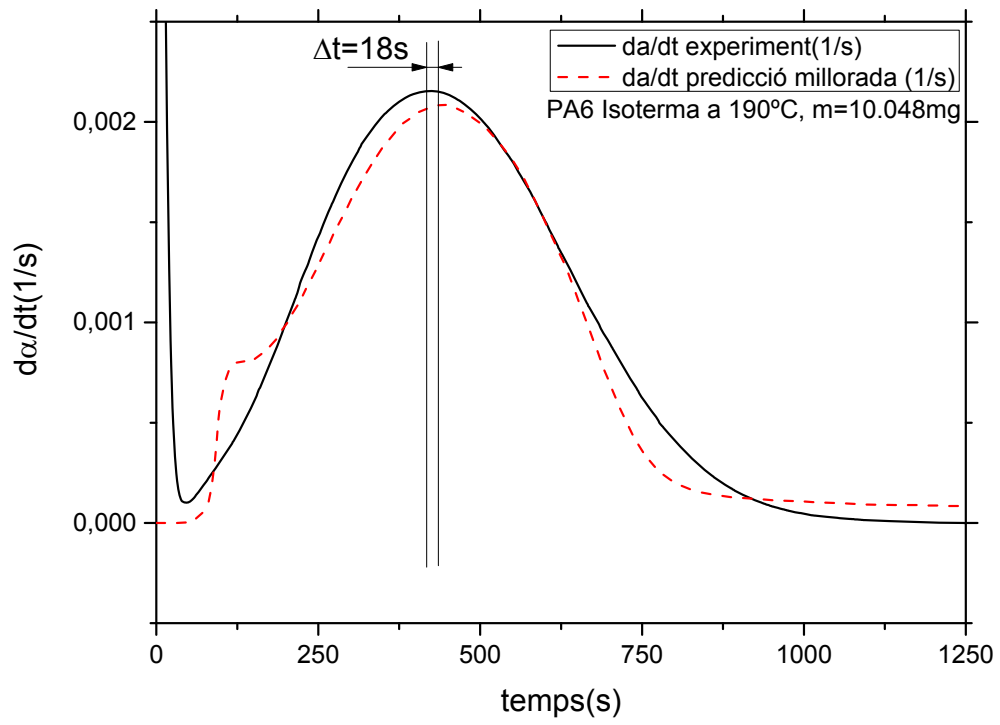


Figura 81: Corbes de cristallització experimental i predita de la poliamida durant una isoterma a 190°C, m=10'048mg.

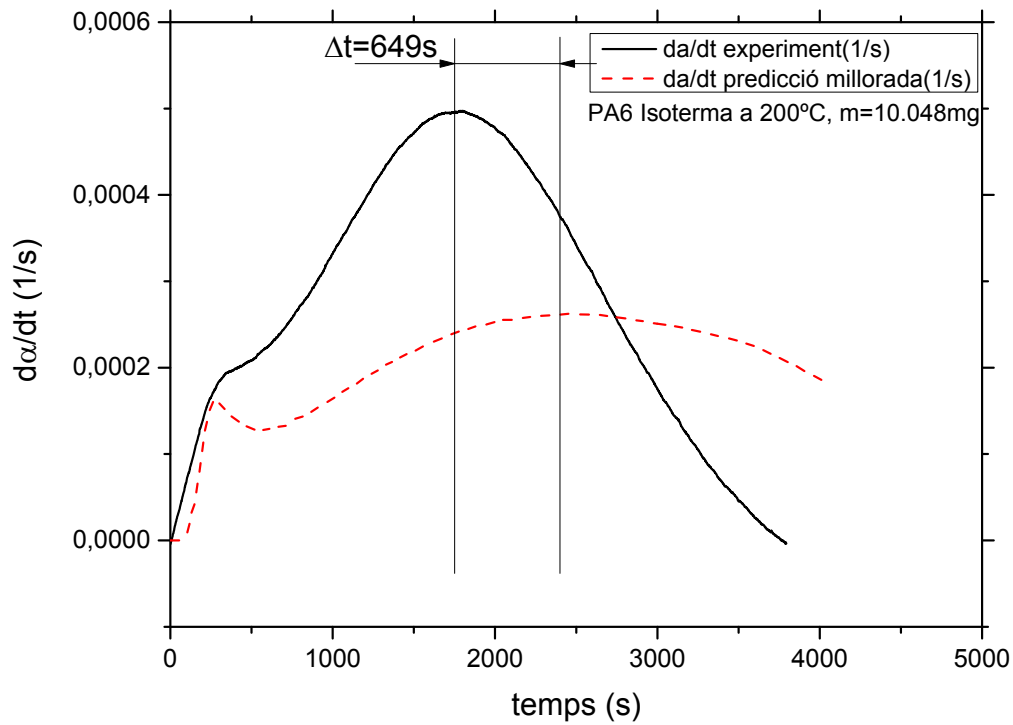


Figura 82: Corbes de cristallització experimental i predita de la poliamida durant una isoterma a 200°C, m=10.048mg.

Com podem observar a les figures 80 i 81, les corbes predites i experimentals coincideixen pràcticament mentre que en el tercer experiment, realitzat a una temperatura major, la predicció es desvia molt respecte a la corba experimental. La diferència clara entre la predicció i l'experiment amb un augment de temperatura d'isoterma tan petit és estrany i té un origen que desconeixem.

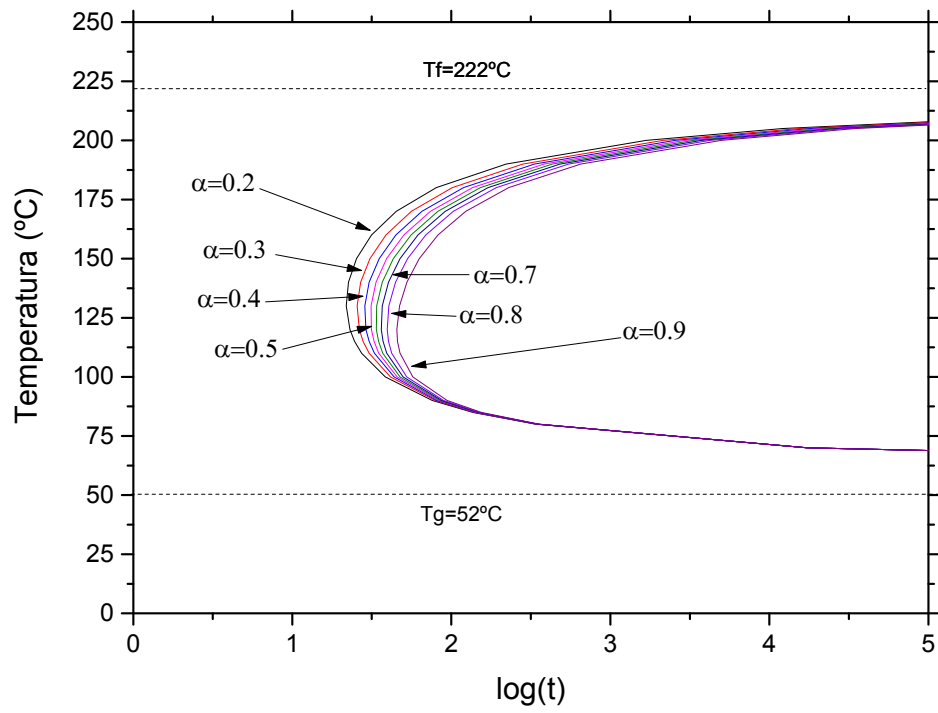


Figura 83: Predicció de la corba TTT de la poliamida.

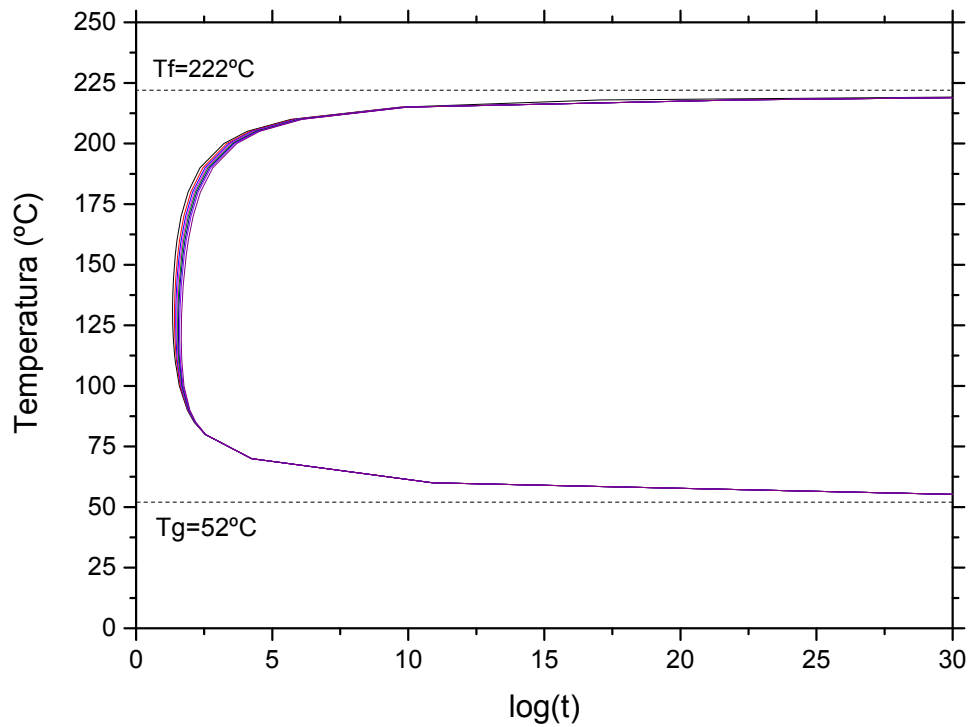


Figura 84: Predicció de la corba TTT de la poliamida a major escala.

A la figura 83 i 84 podem veure les corbes TTT predites en diferents graus de cristal·lització $\alpha=0'2, 0'3, 0'4, 0'5, 0'7, 0'8$ i $0'9$. En aquest cas la temperatura de fusió és de 222°C i la de transició vítria de 52 °C i la cristal·lització es dona més ràpidament que en el cas del PET.

6 Resum del pressupost

El pressupost del present estudi sobre la cristallització del politereftalat d'etilè i la poliamida, tenint en compte els costos de la mà d'obra i ús de les instal·lacions, és de deu mil quatre-cents vuitanta-quatre euros amb vuitanta-un cèntims (10.484,81 €), amb IVA inclòs.

7 Conclusions

- Després de diversos intents hem aconseguit una mostra de PET i PA6 amb bona estabilitat que ens ha permès dur a terme els experiments de cristal·lització.
- Hem millorat l'obtenció dels paràmetres cinètics gràcies a la utilització dels experiments de cristal·lització durant el refredament i l'escalfament a l'hora de dur a terme els ajustos.
- Hem demostrat el bon funcionament del mètode de Friedman adaptat a la cinètica de Hoffman-Lauritzen a l'hora de modelar la cristal·lització dels polímers.
- El model teòric en el qual estan basades les prediccions és aplicable a altres termoplàstics.
- Existeix una clara dependència entre l'energia d'activació (U^*) i el grau de cristal·lització (α) en el PET.
- Hem demostrat la dependència entre el paràmetre (Kg) i la fracció cristal·lina de la poliamida. En el cas de l'energia d'activació (U^*) no queda clara per l'absència dels experiments d'escalfament.
- Les prediccions obtingudes amb la poliamida han estat bones, malgrat la manca d'experiments d'escalfament.
- Hem verificat les prediccions obtingudes amb experiments independents i hem obtingut resultats molt satisfactoris amb la poliamida.
- Hem calculat el diagrama TTT pels dos polímers. En el cas de les prediccions de cristal·lització isoterma del PET no han estat gaire satisfactòries.

8 Bibliografia

Llibres.

[1] ROURA, P., GÜELL, J.M. Apunts de tecnologia de materials polímers. Servei de publicacions de la universitat de Girona. Girona. 2009.

[2] PROGELHOF, R.C., THRONE, J.L. Polymer Engineering principles: properties, processes, and tests for design. Hanser/Gardner. Munich. 1993.

Adreces electròniques.

[3] TEXTOS CIENTÍFICOS, clasificación de los polímeros. (<http://www.textoscientificos.com/polimeros/clasificacion>, consultat el juny de 2017)

[4] SANMETAL, aplicaciones poliamida. (<http://www.sanmetal.es/productos/termoplasticos/nylon-poliamida-6/9#aplicaciones>, consultat el juny de 2017).

[5] INDUSTRIAS JQ, propiedades poliamida. (<http://www.jq.com.ar/Imagenes/Productos/Poliamida6/Poliam6/dtecnicos.htm>, consultat el juny de 2017).

[6] INALCOA, plasticos poliamida 6. (<http://www.inalcoa.net/catalogo/plasticos-2/plasticos-poliamida-6/>, consultat el juliol de 2017)

[7] QUIMINET, características y aplicaciones del polietileno de baja densidad (LDPE). (<https://www.quiminet.com/articulos/caracteristicas-y-aplicaciones-del-polietileno-de-baja-densidad-ldpe-2663472.htm>, consultat el juny de 2017)

[8] SANMETAL, ficha técnica. (<http://www.sanmetal.es/productos/termoplasticos/nylon-poliamida-6/9#ficha-tecnica>, consultat el juliol de 2017)

[9] TA INSTRUMENTS, descubre el DSC. (http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/Discovery_DSC.pdf, consultat el juliol de 2017)

Annexos

A 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 11.

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

Taula 11: 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 120 hores i per la redacció de la memòria 100 més. La suma total correspon a una durada de 320 hores, la qual cosa suposa un cost de 6400 €.

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 40 calorimetries de curta durada i 14 de llarga durada la qual cosa suposa un cost de 831'60 € i 436'66 € 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	6.400
Calorimetries de curta durada	831'60
Calorimetries de llarga durada	436'66
Subtotal	7.668'26
+13% Gastos generals	8.665'13
21% IVA	1.819'68 €
TOTAL	10.484'81 €

El cost total és de deu mil quatre-cents vuitanta-quatre euros amb vuitanta-un cèntims.

Nom i Cognoms:

DNI:

Data:

Signatura: