

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias



Estudio de la Cristalización Secundaria de Materiales Poliméricos en Condiciones Isotérmicas

Trabajo de Tesis presentado por

Mitzi Castrejón Galván

Para obtener el grado de Física

Director de Tesis

Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

Introducción	iv
--------------	----

Capítulo 1

Procesos de cristalización en materiales poliméricos

● Características de materiales poliméricos	2
● Estado cristalino y mecanismos de cristalización	4
● Aspectos morfológicos y fases de cristalización	9
● Formas cristalinas	11
● Ideas básicas relacionadas con el proceso de nucleación	17
● Tratamiento con la ecuación de Avrami para describir la cinética de cristalización en polímeros	21
● Formulación matemática de la cinética de cristalización primaria	23
● Formulación matemática de la cinética de cristalización secundaria	26
● Discusión sobre la separación de la CP y la CS.	29

Capítulo 2

Procedimiento experimental

● Equipos para análisis térmico	32
● Analizador Térmico de Barrido, DTA	32
● Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC	34
● Recubierta de cerámico en los hornos DSC	35
● Filamentos en los hornos DSC	36
● Ventajas del DSC sobre el DTA	37
● Operación del equipo DSC	37
● Suministro de la atmósfera de nitrógeno	37
● Inercia térmica	38
● Medición de la cristalinidad	42
● Relación de la cristalinidad con el tiempo	43

● Materiales poliméricos empleados	44
● Preparación de las muestras	45
● Desarrollo del experimento	46

Capítulo 3

Análisis de resultados

● Procedimiento de Análisis	50
● Termograma de cristalización	51
● Fracción de cristalinidad	52
● Gráfica descriptiva de cristalinidad	53
● Tratamiento de Avrami para cristalización primaria y secundaria	54
● Ajuste de rectas a datos experimentales para la cristalización primaria	55
● Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización primaria	56
● Ajuste de recta a datos experimentales para la cristalización secundaria	57
● Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización secundaria	58
● Curvas Avrami de cristalización primaria y secundaria	58
● Curvas Avrami en el proceso de cristalización	60
● Algunas observaciones	62
● Análisis de las derivadas de los ajustes Avrami para la región de transición	65
● Explicación física de la región de coexistencia	66
● Parámetros de Avrami para diferentes muestras	68

Capítulo 4

Conclusiones	69
--------------	----

Referencias	72
-------------	----

Introducción

Antecedentes

Se han realizado estudios de la cristalización en polímeros que permiten analizar este fenómeno. Sin embargo, no se ha podido obtener una descripción completa de todo el fenómeno. En este proceso pueden distinguirse tres principales etapas de las cuales se ha analizado y descrito ampliamente la primera de ellas. En el caso de las dos últimas etapas existen muy pocos estudios al respecto, además de no tener una descripción que permita explicar el fenómeno físicamente. En particular referido a la etapa intermedia o de coexistencia. En este trabajo se pretende realizar un estudio de la cristalización haciendo un especial énfasis en el análisis de estos dos últimos procesos de coexistencia de cristalización secundaria.

Objetivo

- Realizar un estudio experimental de la cristalización en polímeros utilizando muestras monodispersas de polietileno y polipropileno de diferentes pesos moleculares.
- Realizar un análisis en las diferentes etapas en las que se manifiesta el fenómeno de cristalización buscando describir el proceso mediante ecuaciones de Avrami.

Resumen

Se hace un análisis del comportamiento del fenómeno dividiéndolo en tres etapas principales. Para la primera ya se han realizado estudios hechos por Avrami, entre otros, que permiten describir adecuadamente el proceso. En este trabajo se ha realizado una extensión de este análisis para describir la región de cristalización secundaria con buen éxito. Para la etapa intermedia se presenta una discusión de las posibles circunstancias que entornan la transición entre las cristalizaciones primaria y secundaria.

En el primer capítulo también se hace una descripción del proceso de cristalización con relación al fenómeno de nucleación y su desenlace dentro del proceso. Se presenta también una revisión de los aspectos teóricos tanto de la cristalización primaria como de la secundaria.

En el segundo capítulo se especifican las condiciones experimentales que dieron lugar a este trabajo, aclarando el motivo de elección del aparato Perkin Helmer DSC. Así mismo especificando las condiciones de trabajo que se mantuvieron en el proceso experimental para evitar en lo posible la inercia térmica del equipo de medición de análisis térmico, así como la descripción específica de las muestras utilizadas.

En el tercer capítulo se hace un análisis de los resultados experimentales, sometiendo la descripción teórica de la extensión de la ecuación de Avrami para la cristalización secundaria con buenos resultados y se analiza la presencia de la región de transición la cual según se aparecía en algunos casos, es mínima.

En este capítulo también se ejemplifica el procedimiento de cada corrida considerando una muestra de polietileno tipo para efectos de ejemplificar los procesos de cristalización y se reportan los resultados de otros materiales (diferentes pesos moleculares de polietileno y polipropileno) como parámetros en una tabla. Estos resultados permiten comparar los parámetros que determinan las curvas de Avrami que describen el fenómeno. El capítulo concluye con una comparación de las curvas obtenidas para una muestra en diferentes isoterms.

Capítulo 1

Procesos de cristalización en materiales poliméricos

- Características de materiales poliméricos
- Estado cristalino y mecanismos de cristalización
- Aspectos morfológicos y fases de cristalización
 - Formas cristalinas
- Ideas básicas relacionadas con el proceso de nucleación
- Tratamiento con la ecuación de Avrami para describir la cinética de cristalización en polímeros
 - Formulación matemática de la cinética de cristalización primaria
 - Formulación matemática de la cinética de cristalización secundaria
- Discusión sobre la separación de la CP y la CS.

Los experimentos de cristalización en polímeros marcan dos períodos bien definidos: la cristalización primaria y la secundaria. La descripción teórica de la fase de cristalización primaria está basada en el tratamiento de Avrami, para describir la cristalización secundaria se requiere una modificación a este tratamiento, un problema se presenta en la región intermedia entre estas dos etapas de cristalización. Hasta ahora la teoría no ha podido describir adecuadamente el comportamiento experimental. En este trabajo se discuten algunos efectos sobre las características que se observan en esta región de coexistencia de la cristalización primaria y secundaria, y en este primer capítulo se plantean los elementos básicos necesarios para abordar el problema.

● Características de materiales poliméricos

Comenzaremos por describir un poco acerca de los polímeros. La cantidad de átomos que conforman una macromolécula puede variar, y esta cantidad se encuentra dentro de un orden de magnitud de miles; la masa molecular puede ser de decenas o centenas de millar. Por lo general se considera que la macromolécula debe poseer una masa molecular relativa no inferior a 10,000 y la cantidad de átomos mayor a 1000. Los polímeros son sustancias formadas de macromoléculas y constituyen una clase de sustancias que pueden caracterizarse a nivel molecular.

Una macromolécula se forma repitiendo reiteradamente uno o varios grupos de moléculas, en el caso más simple, los grupos que se repiten constituyen una línea; a esta clase de macromoléculas se les denomina lineales. Dicha estructura se puede deformar y enrollarse, por lo que las moléculas lineales tienen muy diversas formas. Al grupo de moléculas que se repite en la estructura se denomina **monómero**. Por otro lado, generalmente el polímero adquiere el nombre del monómero que lo compone añadiéndole el prefijo "**poli-**", como ejemplo se puede mencionar al *polietileno*. Cuando los eslabones repetidos de un polímero son de un solo tipo, al polímero se le denomina **homopolímero** y si los eslabones repetidos se conforman por varios tipos diferentes, al polímero se le denomina **copolímero**¹.

La reacción de polimerización usualmente produce polímeros con una muy amplia distribución de longitudes de cadenas, un polímero ordinariamente se caracteriza por medio de su peso molecular promedio. Las dos características más utilizadas son: el número promedio (M_n) y el peso molecular promedio (M_w), estas características pueden ser determinadas mediante presión osmótica y medida de dispersión de luz, respectivamente.

El peso molecular promedio puede tener un efecto significativo en las propiedades del polímero. En el caso de polímeros amorfos, y polímeros cristalinos arriba del punto de fusión, muchas propiedades físicas muestran cambios a partir de un número crítico de cadenas de átomos (peso molecular) menor que 1000. Por ejemplo, la viscosidad volumétrica relacionada con el peso molecular muestra un cambio abrupto (Fox, Gratch and Loshaek, 1956). Las

¹ A.N. Matvéev. *Física Molecular*. Editorial Mir Moscú (1987).

propiedades viscoelásticas irreversibles también son dependientes del peso molecular² (Ferry, 1961).

La cristalización en un polímero difiere mucho a un cambio de fase en un material simple. El efecto del peso molecular conlleva a una estructura cristalina de alto nivel estructural, como es el caso de las esferulitas, lamelas, dendritas, etc. Las propiedades del estado final de cristalización en el material es resultante de factores cinéticos involucrados en la transformación, así como de requerimientos de equilibrio termodinámico.

Representación de la estructura de los polímeros

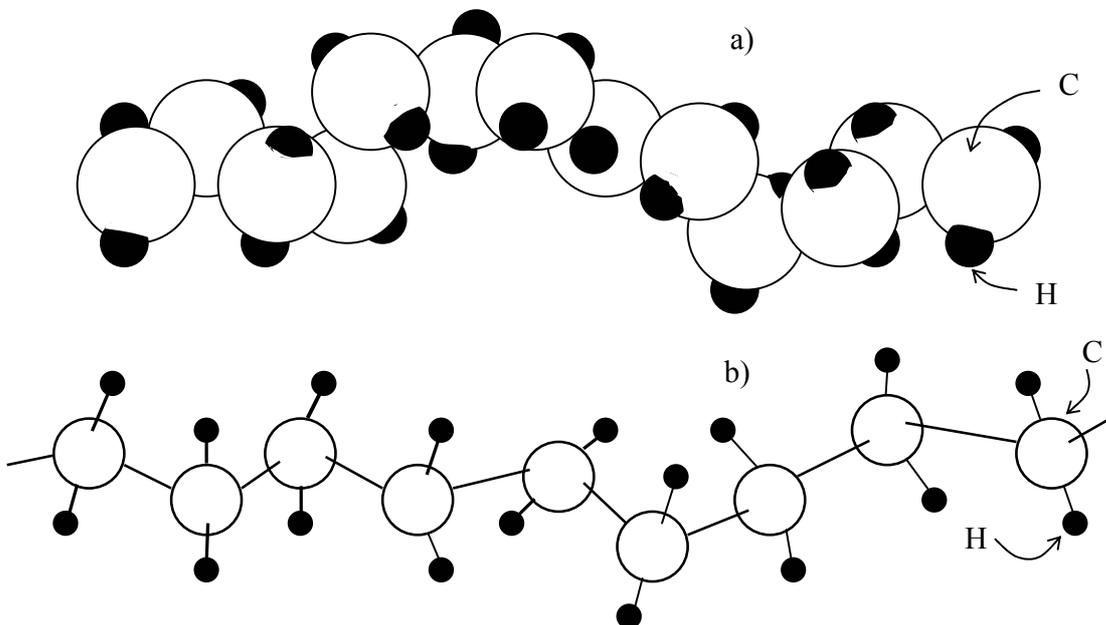


Figura 1-1. Algunas formas de representar la estructura del polietileno.
a) modelo sólido tridimensional, b) modelo "espacial" tridimensional.

Comportamiento del polímero. El método más comúnmente utilizado para describir los polímeros es a través de su comportamiento cuando son calentados. Los polímeros termoplásticos, como lo indica el nombre, se comportan de manera plástica a elevadas temperaturas. Más aún, la naturaleza de su enlace no se modifica radicalmente cuando la temperatura se eleva. Por ejemplo, los polímeros termoplásticos pueden ser conformados a temperaturas elevadas, enfriados, y después, recalentados o reconformados sin afectar el comportamiento del polímero. Los polímeros termoplásticos son lineales.

² N.G. McCrum, B.E. Read and G. Williams *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* Dover. Publications, Inc. N.Y. (1991). pp. 37,47-56

Los polímeros termoestables son polímeros de red formados por una reacción de condensación. Estos polímeros no pueden ser reprocesados después de que han sido conformados, debido a que parte de las moléculas - producto secundario de la reacción de condensación - ha salido del material.

Los elastómeros (cauchos o hules) tienen un comportamiento intermedio pero, lo más importante es que tienen la capacidad de deformarse elásticamente en alto grado sin cambiar permanentemente su forma.

● Estado cristalino y mecanismos de cristalización

Polímeros cristalinos. Algunos polímeros se cristalizan cuando se enfrían a temperaturas inferiores a la de fusión. La cristalización es más fácil para los polímeros de adición simple que no tienen moléculas grandes o grupos de átomos sustituyentes que puedan romper la simetría de la cadena o impedir la compactación de las cadenas. Dos modelos que describen la forma de las cadenas en los polímeros cristalinos se muestran en la figura 1-2. Estos esquemas de acomodamiento producen densidades mayores en los polímeros cristalinos en comparación con los polímeros amorfos o vítreos.³

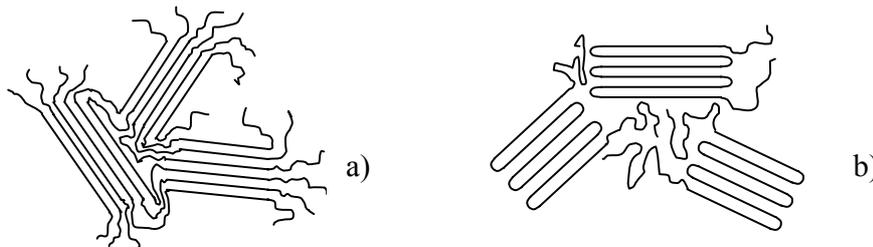


Figura 1-2. Modelos de micela con franjas (a) y de cadena doblada (b) para la estructura de los polímeros cristalinos.

Los polímeros cristalinos tienen una celda unitaria que describe el acomodamiento de las cadenas. Algunos polímeros pueden ser alotrópicos; por ejemplo un nylon tiene tres estructuras cristalinas diferentes.

³ Donald R. Askeland. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. University of Missouri-Rolla. Grupo Editorial Iberoamérica.

Varios factores influyen sobre la cristalización. La cristalización es más difícil cuando el polímero está compuesto de más de un tipo de monómero o moléculas no simétricas. El enfriamiento rápido evita la cristalización y facilita la estructura vítrea. Finalmente, la deformación del polímero entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea puede propiciar la cristalización enderezando las cadenas y conduciéndolas a una estructura paralela. Las velocidades pequeñas de deformación son más efectivas que las altas velocidades de deformación para provocar la cristalización.

En los polímeros cristalinos la deformación elástica es baja, ya que las cadenas son casi rectas y paralelas entre sí. Las temperaturas mayores permiten un mayor alargamiento de los enlaces pero el módulo de elasticidad permanece bajo (figura 1-3). Además, la estructura cristalina resiste la deformación plástica hasta que la temperatura se acerca al punto de fusión.

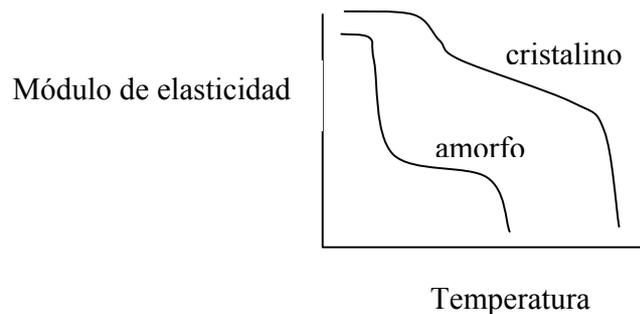


Figura 1-3. Efecto de la cristalinidad sobre el módulo de elasticidad de los polímeros termoplásticos.

Mecanismos de cristalización

En el caso de materiales simples el cambio de fase se efectúa a una temperatura definida independiente del procedimiento utilizado para alcanzarlo (historia térmica). En cambio en los polímeros, las propiedades del estado final del material es una resultante de la competencia entre los factores cinéticos involucrados en la transformación y los requerimientos de equilibrio termodinámico.

Ejemplo del polietileno⁴:

⁴ Mandelkern. Crystallization of Polymers. McGraw Hill Book Company, New York, 1964.

El volumen específico resulta ser una función de la temperatura de cristalización (T_c), es decir, $V = V(T_c)$. En la Figura 1-4. se registran los puntos de la cristalización límite a tiempos largos cuando se ha dejado de producir cambios apreciables.

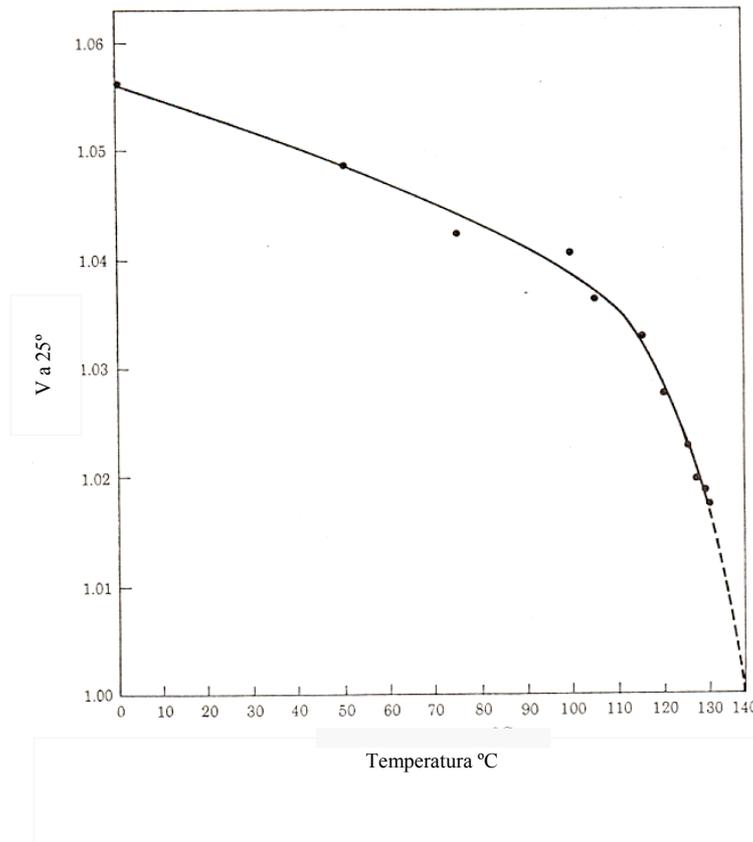


Figura 1-4. Cristalización de polietileno para tiempos largos

A bajas temperaturas la densidad ($1/V$) permanece pequeña, pero cuando la temperatura de cristalización se incrementa la densidad aumenta indicándose un mecanismo de perfeccionamiento de la estructura cristalina. A una temperatura cercana a la de fusión las propiedades son muy sensitivas a los cambios de temperatura. El límite $\rho = 1$ corresponde a un polímero completamente cristalizado. Nótese que en este punto hay un solo cristal macroscópico, la línea punteada de la figura 1-4 indica que se requiere tiempos muy largos para conocer los puntos experimentales. Otras propiedades termodinámicas ya sean físicas o mecánicas son también sensibles a la manera en que la transformación se efectúa.

Observaciones respecto al tiempo

Se puede reconocer un patrón universal de cristalización. En la figura 1-5 se muestra algunos isoterma típicos de polietileno. Se considera un proceso de cristalización isotérmica en donde la fracción volumétrica relativa $\frac{V_{\infty} - V_t(t)}{V_{\infty} - V_0}$ se grafica con respecto al tiempo.

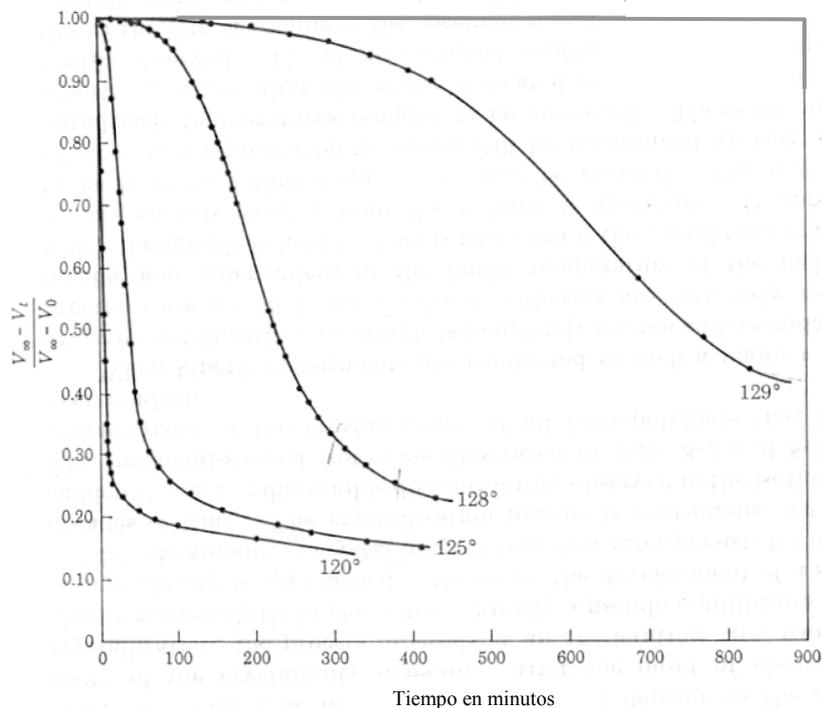


Figura 1-5. Patrón típico de cristalización en condiciones isotérmicas.

El proceso comienza desde una temperatura $T = T_0 > T_M$ en que el material se equilibra (donde T_M denota la temperatura de fusión), se baja rápidamente a una temperatura $T = T_c$, es decir, una temperatura de cristalización. Al inicio no se observa cristalización y luego se presenta como un proceso autocatalítico, después de lo cual se alcanza un pseudo-equilibrio. En este punto terminal se presenta el desarrollo de una pequeña, pero definida razón de cristalización, que se prolonga por varias décadas de tiempo en una escala logarítmica. Es importante notar que las curvas dependen de T_c y no de la temperatura inicial T_0 .

Otra característica importante en el proceso de cristalización es que la razón de cristalización es dependiente de la temperatura de cristalización. (Ver Figura 1-6.) En esta figura se grafica el tiempo requerido para obtener una cristalización promedio. Este comportamiento es típico para homopolímeros.

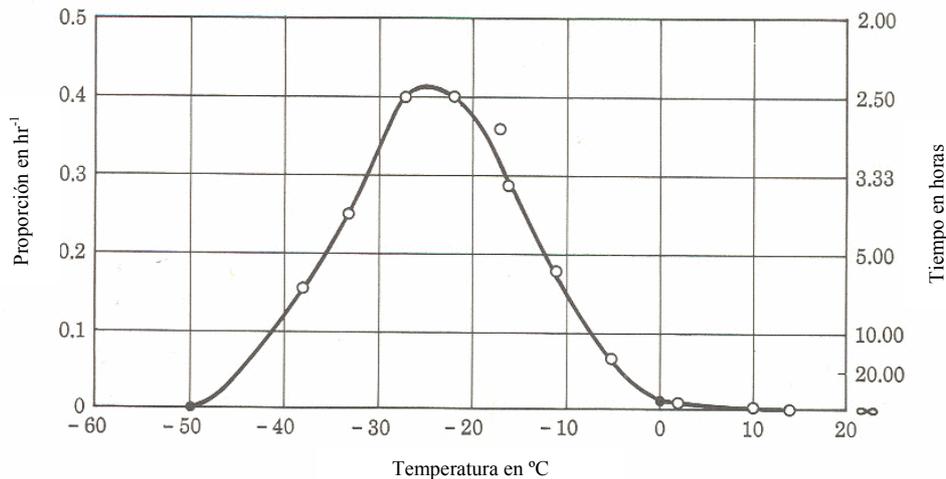


Figura 1-6. Razón de cristalización en función del tiempo para una muestra de hule.

La razón de cristalización por unidad de tiempo depende de la temperatura a la que se estudie el material. Esta dependencia puede observarse en la gráfica de la figura 1-6, y tiene las siguientes características:

- para $T \approx T_M$ la razón de cristalización es pequeña, (donde T_M es la temperatura de fusión)
- para $T < T_M$ la razón de cristalización se incrementa y luego pasa por un máximo,
- para $T \approx T_g$ de nuevo la razón se hace pequeña. Donde T_g indica la temperatura de transición vítrea.

● Aspectos morfológicos y fases de cristalización

Los aspectos morfológicos del estado cristalino de un polímero nos indican que la principal característica que presentan es una cierta regularidad en su estructura. En la mayoría de los polímeros que cristalizan se observa una coexistencia entre la fase cristalina y la fase amorfa.

La capacidad para cristalizar en un polímero depende en gran medida de la regularidad en la estructura molecular del material. Los polímeros atácticos y los copolímeros que presentan monómeros constituyentes bastante diferentes entre sí regularmente no cristalizan. Un polímero cristalizado presenta cristales individuales cuya estructura es similar en apariencia: plaquetas delgadas y planas que miden del orden de 100 Å de espesor y del orden de micras de longitud lateral.

Las cadenas poliméricas están orientadas perpendicularmente a las estructuras laminares o plaquetas, y debido a que las cadenas son muy grandes en longitud, por lo general, presentan dobleces secuenciados en la fase cristalina. Hay que destacar que aún dentro de las plaquetas o estructuras laminares, no todas las cadenas se encuentran en perfecto orden. Hay una cantidad de material que queda atrapado amorfamente entre la estructura cristalina. Estas cadenas no tuvieron ni el tiempo ni el espacio suficiente para adecuarse a la nueva estructura cristalina.

Las estructuras cristalinas más prominentes en un material polimérico son las esferulitas, generalmente formadas por estructuras lamelares, y su diámetro puede llegar a medir hasta centímetros.

Las esferulitas comienzan su crecimiento en base a un núcleo (a la aparición de núcleos se le llama nucleación). Este núcleo puede ser una partícula extraña o parte del mismo material polimérico. A esta parte del proceso de cristalización que le sigue a la nucleación se le conoce como **cristalización primaria** (CP) y es la responsable de las estructuras cristalinas relevantes, sin embargo siempre quedan dentro de estas estructuras esferulíticas espacio interlamelar con material amorfo.

Una vez que las esferulitas han crecido lo suficiente para colindar una con otra, el espacio interesferulítico del material amorfo cristalizará a un ritmo mucho más lento, o bien, puede permanecer amorfo indefinidamente. A esta

segunda etapa se le conoce como **cristalización secundaria (CS)** o perfeccionamiento. Existen también otras formas de cristalización para los polímeros.

Estructura cristalina en polímeros⁵

Gracias a los estudios con rayos X se ha comprobado que los polímeros cristalinos son en realidad parcialmente cristalinos. En ellos se muestra ambas regiones, unas muy definidas del orden tridimensional y otras con características de desorden molecular como líquido. La ocurrencia de ambos tipos de regiones, es decir, que las regiones ordenadas y desordenadas coexistan es muy frecuente ya que en la mayoría de los polímeros se presenta. Se ha reconocido ampliamente la relación entre la regularidad de la estructura molecular y la cristalización del mismo. Un típico polímero cristalino tiene moléculas geométrica y químicamente regulares en su estructura, aunque existan irregularidades ocasionales. La rigidez del plástico o fibra determinará el grado de cristalinidad, o fracción del polímero que va a cristalizar.

Cuando las regiones desordenadas de configuración atáctica y las superficies de grupos voluminosos se combinan estrechamente, el polímero puede tener una estructura intermedia entre una clase de cristal y amorfo.

En un análisis morfológico de los polímeros cristalinos se pueden diferenciar tres niveles estructurales: el sistema cristalino o tipo de celda unitaria; la estructura lamelar; y la organización de las estructuras lamelares. Estas últimas a su vez pueden subdividirse en esferulitas, en estructuras uniaxiales (o fibras); o en estructuras biaxiales (películas).

Al igual que en los sólidos cristalinos, el nivel de organización en los polímeros representa el tipo de red cristalina. Se han determinado celdas unitarias de polímeros, mediante técnicas de cristalografía, en los sistemas ortogonal, ortorómbico, hexagonal, monoclinico, triclinico y trigonal (o rombohedral), excepto en el cúbico. Esta excepción se atribuye a los enlaces químicos a lo largo de la cadena. Por ejemplo, el polietileno, tiene una celda unitaria ortorómbica, cuando se cristaliza en masa.

⁵ Fred W. Bill Meyer Jr., *Text Book of polymer science*, Wiley, 1971. pp146

Existe una gran diferencia en los resultados de cristalización dependiendo del método que se utilice para este fin. A partir de soluciones muy diluidas se han obtenido monocristales (o cristales simples) de varios polímeros y su forma y dimensiones son muy diferentes a las encontradas en estructuras cristalinas de los mismos polímeros cuando cristalizan en masa o bulto (es decir, cristalización por enfriamiento del material fundido). Estos cristales tienen un espesor de 100 a 200 Å, dependiendo de las condiciones de cristalización y que su ancho y largo es del orden de micras.⁶ Las observaciones han mostrado que las cadenas deben doblarse (o plegarse) para reentrar en el cristal una y otra vez.

A las caras del cristal en donde las cadenas se doblan para entrar nuevamente en el cristal se le llama plano lamelar.

Similar a los cristales simples pero mucho más alargados se le llama a los cristales lamelares. Esta estructura lamelar se encuentra prácticamente en todos los polímeros cristalizados y constituye el segundo nivel de organización cristalina.

• Formas cristalinas

Pirámides huecas

En muchos polímeros los cristales no son simples estructuras planas. Los cristales frecuentemente generan estructuras de **pirámides huecas**, las cuales se colapsan al resecarse. Si la solución polimérica es descuidadamente más concentrada, o si la velocidad de cristalización se incrementa, los polímeros cristalizarán en forma de pares idénticos, espirales, o estructuras dentríticas, las cuales son multiestratificadas (ver Figura 1-7.). Estas últimas formas son una base preliminar para entender la cristalización polimérica en sistemas muy masivos.

⁶ D. Trifonova, J. Varga, G. J. Bancos. AFM Study of lamellar thickness distributions in high temperature melt-crystallization of β -polypropylene. Polymer Bulletin 41-348 (1998).



Figura 1-7.⁷ Muestra cristalina de nylon 6 precipitado desde una solución glicérol. Las lamelas tienen alrededor de 60 Å de grosor. Las marcas negras indican 1 μm

Tablero de conmutador

En el modelo de **tablero de conmutador** (*switchboard*) las cadenas no tienen una reentrada en las lamelas para un plegado regular, pero la frecuencia de reentrada es más o menos azarosa. En un plazo largo de tiempo el modelo parece un conmutador telefónico. Por supuesto, tanto las pliegues de cadenas perfectamente dobladas como el modelo de conmutador representan casos limitados. Un sistema real combina ambos elementos.

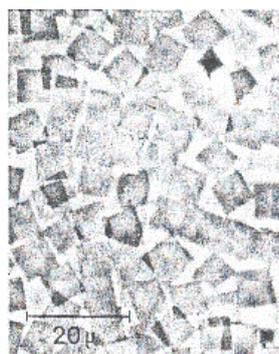


Figura 1-8. Muestra cristalina de poli(etileno oxido), micrografía óptica.
 M_n (PS)= 7.3×10^3 /mol.

⁷ L.H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. 2a. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.

Esferulitas

Es el tercer nivel de organización cristalina y se observa en los polímeros solidificados en masa. Las esferulitas están constituidas por un núcleo (homogéneo o heterogéneo) y cristales lamelares apilados en forma de listones que se desarrollan radialmente del núcleo a la periferia, girando sobre su eje de crecimiento y ramificándose. Las esferulitas crecen hasta chocar con sus vecinas, cuando se encuentran con el frente de cristalización de otras. Las esferulitas son policristalinas, es decir, los cristales no se encuentran orientados con respecto a un eje predeterminado.

El ancho de los listones lamelares es del mismo orden de magnitud que el encontrado en cristales simples y el espesor depende del número de lamelas apiladas.

Las fracciones de muy bajo peso molecular son rechazados por los frentes de cristalización y quedan ocluidos entre los listones lamelares y entre las esferulitas, formando así la fase amorfa.

Cuando se cristalizan muestras volumétricas de polímeros, las estructuras más obvias de observar son las esferulitas. Como su propio nombre lo indica, las esferulitas tienen estructuras cristalinas con formas esféricas. Uno de los problemas más importantes a tratar está relacionado con las formas lamelares dentro de las esferulitas.

El crecimiento y la observación de las esferulitas son en general fáciles de lograr en el laboratorio. Se puede observar que cada esferulita muestra una cruz extendida, algunas veces se le llama Cruz Maltesa. Esta cruz se extiende a partir de el origen de la esferulita, ver Figura 1-9.

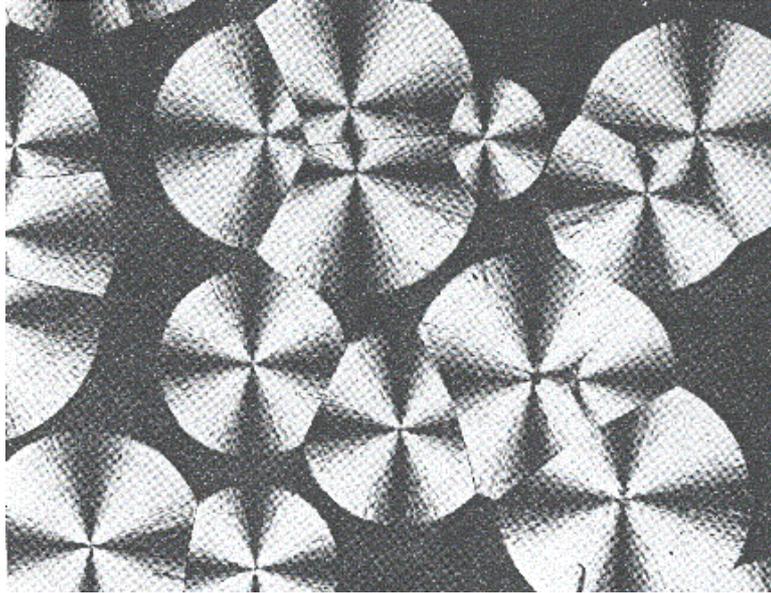


Figura 1-9.⁸ Campo de crecimiento de esferulitas en poliestireno isotáctico, micrografía óptica, polarización cruzada, X 160. En las esferulitas se aprecia la cruz maltesa.

Usualmente las esferulitas son realmente de forma esférica sólo durante los estados iniciales de la cristalización. Durante los siguientes estados de cristalización, las esferulitas chocan con sus vecinas. Cuando la nucleación de las esferulitas se realiza simultáneamente, las fronteras entre ellas son rectas. Sin embargo, cuando las esferulitas han sido nucleadas en diferentes tiempos, tienen diferente tamaño cuando hacen contacto con alguna de sus vecinas, sus fronteras forman entonces: hipérbolas. Finalmente las estructuras de esferulitas llenan toda la masa del material polimérico que se está cristalizando.

⁸ H.D. Keith, Murria Hill. *The crystallization of long-chain polymers*. Cap. 8. New Jersey.

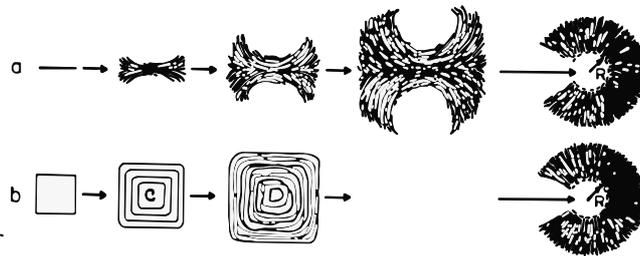


Figura 1-10.⁹ Desarrollo esquemático de una esferulita para una cadena doblada precursora del cristal.

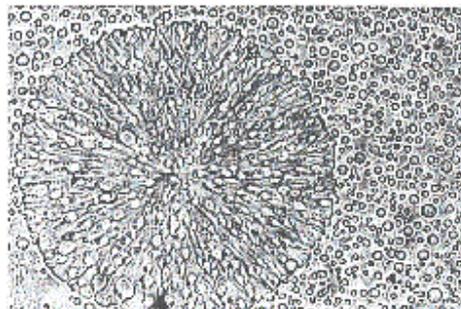


Figura 1-11. Micrografía óptica de una lámina delgada de mezcla de polipropileno / polisobutileno. it-PP esferulita ($T_c=133^\circ\text{C}$), rodeado de material fundido antes de la cristalización.

El concepto de cadenas dobladas ha sido popular durante muchos años, en gran parte porque permite consecuencias simples y atractivas tales como la de considerar regiones cristalinas y amorfas en una misma composición estructural con buenas propiedades mecánicas, y la simple interpretación de grado de cristalización en términos de porcentajes bien definidos en zona amorfa y zona cristalina. Sin embargo, se tiende a brindar poca atención a los detalles de la estructura fina por lo que solo se puede alcanzar un entendimiento empobrecido de la estructura de entidades grandes tales como las esferulitas.

⁹ L.H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. 2a. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.

Casi simultáneamente al descubrimiento de muestras poliméricas cristalinas con estructura lamelar se involucraron las cadenas orleadas, esto desembocó en considerar a las esferulitas como estructuras compuestas por lamelas, y que una lamela individual en un polímero cristalizado desde la fusión es casi de tamaño macroscópico.

Relación de las esferulitas con los cristales.

Aunque no se habían encontrado acuerdos generalizados en cuanto a que las esferulitas se habían formado mediante reordenamientos de materiales previamente cristalizados o que eran productos de la cristalización primaria, la última interpretación es considerablemente más probable. Esto se ha probado mediante el estudio de polímeros parcialmente esferulíticos, es decir, es el caso usual de esferulitas que cristalizan considerando que existe un material no esferulítico intermedio que es amorfo. Las esferulitas aparecen entonces para representar la porción cristalina de la muestra, creciendo a expensas del material amorfo fundido. El punto de iniciación del crecimiento de las esferulitas, la nucleación, puede comenzar a partir de una partícula (nucleación heterogénea) o puede generarse espontáneamente en la fusión (nucleación homogénea).

Morfología de las esferulitas.

La evidencia que genera la microscopía electrónica indica que las esferulitas tienen una estructura lamelar para todos los polímeros. La cristalización se propaga mediante el crecimiento de lamelas individuales. Cuando dos esferulitas se encuentran durante la cristalización, las lamelas de ambas se extienden a través de sus fronteras hacia el material no cristalizado disponible. Este resultado mantiene al material unido. Las estructuras lamelares se encuentran en todo el cuerpo de las esferulitas, es decir, son estructuras básicas de la mayoría de los polímeros sólidos.

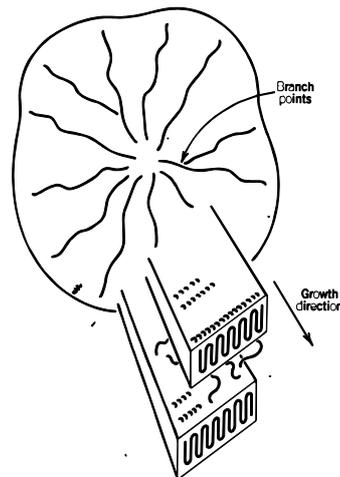


Figura 1-12. Modelo de estructura cristalina..

Los análisis con difracción han permitido observar que los ejes de las cadenas poliméricas en el cuerpo de un cristal se encuentran esencialmente perpendiculares a lo largo de la superficie de una de las caras del cristal, es decir, en forma radial.

● Ideas básicas relacionadas con el proceso de nucleación

En el proceso de la cristalización isotérmica se puede describir los mecanismos de nucleación y crecimiento, este proceso está relacionado con la diferencia de temperatura entre la isoterma y la temperatura de fusión como se podrá observar del siguiente análisis.

Si las dos fases de una muestra están en equilibrio a una temperatura umbral entre la cristalización y fusión, y si la fase cristalina tiene la energía libre más baja en esta temperatura, no necesariamente implica que la fase cristalina se formará espontáneamente cuando la temperatura se baje. Para la formación macroscópica de la fase cristalina, el material debe pasar primero a través de un estado donde se componga de partículas relativamente pequeñas. Es posible que las estructuras pequeñas de cristal se encuentren en equilibrio con la fase líquida a temperaturas menores que T_m , así el decrecimiento de la energía libre de Gibbs que podría normalmente caracterizarse por el desarrollo de una fase larga, puede ser compensado por las contribuciones del área superficial de las pequeñas partículas. La relativa contribución de estas superficies y el volumen de las partículas determinan la condición de estabilidad.

La nucleación puede explicarse mediante un proceso en el cual una fase nueva se inicia dentro de la fase original, siendo el núcleo una pequeña entidad de la nueva fase. El núcleo puede ser formado homogéneamente por medio de fluctuaciones estáticas en la fase original, este proceso puede ser catalizado por la presencia de heterogeneidades apropiadas.

En la nucleación de estructuras esferulíticas compuestas de estructuras lamelares, la energía libre de los núcleos formados homogéneamente y de radio r , para un monómero fundido, puede expresarse como

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde Δg_v denota el cambio en la energía libre volumétrica por unidad de volumen, y γ es la energía libre de la superficie por unidad de área. Esta función se puede ilustrar en la figura 1-13.

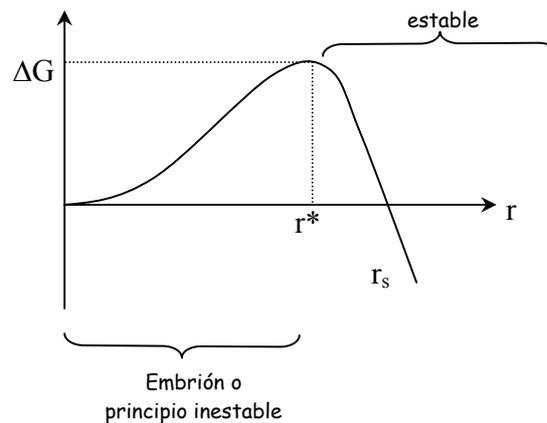


Figura 1-13. Diagrama esquemático para la energía libre ΔG en función del tamaño del proceso de nucleación formada a partir de núcleos de forma esférica.¹⁰

Cuando el radio de los núcleos se incrementa, ΔG inicialmente también se incrementa hasta llegar a un máximo en $r = r^*$. La energía libre entonces decrece precipitándose y llegando a ser negativa. El máximo se localiza en

¹⁰ Bernhard Wunderlich. Macromolecular Physics. Vol. 2 Crystal Nucleation, Growth, Annealing Academic Press, New York. 1976.

$$r = r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_v} \quad \text{Ec. 1.2}$$

y

$$\Delta G = \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g_v)^2} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Considerando la aproximación $\Delta g_v = \Delta h_v (T_m - T) / T_m$ entonces las ecuaciones pueden expresarse como

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta h} \frac{T_m}{T_m - T} \quad \text{Ec. 1.4}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3 T_m^2}{\Delta h^2 (\Delta T)^2} \quad \text{Ec. 1.5}$$

donde $T_m - T$ se denota como ΔT que es un término del enfriamiento de la muestra. La condición para el equilibrio termodinámico se logra cuando $\Delta G < 0$, esto es para $r > r_s$ donde r_s es el radio que se obtiene cuando $\Delta G = 0$

$$r_s = \frac{3\gamma}{\Delta g_v} = \frac{3\gamma T_m}{\Delta h_v \Delta T} \quad \text{Ec. 1.6}$$

para $r < r^*$ se tienen condiciones en las que el núcleo no es estable debido a que $d\Delta G / dr > 0$, por lo que es muy susceptible de fundirse nuevamente en la fase líquida, mientras que a partir de r^* el valor de la pendiente ΔG se hace negativa (hasta r_s), es decir, los núcleos no se encuentran en una situación de equilibrio, pero sí en un estado metaestable. Por último, cuando el valor de ΔG es negativo, el crecimiento del núcleo se encuentra en una situación estable y la esferulita puede desarrollarse.

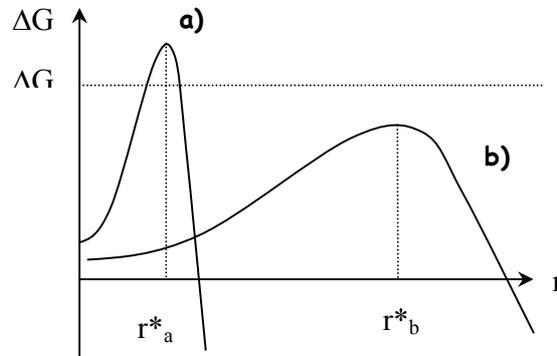


Figura 1-14. Se puede observar que para la curva **a)** las esferulitas alcanzan su estabilidad más rápido $r^*_a < r$ cuando ΔT es más grande, mientras que en la curva **b)**, ΔT es más pequeña y la estabilidad de las esferulitas $r^*_b < r$ tarda más en alcanzarse.

Cuando la diferencia entre la temperatura de cristalización y la temperatura a la que se realiza el isoterma experimental (ΔT) se incrementa, la r umbral a la que el núcleo puede desarrollarse creciendo establemente como una esferulita es más pequeña, como se muestra en la ec. 1.6, y en la Figura 1-14.a; esto favorece la formación de más cantidad de núcleos en crecimiento estable y permite una cristalización en un tiempo muy corto; en contraparte, cuando ΔT es muy pequeña, el radio r necesario para que se realice un crecimiento estable debe ser más grande (Figura 1-14.b), provocando que muchos de los núcleos no puedan crecer y se colapsen nuevamente dentro de la fase líquida, por consiguiente, la cristalización es mucho más lenta que en el primer caso.

En términos macroscópicos podemos observar, mediante los termogramas, la cantidad de cristal formado en función del tiempo, esto permite reforzar lo expuesto anteriormente: a medida que ΔT se incrementa, la cristalización se realiza con mayor velocidad, mientras que cuando ΔT es más pequeña, la cristalización se torna más lenta.

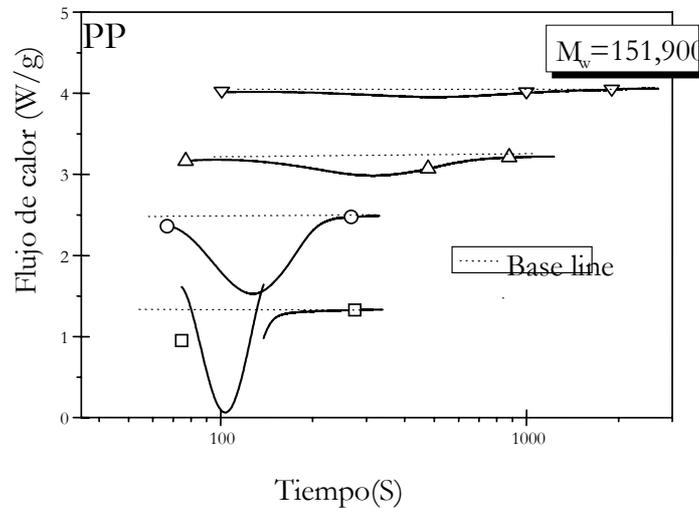


Figura 1-15. Termogramas de una muestra de PP con peso molecular de 151 900, realizados en un aparato DSC , para isotermas a diferentes temperaturas . \square ; 110°C, \circ ; 113°C, Δ ; 119°C y ∇ ; 121°C. La temperatura de cristalización es aproximadamente 122°C.

Haciendo una relación con los parámetros de Avrami¹¹, se puede concluir que el parámetro k_i está relacionado directamente con ΔT , es decir, $k_i = k_i(\Delta T)$. Esto es, al aumentar ΔT , el parámetro k_i también se incrementa, mientras que al disminuir ΔT , k_i también disminuye.

● Tratamiento con la ecuación de Avrami para describir la cinética de cristalización en polímeros

La ecuación de Avrami se ha utilizado para describir la cinética de la cristalización de polímeros; esta fórmula se ajusta bastante bien a los datos experimentales en las primeras etapas del proceso dentro de la cristalización primaria, es decir, cuando se presenta un crecimiento libre para las esferulitas. Sin embargo, cuando las cantidades del material que puede cristalizar disminuye considerablemente y los cristales que pueden formarse son pequeños, es decir, cuando el material se encuentra en la etapa de cristalización secundaria, la ecuación de Avrami puede adaptarse para

¹¹ Estos parámetros se tratan y explican en los siguientes apartados; están relacionados con la dimensionalidad del fenómeno de cristalización y con la cristalinidad lograda en la muestra. pág. 25

describir correctamente esta etapa de perfeccionamiento¹² tal como se describirá más adelante en este trabajo.

Para describir la fracción de cristalización del polímero utilizaremos la variable $X(t)$, de esta manera cuando un material comienza el proceso de cristalización se tiene que $X(t)=0$. Más adelante, cuando aún no ha alcanzado el total de su cristalinidad, el valor de X tiene un valor entre cero y uno. Así, $X=1$ indicará que se ha cristalizado todo el material posible dentro de la muestra (alcanzando su grado de cristalinidad).

De ninguna manera $X = 1$ indica que toda la materia ha sido cristalizado, en este punto existe todavía dentro de la muestra material que no logró colocarse dentro de la estructura cristalina y que no tiene ni el espacio, ni las condiciones para reacomodarse estructuralmente por lo que este material permanece amorfo.

Si a un polímero cristalizable se le somete a una temperatura muy por arriba de su temperatura de fusión se puede asegurar que todo el material está fundido. Una vez en esta temperatura la muestra se puede someter a una rampa de enfriado tan vertiginosa que permita disminuir su temperatura súbitamente a un valor fijo por debajo de la temperatura de fusión (pero encima de la región de transición vítrea), entonces el valor del porcentaje de cristalización en el material (cristalinidad), aumentará hasta un valor que depende de la temperatura del isoterma en el cual se está cristalizando la muestra, es decir, la cristalinidad de la muestra estará determinada en gran medida por esa diferencia de temperatura desde la fusión hasta la temperatura a la que se estudia el material.

El tiempo que tarda en completar el proceso de la cristalización depende en gran medida de las propiedades del polímero, pero es interesante notar que efectivamente se puede observar una dependencia con respecto a la temperatura del isoterma, es decir, cuando esta temperatura se encuentra más cercana a la temperatura de fusión, el tiempo en llegar al total de su cristalinidad se incrementa, mientras que cuando el cambio de temperatura es más drástico el proceso se hace un lapso más breve.

¹² I. Hillier. Modified Avrami Equation for the Bulk Crystallization Kinetics of Spherulitic Polymers. Journal of Polymer Science Part A. Vol. 3 3067-3078.

• Formulación matemática de la cinética de cristalización primaria

La transformación de un material desde una fase a otra, involucra el origen de la nueva fase y su subsecuente desarrollo. Al primer proceso se le llama nucleación; al segundo, crecimiento de esos núcleos en forma de cristales.

En particular, la cristalización isotérmica se puede describir en términos del número de núcleos N . Entonces denotaremos como:

$$\dot{N} = \frac{dN}{dt}$$

Número de núcleos producidos por unidad de tiempo llamada frecuencia de formación de núcleos

$$\dot{N}_M = \frac{1}{M_0} \frac{dN}{dt}$$

Número de núcleos producidos por unidad de tiempo por unidad de masa llamada frecuencia de núcleos por unidad de masa, donde M_0 , denota la masa total de la muestra que puede cristalizarse (cristalinidad)

La cantidad de material transformado en función del tiempo se puede calcular con algunas restricciones en el proceso cinético. La evolución de un centro en crecimiento es completamente independiente de la masa transformada alrededor, así como del crecimiento de otros centros. A esto se le llama **aproximación de crecimiento libre**, en donde el efecto de interacción entre centros en crecimiento es despreciado.

La expresión que describe el número de núcleos por unidad de tiempo estaría entonces definida por

$$\frac{dN}{dt} = \dot{N}_M M_l \quad \text{Ec. 1.7}$$

donde M_l representa la masa líquida que puede cristalizar al tiempo t . La masa total que logra cristalizar al finalizar el experimento estará definida por

$M_0 = M_l(t) + M_c(t)$ donde el último término representa a la masa cristalizada al tiempo t .

Se puede definir igualmente la porción de masa cristalizada como

$$X(t) = \frac{M_c(t)}{M_0} \quad \text{entonces} \quad \frac{M_l(t)}{M_0} = 1 - X(t)$$

Utilizando las expresiones anteriores se puede describir la ecuación 1.7 como

$$dN = \dot{N}(1 - X(t))dt \quad \text{Ec. 1.8}$$

que es la variación en el número de núcleos en función del tiempo. Ahora para calcular el número de núcleos se debe integrar la ec. 1.7, entonces se obtiene

$$N(t) = \int_0^t \dot{N}_M M_l dt = \int_0^t \dot{N}(1 - X(t))dt \quad \text{Ec. 1.9}$$

Si denotamos como $\omega(t, \tau)$ a la masa del núcleo (o centro) en función del tiempo formado en el momento τ , entonces

$$\omega(t - \tau) = \int_{\tau}^t \omega_o d\tau \quad (\text{donde } \omega_o = \frac{d\omega}{dt}) \quad \text{Ec. 1.10}$$

Considerando el crecimiento de esferulitas como el único fenómeno que contribuye a la cristalización se puede describir la razón de cambio de la masa cristalizada como

$$dX = \omega(t - \tau) \dot{N}_M M_l d\tau = \omega(t - \tau) \dot{N}(1 - X(t))d\tau \quad \text{Ec. 1.11}$$

De aquí que la masa cristalizada se pueda expresar como

$$X = \int_0^t \omega(t - \tau) \dot{N}(1 - X(t))d\tau \quad \text{Ec. 1.12}$$

Por otro lado se puede contabilizar la frecuencia del número de núcleos, pero esta vez en función del volumen, es decir:

$$\dot{N}_V = \frac{1}{V_l} \frac{dN}{dt} \quad \text{Ec. 1.13}$$

donde V_l es el volumen de material no cristalizado; además, utilizando las relaciones

$$\frac{v_l}{m_l} = \frac{1}{\rho_l}; \quad \omega = \rho_c v_c \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega}{m_l} = \frac{\rho_c v_c}{\rho_l v_l}$$

donde el subíndice *l* representa a la fase líquida, y el subíndice *c* a la fase cristalina del material, en el volumen, masa, y densidad respectivamente. Se puede entonces llegar a una expresión de la cantidad de material cristalizado ahora en función del volumen cristalino

$$X = \frac{\rho_c}{\rho_l} \int_0^t v_c(t - \tau) \dot{N}_V d\tau \tag{Ec. 3.14}$$

Una de las simplificaciones consideradas es que $\dot{N}(\tau)$ (número de núcleos al tiempo τ) **es constante** independientemente de la cantidad de masa transformada (esto es muy frecuente en sistemas de un componente).

Denotaremos ahora los vectores de crecimiento lineal por G_x, G_y, G_z para las direcciones correspondientes a los ejes: *x, y, y z* respectivamente. Hay que recordar que el choque entre los centros es despreciado, por lo que

$$v(t, \tau) = f G_x G_y G_z (t - \tau)^3 \tag{Ec. 1.15}$$

Los vectores de crecimiento son independientes del tiempo y el factor *f* depende de las características geométricas del centro en crecimiento. Al tomar en cuenta la razón lineal del crecimiento se indica que el cambio en el volumen de un centro en crecimiento es proporcional al área de su superficie.

Si el proceso de la cristalización está controlado por la difusión del frente cristalino se tendría una proporcionalidad con la raíz cuadrada del tiempo.

Pero si tenemos un crecimiento controlado por el tamaño de la interfase, la cristalización varía como, $v = k(t - \tau)^3$ lo cual corresponde a considerar la simetría esférica del frente cristalino. De aquí que

$$dX = c(t - \tau)^3 (1 - X) d\tau \tag{Ec. 1.16}$$

donde $c = \dot{N}k$ y *t* es un tiempo anterior a la etapa en que comienza el perfeccionamiento en el material, es decir $t \leq t_1$.

Ahora bien,

$$\frac{dX}{1-X} = c(t-\tau)^3 d\tau \quad \text{Ec. 1.17}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{1-X} = \int_0^t c(t-\tau)^3 d\tau \quad \text{Ec. 1.18}$$

$$\ln \frac{1}{1-X} \Big|_0^x = k_a t^4 \quad \text{Ec. 1.19}$$

Que al despejar X obtenemos precisamente la expresión de la ecuación de Avrami para un crecimiento en tres dimensiones.

$$X = 1 - e^{-k_a t^4} \quad \text{Ec. 1.20}$$

De aquí que los parámetros de Avrami están relacionados con la geometría de crecimiento y la razón de núcleos por unidad de tiempo para el caso de la K_a , y con la dimensionalidad del proceso de cristalización para el caso de la n .

Observaciones. En la teoría presentada se han realizado tres postulados que aunque ya se han mencionado, aquí se presentan en forma más organizada.

- La nucleación es homogénea ($\dot{N} = \text{cte.}$, para $t < t_1$).
- El crecimiento es controlado por interfase ($v = k(t - \tau)^3$).
- Existe una aproximación de crecimiento libre (la cristalización es independiente del crecimiento de otros centros).

• Formulación matemática de la cinética de cristalización secundaria

En este régimen el efecto del encuentro entre las superficies en crecimiento de las esferulitas da lugar a un cambio en la razón de cristalización a cuyo proceso se le denomina cristalización secundaria (CS). Esto ocurre marcadamente a un tiempo $t \geq t_1$, donde t_1 indica el comienzo de dicha cristalización.

Para describir la CS se sigue un procedimiento semejante al de la cristalización primaria, pero tomando en cuenta que la CS comienza una vez que ya se ha

cristalizado una parte considerable del material y cuando las esferulitas ya han crecido lo suficiente como para que el crecimiento de algunas de ellas afecten el crecimiento de otras, por lo cual el crecimiento no es libre en cualquier dirección.

Ahora bien se pueden considerar las siguientes relaciones:

$$X = \frac{m_c}{M_0} \quad \text{y} \quad 1 - X = \frac{m_l}{M_0} \quad \Rightarrow \quad m_l = M_0(1 - X) \quad \text{Ec. 1.21}$$

El número de núcleos generados en el intervalo de tiempo $d\tau$ en la etapa de perfeccionamiento está dado por

$$dn_s = \dot{N}(\tau)[1 - X_s(\tau)]d\tau \quad \text{Ec. 1.22}$$

Donde $X_s(t)$ es la fracción de material transformado mediante el proceso de perfeccionamiento al tiempo $t \geq t_l$.

Ahora bien si denotamos como $\omega(t, \tau)$ a la masa de un centro en crecimiento en el proceso de perfeccionamiento al tiempo t , el cual comenzó a formarse al tiempo τ , es decir, $\tau \leq t$, entonces

$$dX_s(t) = \omega_s(t, \tau)dn_s = \omega_s(t, \tau)\dot{N}(\tau)[1 - X_s] \quad \text{Ec. 1.23}$$

Alternativamente la ecuación 1.23 puede escribirse en términos de volumen como

$$dX_s(t) = \frac{\rho_c}{\rho_l} v_s(t, \tau)\dot{N}(\tau)[1 - X_s]d\tau \quad \text{Ec. 1.24}$$

donde $\dot{N}(\tau)$ denota la frecuencia de nucleación por unidad de volumen no transformado, $v(t, \tau)$ es el volumen correspondiente a una estructura en crecimiento por perfeccionamiento, ρ_c y ρ_l es la densidad de cristalinidad y fase líquida respectivamente.

Esta vez el crecimiento de las estructuras cristalinas surgidas del proceso de perfeccionamiento no siguen una aproximación de crecimiento libre y la función de crecimiento se convierte en algo diferente que en el caso de CP; ahora se trata de crecimiento restringido, además de tener como dimensión un número fraccionario. De hecho no podemos definir de antemano la potencia de la relación que la cristalización tendrá con el tiempo y con el crecimiento en el

espacio G_s , así que podemos expresar el volumen de la fracción cristalizada a partir de un núcleo como

$$V_s(t, \tau) = fG_s^n(t - \tau)^n \tag{Ec. 1.25}$$

El factor de forma f es una característica de la geometría de la estructura en crecimiento. El proceso de crecimiento está básicamente determinado por lo que ocurre en la cristalización de la interfase líquida

Rescribiendo la ecuación 1.24 en términos de los parámetros relacionados con la dimensionalidad del crecimiento en el espacio y con la forma geométrica de crecimiento se llega a la expresión

$$\frac{dX_s(t)}{dt} = k'_a n'_a [I - X_s(t)](t - t_1)^{n'_a - 1} \tag{Ec. 1.28}$$

Que una vez integrada resulta en la expresión siguiente

$$I - X_s = e^{-k'_a(t-t_1)^{n'_a}} \tag{Ec. 1.29}$$

Lo cual representa la versión modificada de la Ecuación de Avrami para describir la cristalización secundaria.

Dado que el crecimiento de los núcleos cristalinos es restringido, no necesariamente este crecimiento ocurre en tres dimensiones y n puede variar del valor entero como ya se ha mencionado anteriormente.¹³ En la siguiente tabla se muestran algunos valores de n en diferentes condiciones.

Tabla 1-1. Valores de los exponentes n para varios tipos de núcleos en crecimiento.¹⁴

Crecimiento en	Nucleación homogénea		Nucleación heterogénea
	Crecimiento lineal	Difusión de crecimiento controlado	Crecimiento lineal
Tres dimensiones	4	5/2	$3 \leq n \leq 4$
Dos dimensiones	3	2	$2 \leq n \leq 3$
Una dimensión	2	3/2	$1 \leq n \leq 2$

¹³ J. Li, R. Shanks, R. Olley, G. Greenway. *Polymer* 42, 7685-7694. (2001).

Y. Khanna, T. Taylor, *Polym. Eng. Sci.* 28, 1042-1045 (1988).

F. Quinn, L. Mandelkern, Contribution from the Polymer Structures Section. National Bureau of Standar. Washington D.C. (1958).

¹⁴ Mandelkern. *Crystallization of Polymers*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.

● Discusión sobre la separación de la CP y la CS.

Se pueden hacer dos planteamientos respecto a la separación de CP y CS que podrán ser importantes para resolver el ajuste de una ecuación y los resultados experimentales para la cristalización en un polímero. Se utilizará la representación grafica de la figura 1.16 para ilustrar estos planteamientos.

1. Existen tres regiones dentro del proceso de cristalización, en la primera de estas regiones, la cristalización primaria es la que prevalece, es decir, aunque la cristalización secundaria está presente, se puede despreciar debido a la poca aportación de este tipo de refinamiento. En la segunda etapa, se tiene una coexistencia de ambos tipos de cristalización, sin poder determinar cuál de ellas es la que mayor aportación tiene en el desarrollo del fenómeno. Por último en la tercera región se tendría la presencia de únicamente la cristalización secundaria, es decir, el perfeccionamiento es el único medio por el cual el material continúa cristalizando debido a que ya no hay presencia de nucleación. Esto se puede expresar como

$$X_p + X_s = X \quad \text{Ec. 1.38}$$

donde X_p representa la cristalización primaria, presentándose la nucleación conjuntamente con un crecimiento libre; X_s representa la cristalización secundaria, continúa presentándose la nucleación, pero con un crecimiento restringido.

En este tipo de hipótesis estamos suponiendo que la suma de los dos tipos de cristalización genera la cristalización total presentada en la muestra, y para que la suma pueda representar correctamente el comportamiento de la naturaleza es necesario modificar las ecuaciones de Avrami. La descripción de la cristalización primaria debiera decaer con mayor velocidad, y la descripción de la cristalización secundaria debiera iniciar como una función muy cercana al cero, es decir, que su aportación en un inicio, sea prácticamente nula; de esta forma la suma de ambas descripciones podría ajustarse a los datos experimentales.

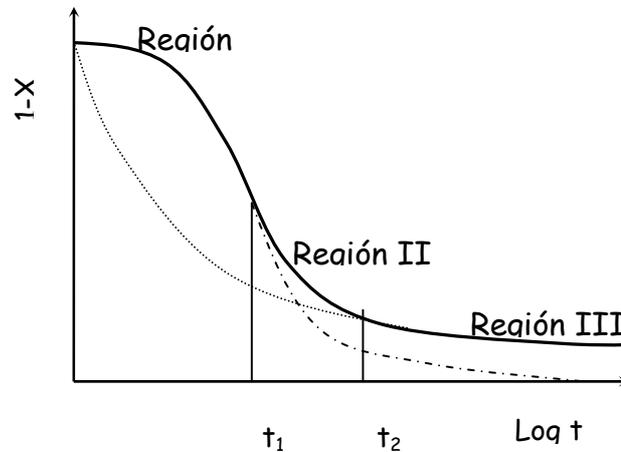


Figura 1-16. Representación gráfica de las etapas o regiones consideradas en la cristalización de un polímero.

2. Pueden considerarse solamente dos regiones en las cuales esté delimitada únicamente un tipo de cristalización, es decir, en la primera región la única forma de cristalización presente es la primaria. Para la segunda región la cristalización secundaria o perfeccionamiento sería la única presente en la muestra. De otra manera puede decirse que existe una función con las siguientes características:

$$\text{Función de cristalización} = \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ descripción de la cristalización primaria} \\ \text{hasta } t < t^* \\ \bullet \text{ descripción de cristalización secundaria} \\ \text{para } t \geq t^* \end{array} \right.$$

En este tipo de consideración se puede hacer uso de la teoría de Avrami para la descripción, tanto de la cristalización primaria, como de la cristalización secundaria. Para este caso la localización del momento t^* es crucial, antes de este instante la única aportación en la cristalización del material es la de esferulitas por lo que la descripción de la cristalización secundaria debiera ser nula en este periodo de tiempo y no afectar la descripción general; análogamente después de este tiempo, t^* , solo la descripción de la cristalización secundaria se ajustará en el modelo. Sin embargo en este tipo de consideraciones no debe importar la descripción de CS antes de llegar a al tiempo t^* , mientras que no importa la descripción de CP después de t^* .



Capítulo 2

Procedimiento experimental

- Equipos para análisis térmico
 - Analizador Térmico de Barrido, DTA
 - Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC
 - Recubierta de cerámico en los hornos DSC
 - Filamentos en los hornos DSC
- Ventajas del DSC sobre el DTA
- Operación del equipo DSC
 - Suministro de la atmósfera de nitrógeno
 - Inercia térmica
 - Medición de la cristalinidad
- Relación de la cristalinidad con el tiempo
- Materiales poliméricos empleados
- Preparación de las muestras
- Desarrollo del experimento

En este capítulo se especificará las condiciones en que han sido realizados los experimentos que se analizarán en este trabajo, se hace una descripción del equipo utilizado, así como sus ventajas sobre otro tipo de aparato. También se discute sobre la optimización de las condiciones experimentales para evitar, en lo posible, el efecto térmico de la inercia en el horno y en la muestra polimérica, generando así las condiciones isotérmicas. Se hace una descripción de la interpretación de la hoja de registro del DSC, y se especifican las muestras que se analizaron.

El fenómeno de cristalización es un fenómeno exotérmico, esto es, las cadenas del polímero fundido a temperaturas altas se encuentran en continuo movimiento, cuando la muestra se expone a una temperatura menor a la del punto de fusión, las cadenas del polímero comienzan a ordenarse. Cada una de las cadenas posee una cierta cantidad de energía cinética que al chocar con otras cadenas se inmovilizan mutuamente y quedan atrapadas entre la estructura cristalina, la cadena entonces cede su energía en forma térmica, es decir, como calor. Cuando se requiere mantener las condiciones del experimento como una isoterma se necesita un aparato que permita medir el flujo de energía que las cadenas poliméricas están liberando, este flujo debe compensarse continuamente para mantener la temperatura constante. Justamente la cantidad de energía liberada proporciona la información más relevante en este trabajo, es decir, nos indica cuánta cantidad del material polimérico se cristaliza en función del tiempo.

● Equipos para análisis térmico

Existen en el mercado dos aparatos, en particular, que permiten estudiar fenómenos térmicos a través de un sistema muy similar. Estos equipos son el DTA (Analizador Térmico de Barrido) y el DSC (Calorímetro Diferencial de Barrido). En este apartado mostraremos las principales diferencias entre cada uno de ellos y las ventajas o desventajas que pueden presentarse al utilizarlos en experimentos de cristalización en condiciones isotérmicas.

● Analizador Térmico de Barrido, DTA

Para el caso del DTA se utiliza un método en el que se mide la diferencia de temperatura de la muestra que se quiere analizar y el material de referencia que se ha elegido. Este método implica que se deben conocer previamente las capacidades caloríficas tanto de las muestras a estudiar como de la muestra de referencia, sólo así se puede calcular el flujo de energía térmica que se requiere para mantener la temperatura del experimento constante. En la figura 2-1 se muestra un esquema de el DTA de DuPont (ahora conocido como Termal Análisis) que permite visualizar con más detalle el funcionamiento del mismo.

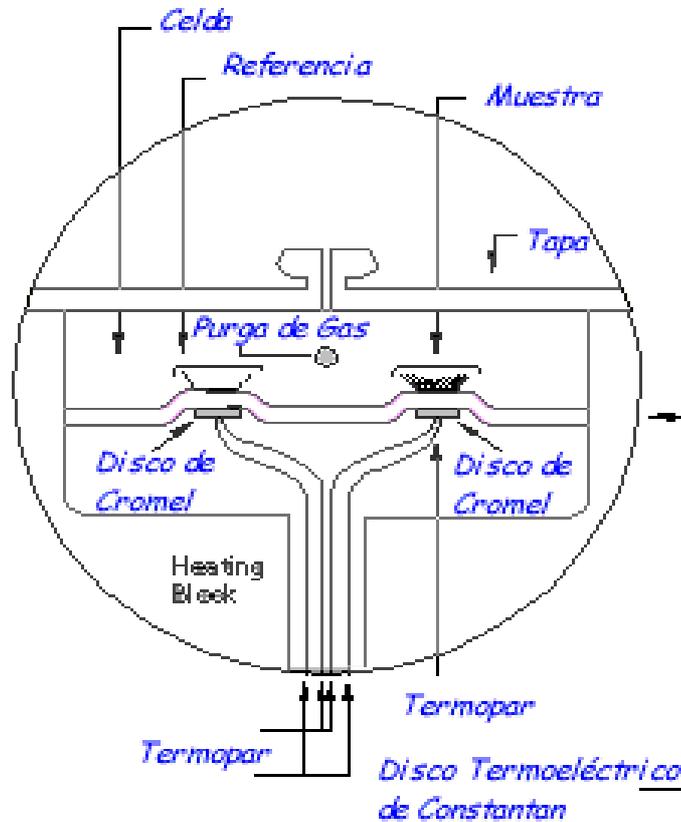


Figura 2-1. Esquema de las componentes más relevantes de un Analizador Térmico de Barrido DTA, de DuPont (ahora Termal Análisis).

En este instrumento se puede apreciar que las variables de temperatura se complican al tener a las dos muestras (la estudiada y la de referencia) en el mismo horno debido a que cada una de ellas cede energía que debe compensarse, sin embargo, la energía cedida no fluye únicamente hacia su respectiva base donde se tiene el termopar de medición sino que la energía es cedida en todas direcciones generando corrientes convectivas que alteran la temperatura general del horno. Por otro lado la dimensión del horno debe ser lo suficientemente amplia como para almacenar a las dos muestras simultáneamente lo que implica un volumen grande en comparación a las muestras y por consiguiente: inercia térmica que entorpece el control más preciso de la temperatura. Otra característica que añade una nueva variante es que hay que controlar la purga de gas de manera muy cuidadosa para que al experimentar no se generen corrientes convectivas del gas que provoquen

variaciones en la temperatura, esto se dificulta para experimentos muy sensibles donde se pretende mantener la temperatura constante en tiempos breves debido a que el fenómeno se desarrolla muy rápidamente, además de requerir una buena precisión en los cambios de temperaturas para permitir simular fenómenos isotérmicos como es el caso de este tipo de fenómenos de cristalización.

• Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC

En el caso del DSC se utiliza el método de potencia de compensación para analizar el flujo de energía térmica. Esta potencia se aplica tanto a la muestra que se va a analizar como a la de referencia, mediante una resistencia que controla la temperatura de ambas. Inicialmente cada resistencia necesita suministrar cierta cantidad de potencia para mantener la temperatura constante, sin embargo, una vez que el proceso exotérmico (de cristalización) ha comenzado, la resistencia del horno en donde se encuentra la muestra debe dejar de suministrar la potencia con la que estaba trabajando anteriormente, esto es para que la muestra permanezca en la misma temperatura, de lo contrario, la temperatura se elevaría tanto como la energía cedida por la muestra. En la figura 2-2 se muestra el esquema correspondiente al DSC que permite visualizar más claramente su funcionamiento.

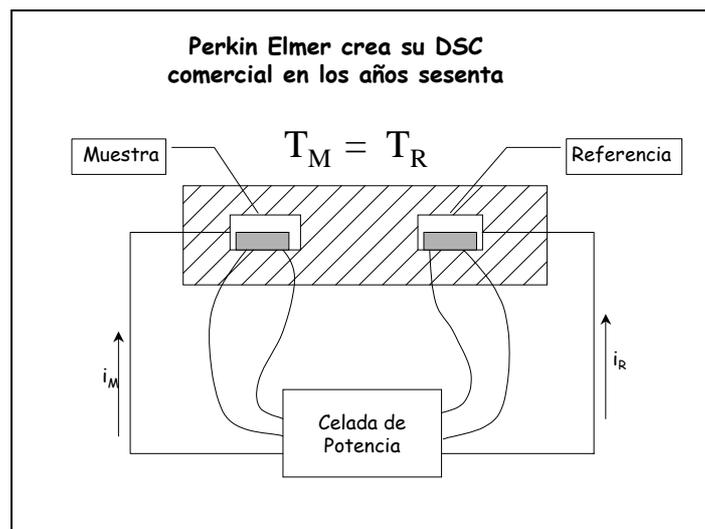


Figura 2.2. Esquema del DSC 7 PE NELSON, Perkin Elmer modelo 1022

La simple observación del diagrama permite apreciar una diferencia primordial con respecto al DTA, que ahora se consideran dos cámaras u hornos en vez de contar con uno solo que contenga a las dos muestras. Esta sencilla diferencia acarrea condiciones notablemente ventajosas para controlar la temperatura, esto es, el volumen de cada horno es apreciablemente menor por lo que se reducen problemas relacionados con la inercia térmica bien sea causadas por la energía cedida por la muestra como por la purga de gas. Además el sistema de control de la temperatura puede tener mayor precisión como se describe en los siguientes apartados.

- Recubierta de cerámico en los hornos DSC

El DSC contiene dos pequeños hornos o cámaras que están recubiertos por una pared muy delgada de cerámica que permite homogeneizar la temperatura de las mismas. Si el cerámico no se colocara, las resistencias que rodean a los hornos calentarían más en las regiones que están en contacto directo con la cámara donde se encuentra la muestra, mientras que las regiones más retiradas tendrían una menor temperatura. A pesar de que el material cerámico en las cámaras implica el tolerar un poco de inercia térmica, el tamaño de cada uno de los hornos es más pequeño que una moneda de cincuenta centavos (como se muestra en la Figura 2-3) por lo que la inercia térmica que se genera es poca en comparación al beneficio que implica el tener esa recubierta de cerámica.

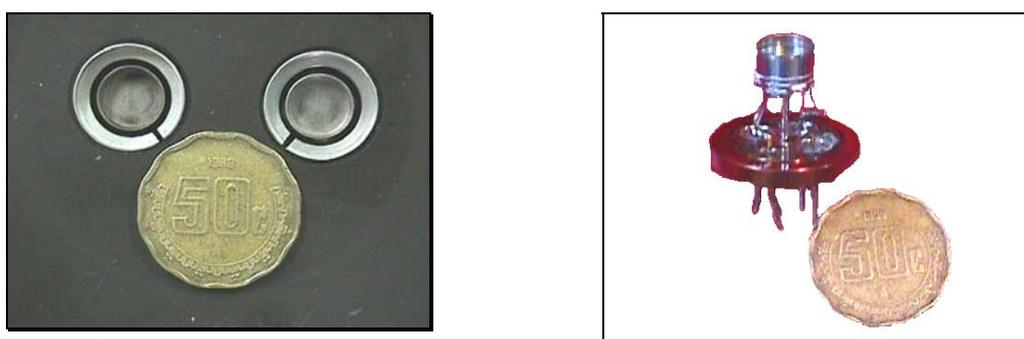


Figura 2-3. Referencia de dimensiones de los hornos de un DSC.

Las dimensiones de las cámaras es una de las cualidades primordiales en lo que se refiere a las ventajas de utilizar este aparato. Es decir, el horno del DTA

es incomparablemente mucho mayor en dimensiones y esto evidentemente señala una desventaja en cuanto a inercia térmica se refiere.

• Filamentos en los hornos DSC

Cada una de las cámaras están rodeadas por unos alambres, a modo de resistencias, tan delgados como un filamento, el material con el que están fabricados es de platino debido a que este metal es muy sensible a la temperatura y por consiguiente permite tener un mejor control de la energía suministrada a cada una de las cámaras.

Ahora podemos abordar el funcionamiento de este sistema para el experimento que se estudia en este trabajo. Se puede recordar que ya se ha especificado que la cristalización es un proceso exotérmico, es decir, durante el proceso la muestra libera energía que debe ser controlada para mantener al experimento en condiciones isotérmicas; esa energía liberada es fácilmente absorbida por los filamentos de platino, sin embargo, es necesario que este proceso se controle minuciosamente para no alterar la temperatura del sistema. La celda de potencia realiza esa función de control en la temperatura, cuando detecta un incremento en la temperatura de los filamentos deja de suministrar energía para compensar ese excedente además de rectificar rápidamente cualquier cambio en la temperatura de la cámara de referencia. En la Figura 2-4 se puede apreciar en forma esquemática la funcionalidad y posición de los filamentos.

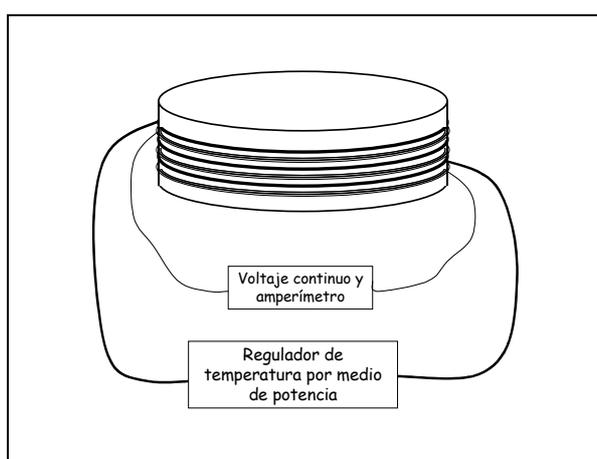


Figura 2.4. Filamentos en el horno de un aparato DSC que sirven como resistencia y medidor de temperatura respectivamente

● Ventajas del DSC sobre el DTA

De lo expuesto en los apartados anteriores podemos concluir que el DSC presenta ventajas con respecto al DTA para la realización de experimentos en condiciones isotérmicas como los que se desean analizar en este trabajo. Entre las ventajas se puede mencionar la principal que es la diferencia de volúmenes de cada uno de los hornos con los que trabaja cada aparato y de ahí se desprende la reducción en la inercia térmica del DSC con respecto al DTA. Otra característica primordial es el control de la temperatura, mientras que en el DTA la compensación de energía se efectúa únicamente alterando la temperatura de la base de las cazuelas, el DSC tiene un sistema más sofisticado mediante filamentos en cada horno recubierto de cerámico que permite controlar más homogéneamente la temperatura.

Estas son las razones principales por las cuales se ha elegido utilizar un aparato DSC para realizar los experimentos que se exponen en este trabajo. En particular se trata de un aparato DSC-7 PE NELSON modelo 1022 de marca Perkin Elmer.

● Operación del equipo DSC

Uno de los aspectos principales para llevar a buen término la realización de un experimento es utilizar adecuadamente el aparato de medición. En este apartado se abordarán algunos temas que facilitarán la reproducción adecuada de los experimentos, en particular se abordará el tema de la atmósfera inerte que debe emplearse en las cámaras y otro tema también muy importante es la inercia térmica que, inevitablemente, se presenta en el experimento.

● Suministro de la atmósfera de nitrógeno

Al trabajar con los polímeros a temperaturas altas se corre el riesgo de que las muestras reaccionen con el oxígeno que hay en la atmósfera, esto querría decir que en cualquier momento podríamos perder el control de las reacciones que se suscitan en las muestras. Si la muestra presentara una reacción con la atmósfera el proceso de cristalización se vería interrumpido por la misma y los

resultados no servirían para el estudio de este proceso, aunque en el termograma se detectaría esta reacción, el experimento no serviría para estudiar las fases de cristalización que deseamos analizar.

La forma en la que se evita este riesgo de reacción con el medio ambiente es someter a la muestra a una atmósfera artificial de algún gas inerte que dificulte el proceso de oxidación en la muestra, sin embargo, es importante no afectar térmicamente al desarrollo del experimento.

En los experimentos que se consideran en este trabajo se utilizó una atmósfera de nitrógeno que se suministró a los hornos mediante un flujo de 20ml/min. Cuando no se mantienen condiciones adecuadas en la alimentación de nitrógeno se pueden considerar dos situaciones, ambas desfavorables. En el primer caso el flujo de nitrógeno sería muy abundante y estaría contribuyendo a un factor más de inestabilidad en la temperatura, es decir, funcionaría como una corriente convectiva de enfriamiento en vez de mantener una atmósfera lo más cercano posible a un isoterma. Para el segundo caso en el que la alimentación de nitrógeno fuese muy pobre, a pesar de no tener problemas propios de la inercia térmica, no se mantendría la atmósfera inerte que se requiere para mantener a la muestra en mejores condiciones para evitar su oxidación, corriendo el riesgo de que la muestra sufriera alteraciones que errarían los resultados obtenidos. La razón de propiciar esta atmósfera de nitrógeno en cada una de las cámaras del DSC es que las muestras tanto de referencia como la del material a estudiar no reaccionen con el oxígeno del aire, evitando así que las muestras se quemen.

• Inercia térmica

Es bien sabido que en el ámbito de la teoría que describen los fenómenos naturales en las áreas científicas se consideran muy frecuentemente condiciones óptimas o idealizaciones de los sistemas, es decir, aún cuando la naturaleza no se comporte exactamente como se ha descrito (porque en la teoría se desprecian algunas variables), su comportamiento es muy cercano al mismo. En el caso de la temperatura de un isoterma sucede la misma problemática, es decir, aún cuando la teoría considere experimentos a temperatura constante, como es el caso de este análisis, en la práctica existen algunas complicaciones para lograrlo, de hecho, es imposible en un sentido estricto. Pueden realizarse algunas consideraciones para aumentar la precisión

en la idealización que se desea, y sin embargo, esto no dejará de ser una buena, mala, o mejorada aproximación a las condiciones isotérmicas teóricas.

Lo que se analizará en este apartado es la situación particular en la que se realizaron los experimentos de este trabajo. Inicialmente se requiere cuidar un aspecto básico para comenzar el experimento, asegurar que la muestra que se estudia esté completamente fundida, es decir, que no exista "memoria" de algún tipo de cristalización en el material, para ello la muestra se debe someter a una temperatura de 200°C, de esta forma se puede asegurar que el polímero está en las condiciones que buscamos. Evidentemente esta temperatura no es lo suficientemente alta como para correr el riesgo de obtener una muestra quemada. Una vez asegurado este punto requerimos exponer a la muestra a una temperatura más baja que la temperatura de fusión (que es precisamente la que determinará la isoterma), sin embargo, este cambio no puede suceder de forma instantánea.

El equipo DSC debe programarse para que baje a la temperatura deseada con la mayor rapidez posible y aún así se requiere de un intervalo de tiempo que permita alcanzar esta nueva condición. Evidentemente el aparato bajará a la temperatura ordenada, con su respectiva rampa de enfriamiento, y le tomará un poco más de tiempo estabilizarse a esta nueva temperatura (la del isoterma). Por otro lado, si seguimos el rastro de lo que le sucede a la muestra durante el mismo periodo de tiempo se puede observar que la muestra que se encontraba fundida inicialmente, comenzará a bajar su temperatura; naturalmente no con la misma rapidez con la que ha reaccionado el horno del aparato, esto es debido a la inercia térmica del material. Durante este proceso, la muestra pasa por la temperatura de cristalización y es entonces cuando el proceso de cristalización comienza, a pesar de que el aparato aún tiene una rampa de enfriado y no tiene la estabilidad necesaria para comenzar a dar información acerca del fenómeno. Este razonamiento nos muestra que las condiciones isotérmicas sólo pueden ser aproximadas, con mayor o menor precisión, a una visión teórica de este concepto.

Una forma de mejorar las condiciones isotérmicas del experimento es permitir que el aparato tenga el tiempo suficiente para estabilizarse antes de que la muestra pase por la temperatura de cristalización, esto se logra acercando la temperatura isotérmica a la temperatura de cristalización umbral para el material. El efecto de esta consideración es que el aparato tendrá más tiempo

para estabilizarse a la temperatura deseada mientras que la muestra no ha comenzado su proceso de cristalización, sin embargo, hay que cerciorarse de que esta temperatura de la isoterma esté por debajo de la temperatura de fusión, de lo contrario, la muestra no podrá cristalizarse. Esta medida también provocará que el tiempo que dura el proceso completo se prolongue mucho más que en los casos en que la temperatura de la isoterma se fija muy por debajo de la temperatura de fusión. Todo este procedimiento permite una muy buena aproximación a una isoterma, pero no hay que perder de vista que los procesos, estrictamente isotérmicos, en la práctica no dejan de ser sólo aproximaciones, al igual que en el caso de movimientos sin fricción en el estudio cinético de los cuerpos.

En la figura 2-5 se muestra una gráfica donde se ilustra la inercia que sufre tanto el aparato de medición DSC como la muestra que se desea analizar. La línea punteada representa la temperatura de la muestra mientras que la línea continua representa la temperatura del horno en función del tiempo. Puede observarse que el horno baja su temperatura más allá de la temperatura que deseamos mantener en la isoterma como una consecuencia de la inercia térmica. Por otro lado la muestra baja su temperatura en forma más moderada comenzando el proceso de cristalización antes de que el horno pueda alcanzar su estabilización en la temperatura de estudio.

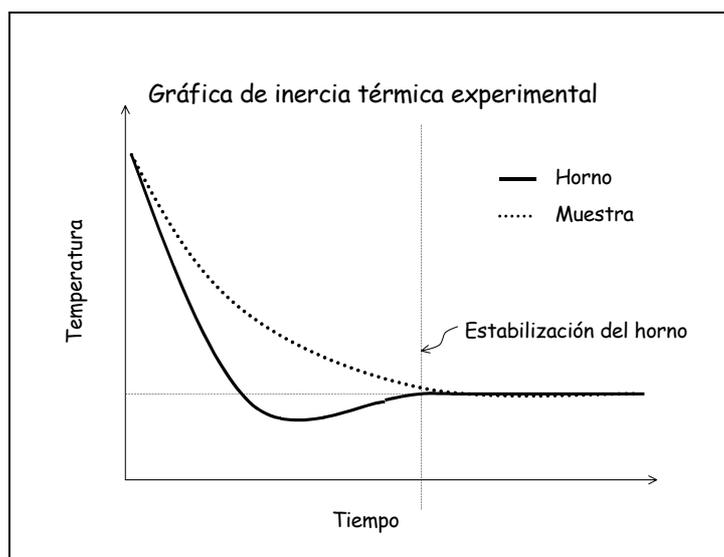


Figura 2-5. Comparación de inercia térmica en la muestra y en el horno del DSC.

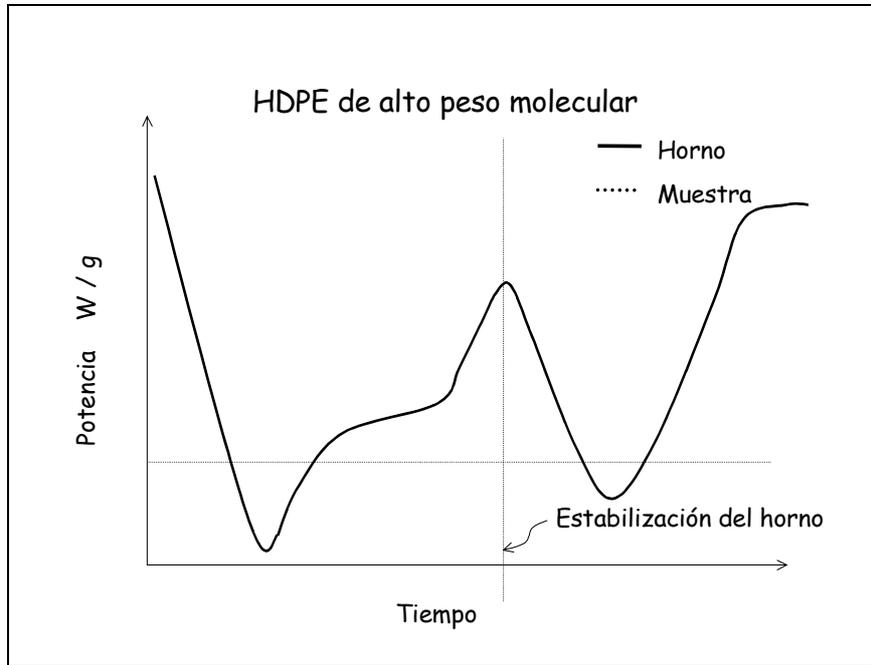


Figura 2-6. Flujo de Potencia en el horno del DSC

En la gráfica 2-6 se puede observar un esquema de la información que la PC del aparato DSC registra, a estos resultados se les denomina termograma. Esta gráfica muestra el flujo de calor relacionando la potencia por unidad de masa (potencia / masa) en función del tiempo. Internamente la PC del DSC registra la energía suministrada a la cámara donde se encuentra la muestra en estudio, es decir, indirectamente se registra la energía que la muestra está cediendo debido a su cambio en el estado de agregación. La cantidad de energía se relaciona directamente con el porcentaje de cristalinidad en la muestra.

La convención para este equipo DSC es que los fenómenos exotérmicos sean dirigidos en la gráfica del termograma hacia abajo (concavidad hacia arriba), mientras que los fenómenos endotérmicos sean graficados hacia arriba (es decir, con una concavidad hacia abajo).

• Medición de la cristalinidad

La potencia suministrada por el DSC hacia los filamentos de los hornos está directamente relacionada con el flujo de energía térmica y, a su vez, este calor puede relacionarse directamente con la cantidad de cristalinidad en la muestra polimérica. Cabe mencionar que es importante distinguir la cantidad de polímero cristalizado y la cristalinidad del material. Cuando un polímero se somete a un proceso de cristalización sólo un porcentaje del material alcanza a adquirir la estructura cristalina mientras que la otra fracción del material queda atrapado entre estas estructuras de manera amorfa. No importa que tan meticuloso pueda desarrollarse un proceso de cristalización, siempre existirá una fracción del material sin cristalizar aunque en algunos casos ésta puede ser muy pequeña. Se tiene entonces que a esa fracción del material que ha logrado adquirir la estructura cristalina se le llama cristalinidad. En realidad, un polímero como los que aquí se estudian logra cristalizar aproximadamente desde un sesenta por ciento hasta un noventa por ciento. En la Figura 2-7 se muestra una gráfica de HDPE cualitativo donde se relaciona el porcentaje de cristalinidad con el área que se genera.

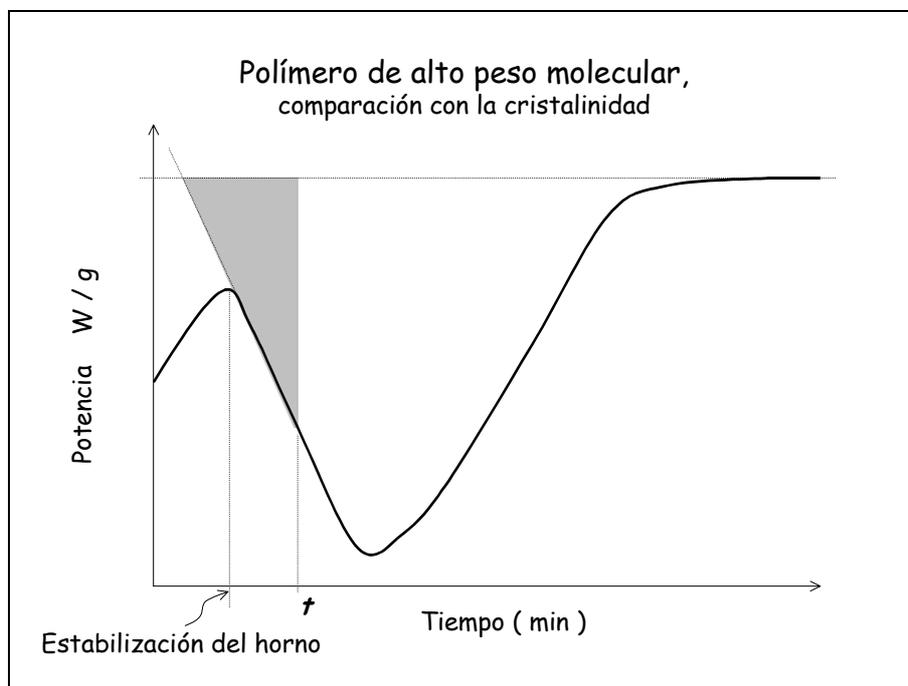


Figura 2.7. Diagrama de un termograma cualitativo de un polímero de alto peso molecular donde se relaciona el área sombreada con el porcentaje de cristalinidad obtenido en la muestra.

La zona sombreada en la gráfica muestra el porcentaje de la cristalinidad que ha alcanzado el polímero de muestra al tiempo t , es decir, la parte o porcentaje que ha cristalizado del total de material que puede llegar a cristalizarse.¹ Como se puede observar, al revisar las unidades del área de la zona marcada éstas corresponden a la de energía por unidad de masa. Entonces, la energía total en el tiempo t , es la suma de las cantidades de energía que cada una de las cadenas están cediendo al permanecer estáticas después de encontrarse en movimiento (al cambiar su estado de movimiento la energía cinética es cedida en forma de energía calorífica).

● Relación de la cristalinidad con el tiempo

Cuando la temperatura de la isoterma se aleja más de la temperatura de fusión, el pico que se forma en el termograma es más pronunciado, lo que indica una rampa de enfriado mayor. Cuando la temperatura de cristalización se acerca más a la temperatura de fusión, la rampa de enfriado no es tan grande y el pico se suaviza pero se extiende más en el tiempo; esto se puede observar con mayor claridad en la Figura 1-15 del capítulo anterior, en donde se reporta una muestra de polipropileno con peso molecular de 151,900, cristalizada en isotermas a diferentes temperaturas.

Considerando la temperatura de cristalización umbral como 122°C la muestra que se cristalizó en la isoterma a 110°C tiene una diferencia de temperatura mucho mayor que la que fue sometida a una isoterma de 121°C, esto nos indica que para el primer caso el pico se hace más pronunciado utilizando una rampa de enfriado mayor, pero en la cual a pesar de ser más veloz, la muestra comenzará a cristalizar antes de que el aparato pueda estabilizarse en esa nueva temperatura de 110°C, en el segundo caso el pico es más suave por lo que el tiempo que se requiere para el experimento también se incrementa, además de contar con la ventaja de que permite que el aparato se encuentre estabilizado en la temperatura de la isoterma cuando el fenómeno de cristalización apenas ha comenzado.

¹ J.N. Hay, P.J. Mills. The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics. *Polymers* Vol. 33 23, Agosto, (1982).

Como ya se mencionó, para establecer las condiciones más favorables en cuanto a realizar el experimento en una temperatura isotérmica real, se tendría que elegir una temperatura prácticamente igual a la de fusión (o temperatura de cristalización umbral) como la temperatura del experimento, pero tiene la inconveniencia de que el proceso de cristalización se extendería a tiempos exageradamente largos.

● Materiales poliméricos empleados

En cada una de las corridas experimentales que se realizaron para este trabajo se utilizaron muestras monodispersas; en particular, muestras de Polipropileno (PP) y Polietileno (PE), cada uno con diversos pesos moleculares que se listan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Muestras utilizadas para el análisis de cristalización en polímeros.

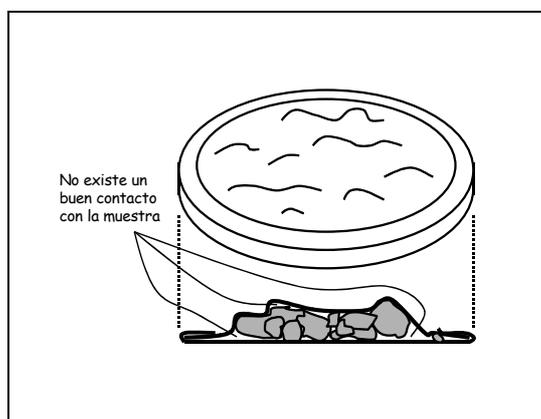
Tipo de polímero	Peso molecular
Polipropileno	348 300
	267 300
	210 000
	108 000
	50 400
Polietileno	420 000
	108000
	32 100
	13 600
Oligómeros	565
	740

Las dos últimas sustancias mostradas en la tabla anterior se refieren a oligómeros debido a que su peso molecular no es lo suficientemente grande como para considerarse como un polímero, sin embargo, se menciona y se reporta solo como una referencia.

● Preparación de las muestras

La preparación de las muestras comienza con la cantidad de polímero que se utiliza para realizar las corridas experimentales, para ello se ocupó una balanza analítica electrónica con resolución de 0.1 mg. En cada una de las muestras se verificó que la cantidad de material no excediera los 7.5 mg, y que no se contara con muestras menores a 4.8 mg.

Una vez que se ha verificado que la muestra se encuentra dentro de las condiciones que se han fijado, ésta se coloca en un portamuestras. En este proceso debe seguirse un procedimiento que asegure que los portamuestras sellen lo más ajustado posible al material. La razón de esta medida es que la superficie metálica de estos pequeños depósitos pueda transmitir la energía térmica de la mejor manera, esto es, evitando la inercia térmica que provocaría el que quedara aire atrapado entre el portamuestras y el polímero. Para explicar más claramente este caso se ha utilizado la descripción gráfica que a continuación se muestra.

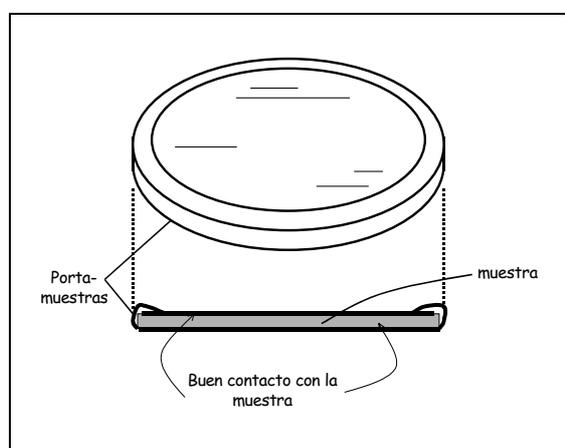


Las muestras poliméricas que se utilizan se encuentran en estado sólido por lo que si se desea sellar el portamuestras sin fundir la sustancia polimérica se tendrá poco contacto con la superficie. Como consecuencia, pequeñas cantidades de aire quedarían atrapadas entre los granos de la muestra. La superficie superior del portamuestras quedaría ligeramente deformado. Una vez que comienza el experimento la muestra se somete a una temperatura donde el material se funde, por lo que la muestra ocuparía la parte inferior del portamuestras dejando volumen disponible entre la tapa y la muestra.

Este volumen, en el mejor de los casos no permitiría una transmisión uniforme de la energía térmica lo cual afectaría la precisión de los experimentos. En otro caso, este volumen entre la muestra y la tapa del portamuestras puede ocuparse por oxígeno que favorecería la oxidación de la muestra y en tal caso una muestra quemada impediría la cristalización del polímero.

Una forma adecuada de preparar las muestras evita este tipo de situaciones. Esta forma de preparación se describe a continuación tal y como se realizó para cada uno de los polímeros que se utilizaron en los experimentos que se registran en este trabajo.

Antes de sellar el portamuestras se debe fundir la muestra, obviamente cuidando de no excederse en la temperatura ya que la muestra también podría sufrir algún tipo de oxidación o quemarse por completo. La tapa del portamuestras en este caso queda bien ajustada, en una forma más plana y sin dejar espacios entre ésta y la muestra. La transmisión de energía es entonces más eficiente y se evita que una buena cantidad de oxígeno se quede atrapado y favorezca la oxidación del polímero.



Para la preparación de cada portamuestras los polímeros se fundieron invariablemente a una temperatura de 200°C en todos los materiales utilizados para este trabajo.

• Desarrollo del experimento

Se ha mencionado que una de las características del DSC es que cuenta con dos hornos, uno de los cuales se ocupa con la muestra polimérica o cualquier otro material que se quiera analizar, y el otro horno debe servir como una referencia para comparar el comportamiento de este material conocido con

respecto al material de estudio. Para todos los experimentos que se reportan en este trabajo se utilizó como referencia un portamuestras sellado sin material.

En experimentos tan sensibles como estos en los que las condiciones diferentes pueden significar cambios en el registro de datos, es importante cuidar la mayor cantidad de variables aún cuando éstas parezcan insignificantes, entre estas situaciones se puede mencionar que cada muestra de estudio se depositó en la cámara del horno cuidando que la muestra quedara lo mejor centrada posible, además de que los orificios de alimentación del nitrógeno quedaran de forma similar en las dos cámaras, es decir, en la misma posición con respecto a la muestra y la referencia.

La atmósfera de nitrógeno se reguló manualmente por medio de dos válvulas, una para el escape del tanque de gas con la cual no se puede tener un control muy estricto de la cantidad de flujo, y la otra válvula de regulación mucho más fina que es a final de cuentas con la que se controló el flujo directo en las cámaras. El flujo de suministro de nitrógeno que es más recomendable para estos experimentos es de 20ml por minuto; por lo que en cada experimento se realizaron las maniobras necesarias para mantener en lo posible una velocidad de flujo cercano al óptimo.

El DSC se programa con un tiempo mínimo de estabilización automática cuando se le fija a una temperatura determinada, en este trabajo este intervalo se fijó en 30 segundos. La temperatura a la que se fundieron las muestras para cada uno de los experimentos fue de 200°C, de esta manera se puede asegurar que todas las muestras alcanzaron su estado de fusión. Independientemente al tiempo de estabilización programada automáticamente se procuró un tiempo de estabilización manual que para todos los casos fue siempre mayor a diez minutos para la temperatura de fusión.

Debido a que en las condiciones del experimento se requiere mantener una temperatura fija por debajo de la temperatura de fusión lo más pronto posible después de que se ha fundido el material, es decir, se desea alcanzar la temperatura de la isoterma lo más pronto posible, la rampa de enfriamiento utilizada fue de 450°C/min que es la más grande con la que se puede utilizar el aparato.

La temperatura de las isotermas en las corridas de las diferentes muestras osciló entre los 85°C y 128°C dependiendo de la muestra, para ser más precisos: de 110°C a 128°C para las muestras de Polipropileno, mientras que para las muestras de polietileno la variación de la temperatura isotérmica en las corridas realizadas fue desde 75°C a 83°C .

Inicialmente se realizaron varias corridas con la misma muestra, esto es, una muestra se calentaba a los 200°C y se bajaba su temperatura para efectuar las mediciones sobre la isoterma a 110°C . Una vez concluido el experimento, la misma muestra se calentaba nuevamente a 200°C para volverla a fundir y se seleccionaba una nueva isoterma, de 113°C , por ejemplo. Siguiendo el mismo procedimiento se llegó a una temperatura límite en donde el proceso de cristalización se volvía tan lento que indicaba la cercanía con la temperatura de cristalización umbral, es decir, la temperatura límite en la cual el material se puede cristalizar, si esta temperatura umbral se incrementara muy poco, la muestra permanecería fundida.



Capítulo 3

Análisis de resultados

- Procedimiento de Análisis
 - Termograma de cristalización
 - Fracción de cristalinidad
 - Gráfica descriptiva de cristalinidad
- Tratamiento de Avrami para cristalización primaria y secundaria
 - Ajuste de rectas a datos experimentales para la cristalización primaria
 - Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización primaria
 - Ajuste de recta a datos experimentales para la cristalización secundaria
 - Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización secundaria
- Curvas Avrami de cristalización primaria y secundaria
- Curvas Avrami en el proceso de cristalización
- Algunas observaciones
- Análisis de las derivadas de los ajustes Avrami para la región de transición
- Explicación física de la región de coexistencia
- Parámetros de Avrami para diferentes muestras

El presente capítulo analiza los datos experimentales, estos datos se utilizan para desarrollar los postulados teóricos que se han descrito en el primer capítulo de este trabajo. Se ejemplifica el procedimiento de cada corrida mediante una muestra de polietileno y se reportan los resultados de otros materiales (diferentes pesos moleculares de polietileno y polipropileno), estos resultados permiten calcular los parámetros que determinan las curvas de Avrami que describen el fenómeno. El capítulo concluye con una comparación de las curvas obtenidas para una muestra en diferentes isothermas y las características importantes que resaltan de esta comparación.

● Procedimiento de Análisis

Los experimentos que se realizaron para dar soporte a este trabajo abarcan los polímeros que se han mencionado en el capítulo anterior (Tabla 2-1) y para cada uno de ellos se ha realizado un tratamiento análogo, analizando las muestras en diferentes temperaturas de isoterma. Para registrar los resultados más sustanciales del trabajo experimental sólo se reportarán los parámetros que son resultado de los fenómenos de cristalización realizados en isoterma más cercanas a la temperatura de fusión para las diferentes muestras, la justificación de esta medida se ha descrito en el capítulo anterior dentro de la sección de la inercia térmica.

Para ejemplificar el procedimiento de análisis que sufrió cada uno de los resultados de la cristalización de una muestra polimérica se ha elegido el polietileno con peso molecular de 13,100 a la temperatura de 121°C que corresponde la isoterma más cercana a la temperatura de fusión para las corridas que se realizaron en este experimento. A través de los siguientes apartados seguiremos el proceso que nos lleva a los resultados para esta muestra, como una forma de ilustrar el proceso realizado para cada una de las muestras.

● Termograma de cristalización

Ya se ha mencionado anteriormente algunas observaciones acerca del termograma¹, la forma de relacionarlo directamente con el fenómeno de cristalización es mediante el flujo de potencia que el aparato requiere para mantener los hornos a temperatura constante, este flujo está relacionado con la cantidad de material cristalizado en la muestra. Se ha mencionado también que para cada experimento se requiere de un lapso de tiempo para que el aparato se estabilice y comience a registrar los efectos del fenómeno y no los efectos de la inercia térmica del mismo aparato, así que una parte del termograma, justamente en la que el aparato no ha logrado estabilizarse, no brinda información del fenómeno de cristalización por lo que no se requiere atender esa parte del termograma. En la figura 3-1. se registra la región del termograma que nos interesa analizar, es decir, la zona en la que ya se ha

¹ Capítulo 2, página 45.

eliminado los efectos del tiempo de estabilización del aparato así como la inercia térmica para alcanzar la temperatura de la isoterma que se desea estudiar.

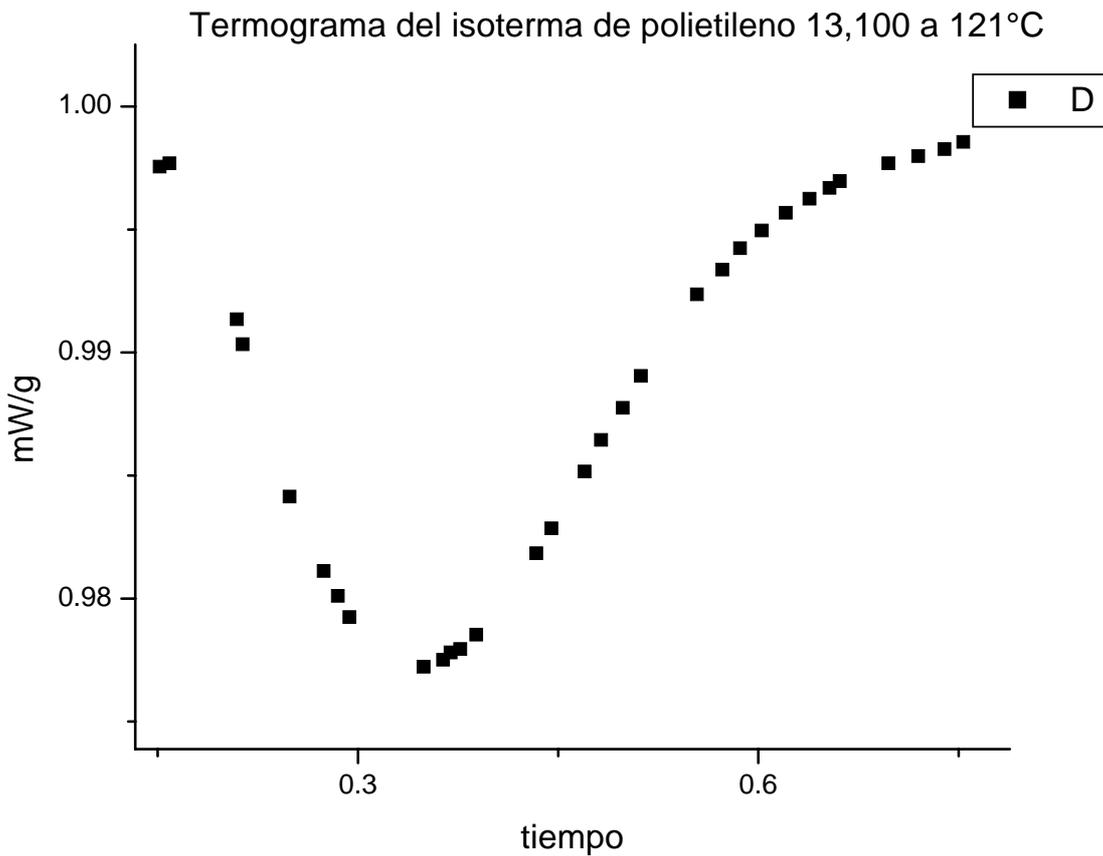


Figura 3.1. Termograma del DSC Perkin Helmer de una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

El flujo de potencia del DSC está relacionado con la masa que se ha cristalizado dentro de la muestra en función del tiempo por lo que se puede hacer una conversión de esta gráfica (Figura 3.1) utilizando el área que se genera al completar el pico como se describió en el capítulo dos.²

² J.N. Hay, P.J. Mills. The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics. *Polymer*, 1982, Vol. 23.

- Fracción de cristalinidad

A partir de esta conversión de potencia a masa, se obtiene otra gráfica de la masa cristalizada (en particular la fracción de cristalinidad descrita en el capítulo anterior) en función del tiempo, ésta se muestra en la figura 3.2.

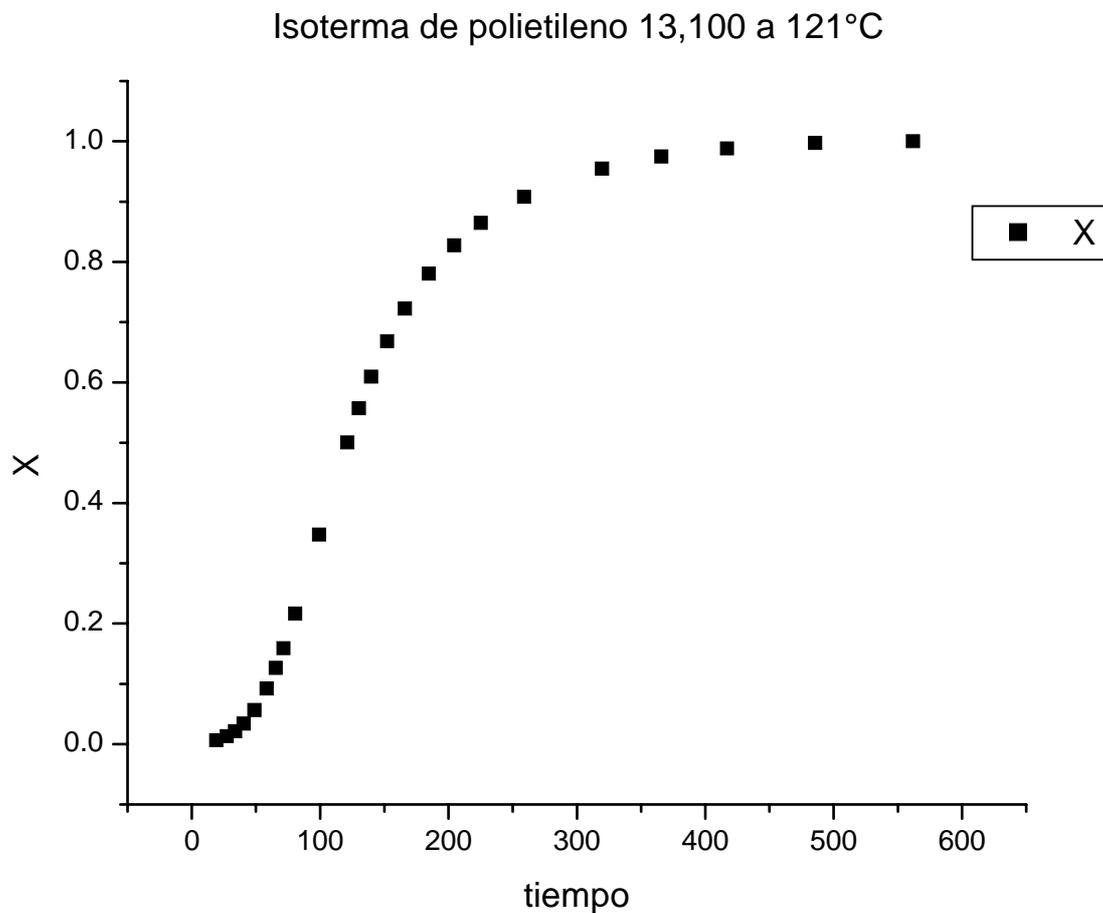


Figura 3.2. Fracción de cristalinidad en función del tiempo para una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

• Gráfica descriptiva de cristalinidad

Para facilitar el manejo de la información se considera a la variable $1-X$, esta expresión tiene la ventaja de ser unitaria y expresar con facilidad qué porcentaje de material falta por cristalizar en la muestra. Para ser más precisos: utilizando $1-X$ se está describiendo la fracción de cristalinidad que todavía se encuentra derretida y que podrá cristalizarse. Al graficar esta nueva variable contra el tiempo obtenemos una gráfica como la que enseguida se muestra en la Figura 3.3.

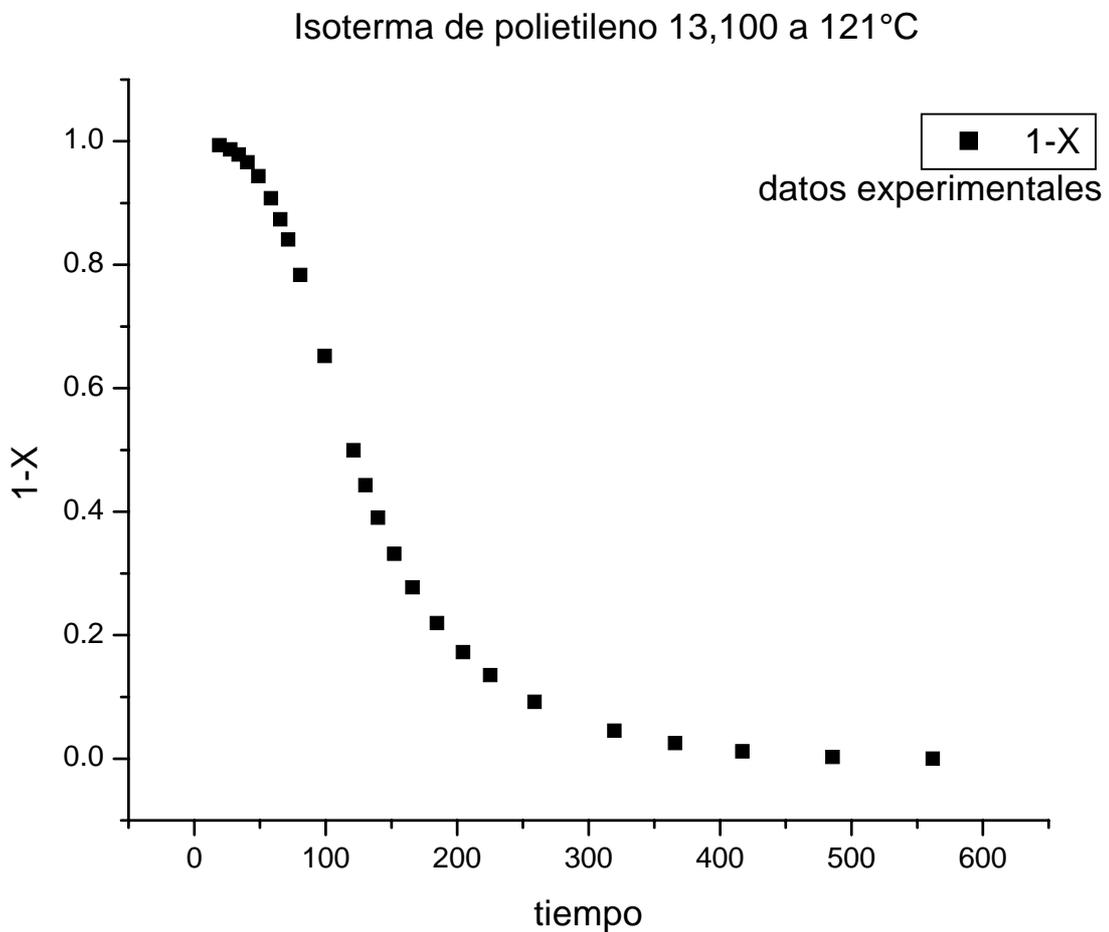


Figura 3-3. Gráfica de la masa no cristalizada en función del tiempo para una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

Como se puede verificar en forma muy sencilla, sólo se ha invertido la forma de la curva que aparece en la figura 3.2 con respecto a la horizontal.

Para analizar los datos de esta última gráfica se debe realizar una transformación logarítmica, esta transformación permite considerar una gráfica más aplanada, lo suficiente para describir los datos mediante líneas rectas. El desarrollo de este análisis es justamente el realizado por Avrami y desemboca en una ecuación que describe una parte considerable de la cristalización de la muestra polimérica.

• Tratamiento de Avrami para cristalización primaria y secundaria

Una vez que los datos se han graficado en un plano log-log se pueden distinguir dos rectas con diferentes pendientes que corresponderán a la CP y CS respectivamente, la descripción de estas rectas nos brindarán los parámetros que se utilizan en la ecuación de Avrami para describir la cristalización. Ya se ha mencionado que Avrami desarrolló su ecuación para describir la CP, pero su extensión para describir la CS se muestra en el primer capítulo.

El razonamiento a seguir para determinar los parámetros de la ecuación de Avrami se consigue al describir el fenómeno (como se muestra en la figura 3.3) mediante una función exponencial de la siguiente forma:

$$1 - X = e^{-kt^{n_a}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

entonces

$$\ln[1 - X(t)] = -kt^{n_a} \quad \text{Ec. 3.2}$$

considerando el logaritmo de la función obtenemos

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log k_a + n_a \log t \quad \text{Ec. 3.3}$$

Por lo que al graficar $\log(-\ln(1-X))$ contra el logaritmo del tiempo se obtienen dos rectas que generan los parámetros de ordenada al origen y pendiente de cada una de las rectas correspondientes a la CP y CS.

En los apartados siguientes se considera más específicamente la descripción para cada una de las cristalizaciones (primaria y secundaria) sin considerar, por el momento, la región intermedia entre estas dos etapas.

- Ajuste de rectas a datos experimentales para la cristalización primaria

El ajuste de la recta correspondiente a la fase de crecimiento de la cristalización o CP para la muestra de polietileno que estamos ejemplificando se muestra a continuación en la figura 3-4.

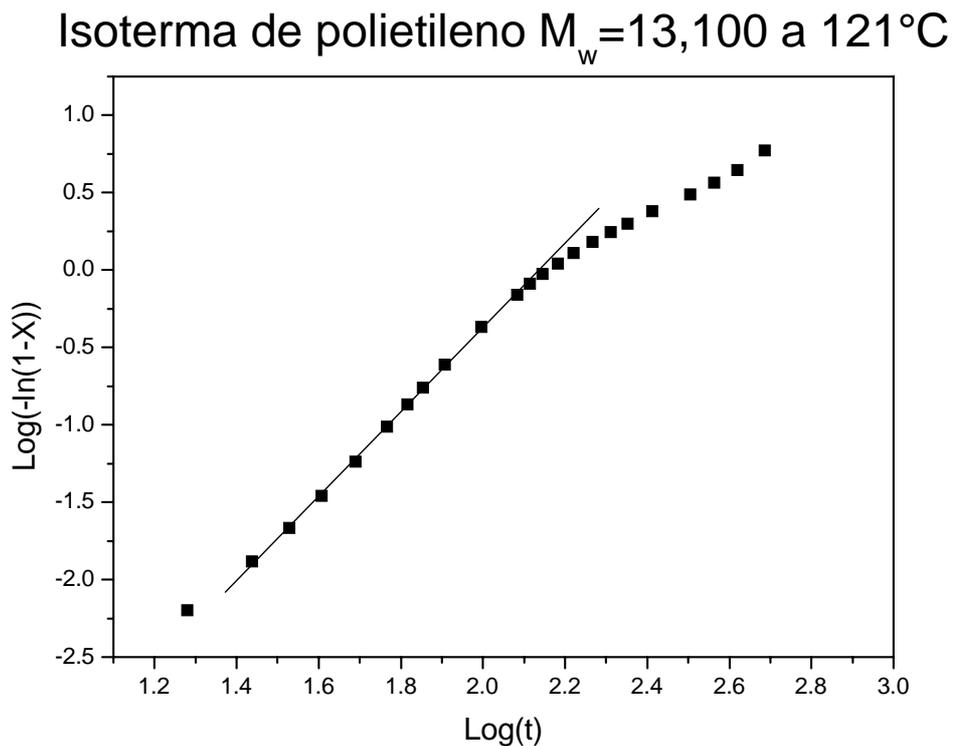


Figura 3-4. Ajuste de recta correspondiente a la CP en la gráfica log-log. Muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C .

- Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización primaria

La recta ajustada en esta gráfica logarítmica está descrita por la ecuación:

$$\log[-\ln(1-X)] = -5.836 + 2.733 \log t \quad \text{Ec. 3.4}$$

correspondiente a la ecuación 3.3. De aquí podemos determinar mediante la ordenada al origen y la pendiente de la recta los valores de los parámetros para descripción de la ecuación de Avrami.

$$\begin{aligned} k &= 1.45 \times 10^{-6} \\ n &= 2.73 \end{aligned}$$

Resultando así que la cristalización primaria para la muestra de polietileno que se está ejemplificando queda descrita por la ecuación de Avrami (ec. 3.1) siguiente:

$$1 - X = e^{(1.45 \times 10^{-6}) t^{2.73}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

- Ajuste de rectas a datos experimentales para la cristalización secundaria

Realizando el mismo procedimiento utilizado para la cristalización primaria, se grafican los datos en un plano log-log considerando esta vez, la región de perfeccionamiento tal como se ilustra en la figura 3.5. El ajuste de la recta evidentemente determinará los parámetros de Avrami para la CS.

Isoterma de polietileno $M_w = 13,100$ a 121°C

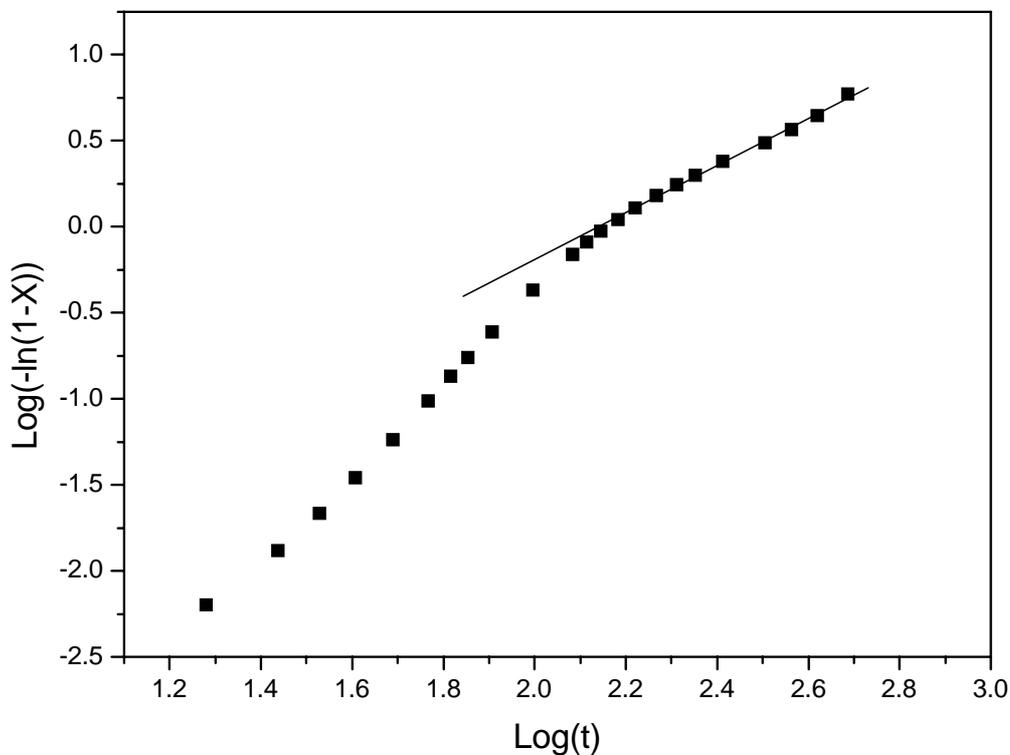


Figura 3-5. Ajuste de recta correspondiente a la CP en la gráfica log-log. Muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C .

• Cálculo de parámetros de Avrami para la cristalización secundaria

Siguiendo, también aquí, un procedimiento análogo al realizado en la cristalización primaria, se ajusta una recta con los nuevos datos para describir, esta vez, la etapa de perfeccionamiento en la cristalización, llamada también cristalización secundaria.

$$\text{Log}[-\ln(1-X)] = -2.947 + 1.376 \log t \quad \text{Ec. 3.6}$$

Así la ecuación de Avrami correspondiente a la descripción de la CS está determinada por los parámetros:

$$\begin{aligned} k' &= 1.13 \times 10^{-3} \\ n' &= 1.37 \end{aligned}$$

entonces la ecuación que describe la etapa de perfeccionamiento estará regida por la ecuación

$$1 - X = e^{-(1.13 \times 10^{-3}) t^{1.37}} \quad \text{Ec. 3.7}$$

• Curvas Avrami de cristalización primaria y secundaria

Una vez que se han calculado las curvas correspondientes a la descripción teórica del proceso, lo natural es cotejar los resultados que estas ecuaciones brindan con los datos experimentales, así que en la figura 3.6 se muestra la descripción de la CP mediante la ecuación de Avrami, junto con los datos experimentales para esta misma etapa.

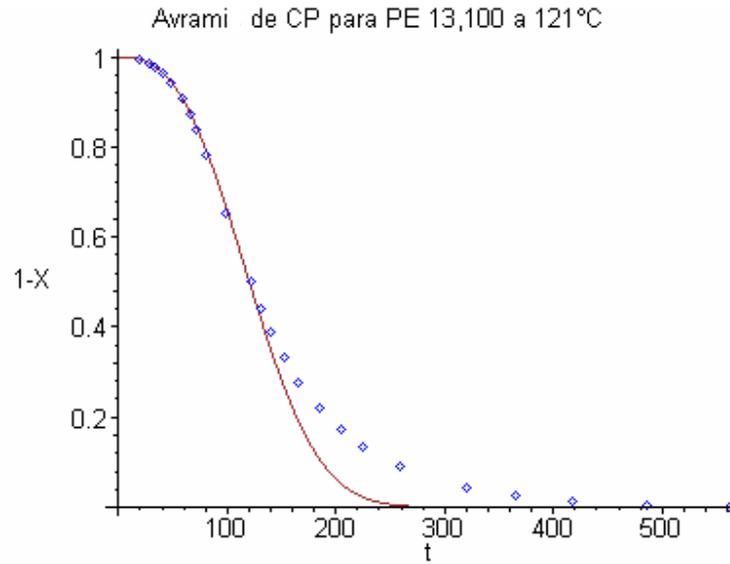


Figura 3.6. Ajuste de la ecuación de Avrami para la CP en una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

El caso de la CS se muestra en la figura 3.7 con la curva de datos experimentales y la ecuación de Avrami correspondiente.

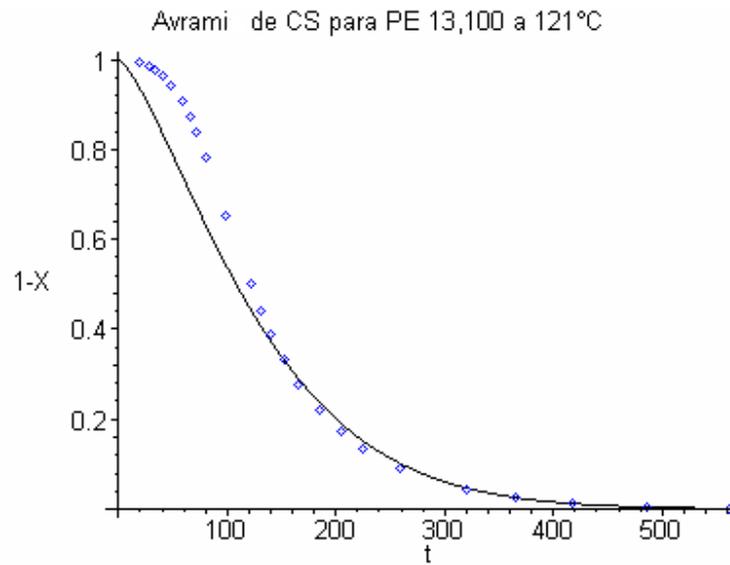


Figura 3-7. Ajuste de la ecuación de Avrami para la CS en una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

Como puede observarse muy claramente la descripción de cada una de las curvas Avrami es peculiarmente concordante con los datos registrados, sin embargo, es interesante mostrar la descripción de las dos etapas en una misma gráfica para comparar los límites de cada una de estas regiones. Esta descripción se presenta en el siguiente apartado.

• Curvas Avrami en el proceso de cristalización

Ajustando simultáneamente las dos curvas Avrami a los datos experimentales obtenemos la gráfica que se muestra en la figura 3.8.

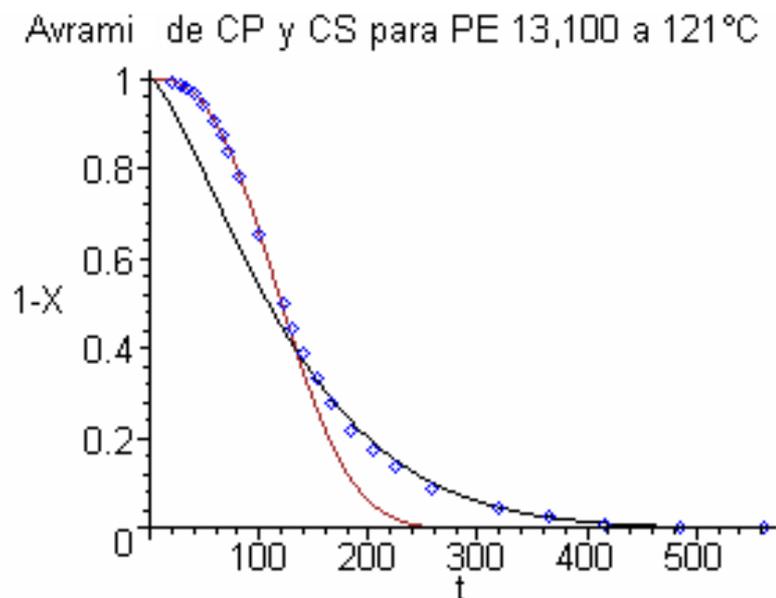


Figura 3-8. Ajuste de las ecuaciones de Avrami a los datos para la cristalización de una muestra de polietileno $M_w = 13,100$ en condiciones isotérmicas a 121°C.

Los datos experimentales, representados con rombos, cotejan favorablemente con las curvas Avrami que describen a las dos etapas principales del fenómeno de cristalización, sin embargo, se presenta en mayor o menor tamaño una región de transición en la que ninguna de las dos curvas es capaz de describir adecuadamente lo que sucede en el proceso de cristalización. En cuanto a esta región, que por su orden se le ha considerado como la región II en este trabajo³, se nota una relación con la temperatura de la isoterma para una misma muestra.

³ Ver discusión de la separación de la CP y la CS, en el capítulo uno de este mismo trabajo.

La región de transición no puede ser descrita por ninguna de las dos curvas Avrami, por lo que en este caso se retoma la discusión abordada en el capítulo uno. No se puede describir esta región mediante una suma directa de las dos etapas (CP y CS), ambas describen adecuadamente el tipo de cristalización que les corresponde, sin embargo, no describen la cristalización durante todo el proceso. Es decir, la cristalización primaria decrece rápidamente pero no lo suficiente como para decir que el crecimiento de esferulitas decae a razón de la curva Avrami una vez que ha superado la región I; es cierto que debe decaer, pero en una forma no descrita por la curva Avrami. Por otro lado en cuanto a la CS, la curva Avrami indicaría que inicialmente la aportación de la CS es casi el total del proceso de la cristalización lo cual es evidentemente erróneo.

La curva asociada a la CS debiera ser una curva que comienza prácticamente nula al tiempo cero, mientras que crece vertiginosamente durante la etapa II para describir correctamente el fenómeno en la etapa de perfeccionamiento. Una desventaja de plantear una solución de este tipo es que la Avrami asociada a la CP sigue mostrando aportación a la cristalización incluso cuando ya se ha llegado a la etapa de perfeccionamiento. Toda esta discusión descarta por supuesto el postulado en que se propone a la suma de ambas descripciones como una solución para describir la región de coexistencia, en este caso en particular la suma de las curvas Avrami resulta como una curva que se plasma por arriba de los datos experimentales, como se muestra en la figura 3-9.

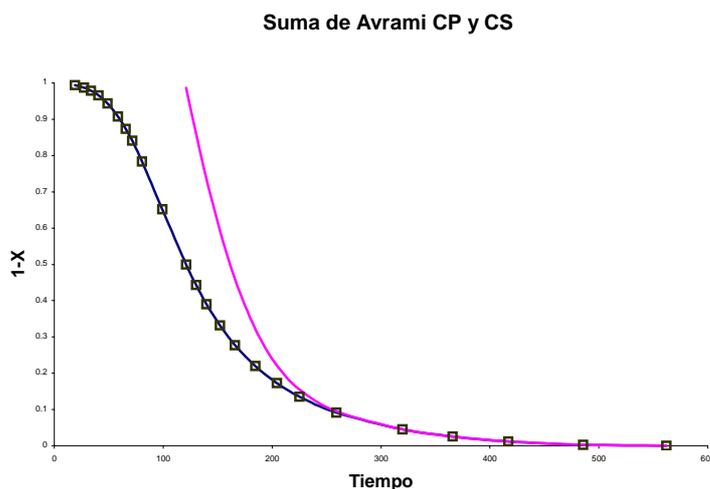


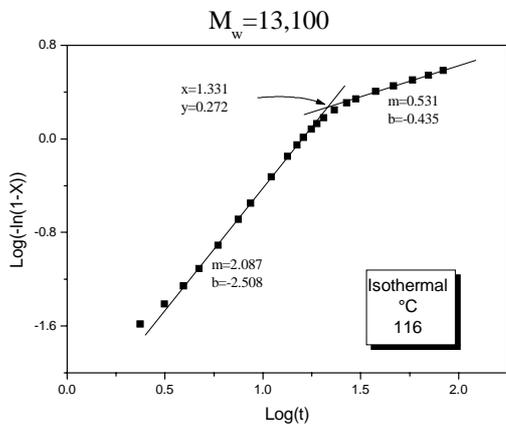
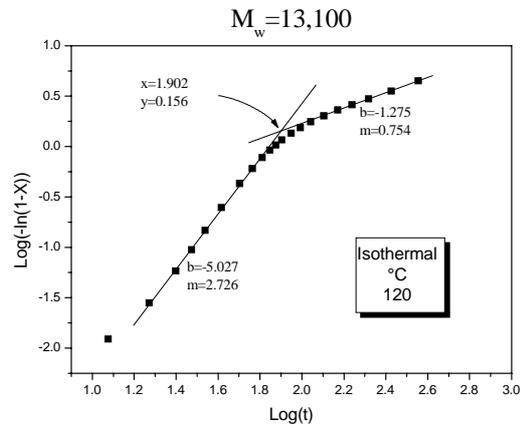
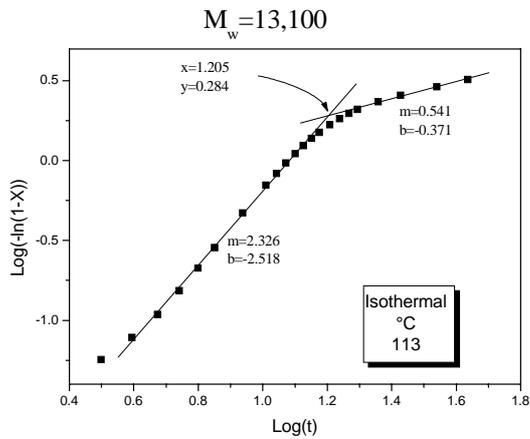
Figura 3-9. La línea superior representa la suma de las curvas Avrami asociadas a la CP y a la CS.

● Algunas observaciones

Ya se han mencionado algunas características del proceso de cristalización, pero un rasgo que tal vez salga a la vista de forma muy natural, pero no por ello deja de ser interesante, es que entre mayor sea la diferencia entre la temperatura de fusión del material y la temperatura a la que se realiza el fenómeno, la presencia de la cristalización secundaria o perfeccionamiento disminuye. Es decir, cuando la diferencia de temperaturas entre la isoterma y la temperatura de fusión es pequeña (se dice que el choque térmico no es violento), las moléculas de la muestra pueden acomodarse en cristales esferulíticos dejando todavía una buena parte del material atrapado entre cada una de estas estructuras, este material tiene también el tiempo suficiente para reacomodarse con una etapa de perfeccionamiento. Cuando esta diferencia de temperatura se hace más grande (es decir, que el choque térmico es vertiginoso), el proceso de cristalización se torna también más vertiginoso por lo que las estructuras esferulíticas crecen al máximo, abarcando la mayor parte del material, esto implica que el material atrapado entre las esferulitas sea mucho menor y que no tenga el tiempo necesario para reestructurarse adecuadamente en la etapa de perfeccionamiento.

Otra observación interesante es la proporción de región II que aparece para cada termograma, a medida que la temperatura del experimento se incrementa la región II va disminuyendo. Además los valores para las pendientes de las rectas ajustadas también muestran una relación con la temperatura de la corrida experimental.

Para ilustrar estas observaciones podemos considerar nuevamente la muestra de polietileno que se ha estado reportando, esta vez, tomando en cuenta las diferentes isotermas que muestran más claramente las características que ya se han mencionado.



Isoterma de polietileno $M_w = 13,100$ a 121°C

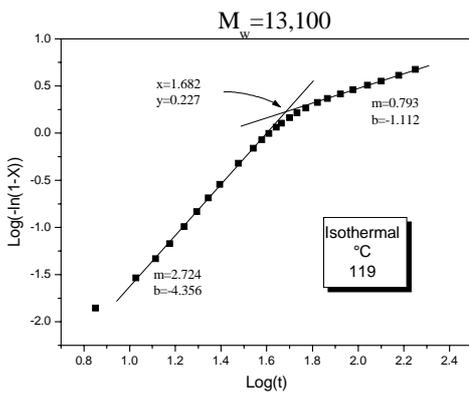
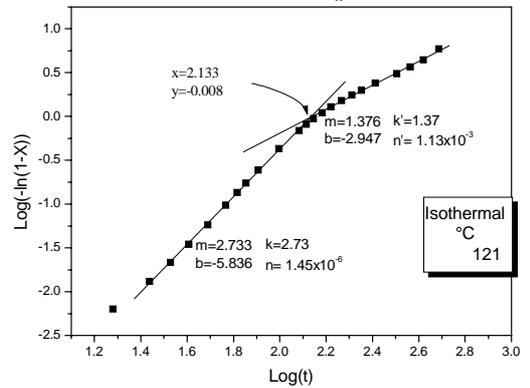


Figura 3-10. Diferentes isotermas para la muestra de polietileno $M_w = 13,100$. Temperaturas de 113°C , 116°C , 119°C , 120°C , 121°C respectivamente.

De los isotermas anteriores se puede obtener la información que aparecen en la tabla siguiente.

Tabla 3-1. Comparación en proporción de tiempo para la región II y la cristalización secundaria en una muestra de Polietileno $M_w = 13,100$, para diferentes isoterma.

Temperatura (°C)	Intervalo de tiempo relativo en porciento		
	Cristalización Primaria	Región II de transición	Cristalización Secundaria
113	26	20	54
116	22	10	68
119	22	13	65
120	16	13	71
121	27	4	69

La región de transición entre la CP Y la CS disminuye notoriamente cuando la isoterma es más cercana a la temperatura de fusión. Puede notarse también que el tiempo invertido en la cristalización secundaria constituye en proporción un intervalo menor del proceso entre mayor es la diferencia de temperatura entre el isoterma experimental y la temperatura de fusión.

En cuanto a las pendientes de rectas ajustadas para encontrar los parámetros de las curvas de Avrami se puede verificar que existe una relación con el cambio de temperatura de experimentación, cuando la isoterma a estudiar tiene una temperatura muy por debajo de la temperatura de fusión (choque térmico mayor) la pendiente de la curva correspondiente a la CP se incrementa y la pendiente de la recta asociada a la CS disminuye; por el contrario cuando la isoterma experimentado se acerca a la temperatura de fusión (choque térmico menor) la pendiente asociada a la CP disminuye y la pendiente asociada a la CS se incrementa como se puede observar en la figura 3-10. Dicho de otra manera, cuando la isoterma estudiada es cercana con la temperatura de fusión el cambio de pendiente entre la CP y la CS es más pequeño, mientras que cuando se estudia una isoterma lejana a la temperatura de fusión el cambio en las pendientes es más grande.

Tabla 3-2. Comparación de pendientes en el ajuste de las curvas Avrami para el polietileno $M_w = 13,100$, en sus diferentes isotermas.

Temperaturas (°C)	CP	CS
113	2.326	0.541
116	2.087	0.531
119	2.724	0.793
120	2.726	0.754
121	2.733	1.376

● Análisis en las derivadas de los ajustes Avrami para la región de transición.

Una forma diferente de visualizar el problema que se presenta en la interfaz entre la cristalización primaria y la secundaria es graficando la pendiente de las curvas Avrami en función del tiempo. Si la descripción de ambas curvas describiera todo el proceso de cristalización, las pendientes deberían coincidir en el punto de la región II en donde la curva Avrami de CP deja de describir el proceso, o bien, en donde la CS comienza a describirlo, esto no sucede pues como se puede observar de la gráfica de la figura 3.11 las pendientes de las rectas ajustadas en la región II parten de un valor y decrecen durante toda la región II hasta llegar al valor de la pendiente de la recta ajustada a la CS.

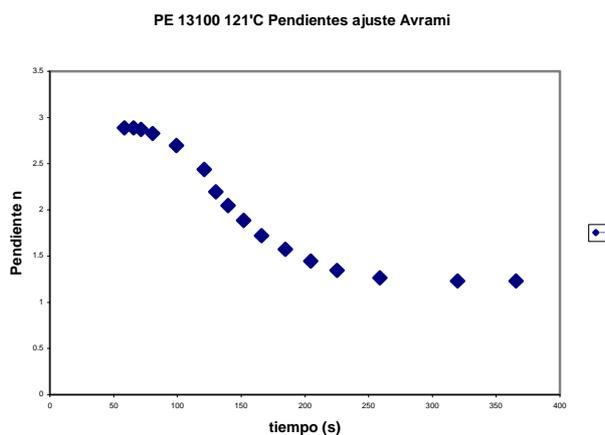


Figura 3-11. Pendientes de los ajustes de rectas en función del tiempo para la región de transición.

Evidentemente este resultado nos permite apreciar el considerable cambio entre las dos etapas del proceso de cristalización en la región II. Sin embargo, podría pensarse que puede aprovecharse una de esas pendientes de la región de coexistencia, sin embargo no habría un criterio físico para elegir cuál de ellas es la adecuada; además, si este razonamiento se utiliza en la grafica 1-X vs. tiempo, la descripción es lo suficientemente burda como para dejar una parte considerable del fenómeno sin describir, o mejor dicho, describiendo erróneamente el experimento.

● Explicación física de la región de coexistencia.

Es difícil llegar a una conclusión en un trabajo de esta envergadura en cuanto a lo que está sucediendo en la región II de entrecruce de las dos cristalizaciones; sin embargo, podemos plantear una posible solución para entender físicamente esta parte del fenómeno. En los esquemas que se muestran en la figura 3-12 y 3-13 se han ilustrado las posibles circunstancias en las que se encuentre la muestra durante la región de coexistencia de material cristalizado mediante el proceso de crecimiento de esferulitas y material cristalizado mediante el proceso de perfeccionamiento. En la parte derecha de cada dibujo aparece una visión en la que se muestra el progreso en cuanto a crecimiento de cada esferulita, es decir, cada capa representa el tamaño de la esferulita para diferentes tiempos, siendo la más grande la correspondiente al último momento.

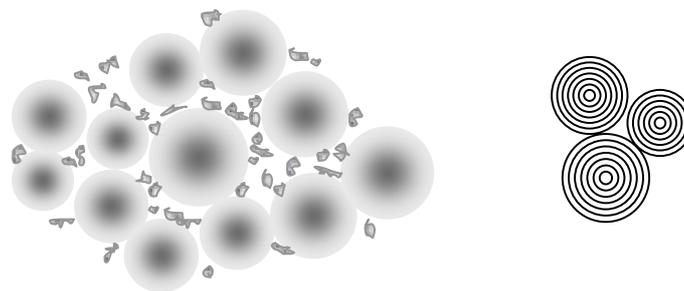


Figura 3-12. Esferulitas creciendo en una isoterma cercana a la temperatura de fusión.

Cuando el choque térmico no es tan abrupto las esferulitas llegan a crecer en una forma libre comenzando la cristalización secundaria con una buena

cantidad de material entre ellas que puede cristalizarse en la fase de perfeccionamiento. Las dimensiones que ha logrado cada esferulita son muy similares pues todas ellas han tenido aproximadamente el mismo tiempo y espacio para crecer. Solo algunas de ellas comienzan a interferir con el crecimiento de su vecina.

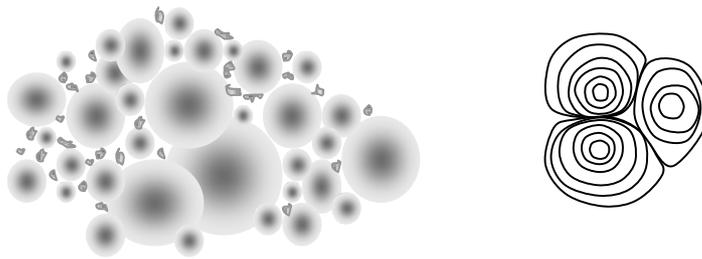


Figura 3-13. Esferulitas creciendo en una isoterma lejana a la temperatura de fusión.

Cuando la diferencia de temperaturas entre la isoterma y la temperatura de fusión es más drástica, el material cristaliza en forma vigorosa generando muchas esferulitas con diferentes dimensiones, éstas llegan a chocar muy rápidamente entre sí, además de mostrar dimensiones muy diferentes debido a que rápidamente chocan una con otra impidiéndose mutuamente crecer libremente. En este caso las esferulitas no llegan a ser realmente esféricas y dejan material encerrado que no podrá cristalizarse en la etapa de perfeccionamiento, esto implica que la cristalinidad del material sea más baja en estas condiciones, es decir, la cantidad total del material que logra cristalizarse es menor cuando la temperatura de fusión y la de la isoterma experimentada son más lejanas.

Lo que en forma general se puede establecer del comportamiento de la cristalización en la región II es que en efecto, coexisten dos procesos cinéticos de cristalización, la cristalización primaria modificada por el crecimiento restringido y el inicio de la cristalización secundaria.

- Parámetros de Avrami para diferentes muestras

Tabla 3-3. Parámetros de Avrami para diferentes pesos moleculares de PP y PE

Polímero	Peso molecular	k_1	k_2	n_1	n_2	T°C
Polipropileno	348,300	2.273×10^{-9}	7.465×10^{-4}	3.19015	1.24542	121
	267,300	4.35×10^{-10}	1.811×10^{-6}	3.07454	1.8287	122
	210,000	1.086×10^{-8}	0.1081434	3.952	0.679	110
	108,000	1.678×10^{-9}	1.943×10^{-6}	2.92997	1.892	122
	50,400	9.036×10^{-9}	0.0255564	3.692	0.9206	119
Polietileno	420,000	9.247×10^{-11}	0.080538	4.546	0.613	83
	108,000	5.383×10^{-15}	1.441×10^{-3}	6.265	1.377	82
	32,100	1.977×10^{-7}	8.749×10^{-5}	2.49696	1.536	125
	13,600	1.459×10^{-6}	1.129×10^{-3}	2.733	1.376	121
	565	0.0199526	0.3090295	1.64	0.62	76
	740	1.836×10^{-3}	0.0106905	1.721	1.251	102

El proceso de análisis que se ha mostrado a lo largo de este capítulo para la muestra de polietileno, sólo ha sido un ejemplo del análisis que se realizó para cada uno de los materiales que ya se han mencionado en la tabla 2-1 del capítulo anterior. Al seguir el mismo procedimiento se ha decidido reportar solamente el resultado de las isoterms más cercanas a la temperatura de fusión que se hayan analizado para cada una de las muestras. Es propio señalar que no se analizó con precisión la temperatura de fusión para cada uno de los materiales, simplemente se considera la temperatura más alta de las corridas que se realizaron a una muestra en la que evidentemente sea presente el fenómeno de cristalización. La tabla 3-3, sintetiza el análisis que se realizó para cada uno de los materiales en sus diferentes pesos moleculares e isoterms.

Capítulo 4

Conclusiones

Condiciones isotérmicas

Se ha discutido que en la teoría se hacen idealizaciones de los experimentos, en cuanto a la práctica de los mismos se deben de realizar una serie de medidas que permitan aproximarse en lo posible a esas condiciones ideales. En cuanto a experimentos isotérmicos se refiere siempre existirá un pequeño lapso de tiempo en el que las condiciones del mismo se estabilizan. Cuando se trata de experimentos con muestras tan pequeñas como es el caso de este trabajo, se requiere minimizar la inercia térmica para poder observar el experimento desde el comienzo del mismo. El DSC Perkin Helmer (Calorímetro Diferencial de Barrido) resultó ser el aparato más adecuado con el que se disponía al momento de realizar la experimentación debido a que las dimensiones de sus hornos son pequeños comparados con el DTA (Analizador Térmico de Barrido), su sistema de filamentos propiciaron un control de la temperatura más eficiente, además de la rampa de enfriado suficientemente grande como para bajar la temperatura en tiempos muy cortos para apreciar el fenómeno de cristalización en las muestras.

Una observación importante surgida en base a la experimentación es que la temperatura más propicia para realizar el experimento es aquella en la que la isoterma se acercan a la temperatura de fusión, esto permite que la inercia térmica de la muestra de un tiempo adecuado al aparato para estabilizarse en la temperatura a la que se analizará la muestra y se observe la mayor parte del fenómeno.

Tratamiento de Avrami y la region II

La cristalización secundaria es un proceso que puede describirse extendiendo el tratamiento de Avrami para esta región, sin embargo, el exponente que indica la dimensionalidad del fenómeno no está bien definido para esta región en cuanto a que los exponentes fraccionarios no indican claramente lo que está sucediendo en esta parte del proceso.

En cuanto al tratamiento de la región II se puede notar que las dimensiones de esta región dependen de la temperatura de la isoterma estudiada. Cuando se experimenta a una temperatura cercana a la de fusión la región II se hace pequeña en comparación con temperaturas lejanas a la de fusión.

En los casos en los que esta región II de coexistencia se presenta durante un tiempo considerable a pesar de las condiciones de la isoterma cercanas a la temperatura de fusión se puede descartar que la descripción de esta región se logre mediante la suma directa de las curvas Avrami correspondientes a la cristalización primaria y secundaria ya que la suma directa de estas contribuciones implica una cristalización mucho más grande de lo que experimentalmente ocurre en esta región.

Los coeficientes de Avrami correspondientes a la dimensionalidad del fenómeno para la cristalización primaria corresponden con los valores esperados de un fenómeno tridimensional, sin embargo en la región de cristalización secundaria no se encontró una explicación física para justificar los resultados experimentales en esta etapa en donde el crecimiento de los cristales es restringido a diferencia del crecimiento libre para las esferulitas.

Las pendientes de las rectas que determinan los parámetros de Avrami muestran una dependencia con la temperatura de experimentación, cuando ésta se encuentra lejana a la temperatura de fusión la pendiente de la recta correspondiente a la CP es mayor que cuando la isoterma es cercana a la temperatura de fusión de la muestra. Por el contrario en la CS ocurre lo contrario, para temperaturas cercanas a la de fusión la pendiente es más grande que en el caso de isotermas lejanas a la temperatura de fusión.

Observaciones experimentales

El tiempo que toma a una muestra polimérica de polietileno y polipropileno cristalizarse depende de la temperatura a la que se realice el experimento. Cuando la temperatura isotérmica y la temperatura de fusión de la muestra son cercanas, el experimento requiere de mayor tiempo para desarrollarse, mientras que la diferencia entre la temperatura de la isoterma experimentada y la temperatura de fusión de la muestra es más amplia, el fenómeno de cristalización es más rápido.

La cristalización secundaria contribuye menos en el proceso de cristalización cuando la temperatura de fusión es lejana a la del experimento; recíprocamente, cuando estas temperaturas son cercanas, la cristalización secundaria se presenta proporcionalmente durante más tiempo.

Referencias

• Artículos

1. Fernando C. Pérez-Cárdenas, L. Felipe del Castillo, Ricardo Vera-Graziano. *Modified Avrami Expression for Polymer Crystallization Kinetics*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 43, 779-782 1991.
2. Fraser P. Price. *A Phenomenological Theory of Spherulite Crystallization: Primary and Secondary Crystallization Process*. Journal of Polymer Science. Part A. Vol. 3. p.p. 3079-3086. 1965.
3. Jamisz Grebowicz, Stephen Z. D. Cheng, Bernhard Wunderlich. *Kinetics of Transitions involving Condis Crystals*. Polymers 23, 1982.
4. H. D. Keith. *The crystallization of long-chain polymers*. Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey.
5. E. Robelin-Souffaché, Jacques Rault. *Relationship between the Relaxation of Polyethylene Coils in the Melt and the Molecular Weight Distribution. 1. Crystallization Measurements*. Macromolecules 1984, 17, 337-339.
6. J. N. Hay, P. A. Fitzgerald, M. Wiles. *Use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics*. Polymer, Vol. 17, November, 1976.
7. James N. Hay. *Crystallization Kinetics and Melting Studies*. The British Polymer Journal Vol. II September, 1979.
8. A Gandica, J. H. Magill. *A universal relationship for the crystallization kinetics of polymeric materials*. Polymer, Vol. 13. December, 1972.
9. J. N. Hay, P. J. Mills. *The use of differential scanning calorimetry to study polymer crystallization kinetics*. Polymer, Vol. 23. August, 1982.
10. M. Gordon and I. H. Hiller. *Mechanism of Secondary Crystallization of Polymethylene*. 1964.

11. H. Hillier. *Modified Avrami equation for the Bulk Crystallization Kinetics of Spherulite Polymers*. Journal of Polymer Science: Part A. Vol. 3. p.p. 3067-3078. 1965.
12. Janusz Grebowics, Stephen Z. D. Cheng, Bernhard Wunderlich. *Kinetics of Transitions Involving Conais Crystals*. Journal of Polymer Science: part B. Polymer Physics. Vol. 24. p.p. 675-685. 1986.
13. J. Li, R. Shanks, R. Olley, G. Greenway. Polymer 42, 7685-7694. 2001.
14. Y. Khanna, T. Taylor. Polym. Eng. Sci. 28, 1042-1045. 1988.
15. D. Trifonova, J. Varga, G. J. Vancso. *AFM study of lamellar thickness distributions in high temperature melt-crystallization of β -polypropylene*. Polymer Bulletin 41, 341-348. 1998. Consulta electrónica.
16. M. Al-Hussein, G. Strobl. *The mechanisms of recrystallization after melting in syndiotactic polypropylene and isotactic polystyrene*. The European Physical Journal E. 6, 305-314. 2001. Consulta electrónica.
17. B. Lotz. *GAT can polymer crystal structure tell about polymer crystallization processes?* The European Physical Journal E. 3, 185-194. 2000. Consulta electrónica.
18. J. Rao and K. R. Rajagopal. *A thermodynamic framework for the study of crystallization in polymers*. Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP. 53, 365-406. 2002. Consulta electrónica.
19. F. Hernández, L. F. del Castillo, R. Vera. *Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene by Differential Scanning Calorimetry. I. Experimental Conditions*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92. 2004

● Libros

1. Mendelkern. *Crystallization of Polymers*. McGraw Hill Book, New York, 1964.
2. Appendix E. Modulated DSC™ Option. Manual.
A. N. Matvéev. *Física Molecular*. Editorial Moscú. 1987.
3. N. G. McCrum, B.E. Read and G. Williams *Anelastic and Dielectric Effects in polymeric Solids* Dover. Publications Inc. N. Y. 1991.
4. Donald R. Askeland. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. University of Missouri-Rolla. Grupo Editorial Iberoamérica.
5. Fred W. Bill Meyer Jr. *Text Book of Polymer science*. Wiley, 1971.
6. L. H. Sperling *Introduction to Physical Polymer Science*. Segunda Edición Hohn Willey & Sons, Inc. New York, 1992.
7. Bernhard Wunderlich. *Macromolecular Physics*. Vol. 2. Academic Press, New York, 1976.

8. F. Quinn, L. Mandelkern. *Contribution from the Polymer Structures Section*. National Bureau of Standar. Washington D. C. 1958.

● Páginas Web

1. <http://members.Tripod.com/fotografia/textos/polimeros1.htm>
¿Qué son los polímeros?, 20/04/2001.
2. <http://members.Tripod.com/fotografia/textos/procesos.htm>
Polimerización. 20/04/2001.
3. <http://members.Tripod.com/fotografia/textos/temperatura.htm>
Factores que determinan la cristalinidad. 20/04/2001.
4. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm> 20/04/2001
5. www.perkin-elmer.com