

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**El estado cristalino en poli (óxido de etileno)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Daniel Jdraque Almoguera**

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532669514X

T1  
66.0  
JAD

EL ESTADO CRISTALINO EN  
POLI(OXIDO DE ETILENO)

Memoria que presenta para optar al  
grado de Doctor en Ciencias Químicas

DANIEL JADRAQUE ALMOGUERA

b24881618  
i37378594

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro .....33820.....

Instituto de Plásticos y Caucho



A mis padres y esposa.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en la Sección de Físico-Química y Física de Polímeros del Instituto de Plástico y Caucho del Patronato Juan de la Cierva (C.S. I.C.), bajo la dirección del Dr. José M<sup>e</sup> Gómez Fatou, Profesor de Investigación y Jefe de la citada Sección a quien deseo expresar mi más profundo agradecimiento por sus permanentes ayuda y dirección.

Asimismo deseo agradecer la colaboración prestada a todo el personal de la Sección y a los Srs. Andrés García de la Calera Talavera, Jefe de la Sección de Reprografía y Alberto Pérez Aguaris- te de esta última Sección.

Durante el tiempo necesario para la realización de esta investigación disfruté una Beca de Formación del Personal Investigador.

Agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la citada ayuda, así como al Instituto de Plásticos y Caucho las facilidades concedidas para la realización de este trabajo.

## INDICE GENERAL

	pag.
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I</u>	
CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS DESDE EL ESTADO FUNDIDO	7
I.1.- Cinética de la cristalización a partir del estado fundido	9
I.2.- Cristalización del poli(óxido de etileno)	17
I.3.- Parte experimental	20
I.3.1.- Materiales	22
I.3.2.- Dilatometría	25
I.3.3.- Calorimetría	32
I.4.- Resultados y discusión	
I.4.1.- Historia térmica previa	40
I.4.2.- Análisis generalizado de las isothermas de cristalización	49
I.4.3.- Influencia del peso molecular	65
Bibliografía	71
<u>CAPITULO II</u>	
FUSION DE POLIMEROS	
II.1.- Fusión de polímeros	74
II.2.- Parte experimental	
II.2.1.- Dilatometría	84
II.2.2.- Calorimetría	86
II.3.- Resultados y discusión	92
Bibliografía	107

### CAPITULO III

#### COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMICA

III.1.- Coeficiente de temperatura	109
III.2.- Teorías de nucleación para tamaño finito	115
III.3.- Resultados y discusión	118
Bibliografía	132

### CAPITULO IV

#### CRECIMIENTO ESFERULITICO EN POLI(OXIDO DE ETILENO)

IV.1.- Microscopía de polímeros cristalinos	142
IV.2.- Morfología y crecimiento esferulítico en poli(óxido de etileno)	146
IV.3.- Parte experimental	148
IV.4.- Resultados y discusión	151
Bibliografía	175
CONCLUSIONES	177

**INTRODUCCION.-**

## INTRODUCCION

\*\*\*\*\*

El estado cristalino en polímeros viene determinado porque, bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, tensión o por influencia de disolventes, existe una ordenación de las cadenas macromoleculares o de partes de ellas, presentando los enlaces de cadena estados rotacionales u orientados altamente favorecidos dando lugar a que el sistema se organice en disposiciones regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre sí.

Muchos son los factores que determinan la cristalinidad en polímeros. En primer lugar, la condición fundamental es la regularidad química y estructural. Los polímeros de condensación lineales son altamente cristalinos como consecuencia de que sus unidades no poseen isomería de ninguna clase y de que, al existir grupos polares en la espina dorsal de la cadena, las fuerzas intermoleculares son elevadas en tanto que en polímeros vinílicos, la irregularidad estereoquímica manifestada en la isomería *d, l.* puede impedir la cristalización de muchos de estos polímeros.

En segundo lugar, los factores termodinámicos y cinéticos bajo los que se desarrolla la cristalinidad son los que gobiernan el proceso de cristalización, el contenido cristalino total, el tamaño de las entidades cristalinas y la morfología y textura física de un polímero dado.

Uno de los aspectos más importantes a señalar es el carácter semicristalino de estos sistemas. El análisis del tamaño y dimensiones de las regiones cristalinas han demostrado que estas

son mucho más pequeñas que la longitud total de la cadena, lo que representa, que sólo una parte de la misma puede participar en un cristalito. Con el descubrimiento en 1957 de los cristales poliméricos con estructura laminar, se llega a un modelo en el que existe plegamiento molecular de la cadena con los componentes verticales de las mismas situadas perpendicularmente a las láminas cristalinas. La cadena que emerge de la cara basal del cristalito se pliega reentrando en el mismo en posiciones no contiguas a las de los segmentos de la cadena en el cristal. Este modelo, enunciado hace más de doce años, ha recibido una fuerte ratificación experimental. Existen en estos materiales otras organizaciones estructurales mayores siendo la más común y característica la que se presenta en forma radial con simetría esférica y con un alto grado de organización intercristalina, las esferulitas, que se consideran como una colección de cristalitos localmente orientados con sus regiones amorfas anexas.

El estudio del estado cristalino en polímeros ha merecido un interés general en los últimos años, no sólo por su valor científico intrínseco sino por su tremenda repercusión tecnológica.

Es evidente que el comportamiento físico-mecánico de los polímeros cristalinos y las posibilidades de aplicación como nuevos materiales o fibras está íntimamente relacionado con la historia térmica del sistema, condiciones de cristalización, fenómenos de templado y subenfriamiento, deformación y orientación y, como consecuencia, con la morfología y textura, física de los mismos.

La velocidad isotérmica de cristalización a partir del estado fundido sigue una ley general de forma sigmoideal y depende fuertemente de la temperatura de cristalización, lo que demuestra que el proceso total está controlado por la nucleación y crecimiento

posterior de los núcleos estables, siendo el factor dominante en dicho coeficiente de temperatura, la energía libre necesaria para la nucleación.

Dicha energía es una función del subenfriamiento y depende del peso molecular en polímeros homogéneos o fracciones, hasta un valor crítico dado de dicho parámetro, por encima del cual es prácticamente independiente del mismo. Por ello, los análisis encontrados generalmente en la bibliografía actual, corresponden a aproximaciones a pesos moleculares relativamente grandes y, en muchos casos, se han realizado sobre muestras heterogéneas.

Sin embargo, la importancia del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares no puede soslayarse cuando se pretende esclarecer el mecanismo de la cristalización y ha sido investigada ampliamente dando lugar al desarrollo de nuevas aproximaciones teóricas que tengan en cuenta el tamaño finito de las cadenas poliméricas.

Por otra parte, la fusión de polímeros cristalinos corresponde a una transición de fase de primer orden aunque los factores implicados en el peculiar carácter macromolecular dan lugar a consideraciones diferentes a las estipuladas en sustancias monoméricas.

De todas estas consideraciones, es fácil deducir la enorme importancia que presenta el estudio del estado sólido en materiales macromoleculares.

Específicamente, el estudio de las propiedades de los poliésteres ha representado uno de los campos más atrayentes de investigación ya que los polímeros del tipo general -  $(CHR)_n$  -o- han encontrado aplicaciones muy importantes.

El primer término de la serie, obtenido por polimerización de formaldehído ha dado lugar a las resinas acetálicas de una extraordinaria importancia industrial como consecuencia de su alta cristalinidad y excelente estabilidad térmica y química y la polimerización de óxido de etileno conduce al poli(óxido de etileno) en un amplísimo intervalo de pesos moleculares que permiten un gran campo de aplicaciones. Su potencialidad en este sentido deberá ser consecuencia de un conocimiento riguroso de la relación entre estructura y propiedades.

Refiriéndonos al poli(óxido de etileno) el estado cristalino ha sido ampliamente analizado en los últimos años. Sin embargo existen fuertes limitaciones que invalidan la mayor parte de las conclusiones obtenidas. La primera de ellas es el hecho de que casi todos los análisis se han venido realizando sobre polímeros heterogéneos o pobremente fraccionados, sin tener en cuenta la gran influencia del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en los procesos de fusión y cristalización así como en la morfología del sistema.

Un factor de amplia controversia, ha sido el estudio de la influencia de la temperatura de fusión previa a la cristalización isotérmica, lo que ha conducido a invocar diferentes mecanismos de cristalización y a alcanzar conclusiones erróneas. Por otra parte, el análisis de las isotermas de cristalización ha conducido a valores anómalos en el exponente de la ecuación de Avrami, que se han explicado sobre consideraciones de nucleación heterogénea del sistema originadas por la presencia de impurezas, superficies nucleantes o efectos de siembra, o modificaciones en los modos de crecimiento durante la cristalización.

En cuanto a la morfología obtenida a partir del estado

fundido, el poli(óxido de etileno) da lugar a esferulitas muy desarrolladas y cuya naturaleza u orientación radial depende de las condiciones de cristalización. El análisis del crecimiento esferulítico en este sistema es muy conveniente desde un punto de vista experimental como consecuencia de estos factores y representa un aspecto muy importante de estudio para esclarecer el mecanismo de crecimiento.

Por todas estas consideraciones, el objeto de este trabajo es el análisis de la fusión y cristalización en poli(óxido de etileno) utilizando muestras homogéneas en un amplio intervalo de pesos moleculares; el establecer el mecanismo y la cinética de cristalización en función del peso molecular; el analizar las temperaturas de fusión sobre muestras cuyas condiciones de cristalización se aproximan al equilibrio. Se ha considerado de especial interés el estudio de la morfología y del crecimiento esferulítico en este sistema que completa el análisis generalizado realizado.

Por tanto, la presente Memoria constituye una aportación original al conocimiento del estado cristalino en el poli(óxido de etileno) y a fin de facilitar la exposición se han dividido en las siguientes partes:

I.- CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS DESDE EL ESTADO FUNDIDO

- I.1.- Cinética de la cristalización a partir del estado fundido
- I.2.- Cristalización del poli(óxido de etileno)
- I.3.- Parte experimental
- I.4.- Resultados y discusión

II.- FUSION DE POLIMEROS

- II.1.- Fusión de polímeros
- II.2.- Parte experimental
- II.3.- Resultados y discusión

III.- COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMICA

- III.1.- Coeficiente de temperatura de la cristalización
- III.2.- Teorías de nucleación para tamaño finito
- III.3.- Resultados y discusión

IV.- CRECIMIENTO ESFERULITICO DE POLI(OXIDO DE ETILENO)

- IV.1.- Microscopía de polímeros cristalinos
- IV.2.- Morfología y crecimiento esferulítico en poli(óxido de etileno)
- IV.3.- Parte experimental
- IV.4.- Resultados y discusión

V.- CONCLUSIONES.

CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS DESDE EL ESTADO FUNDIDO.-

## I. CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS DESDE EL ESTADO FUNDIDO.

Las características fundamentales de las macromoléculas son la heterogeneidad física y la posibilidad de isomería, lo que hace que posean una gran capacidad de formar distintas conformaciones. Todas las propiedades termodinámicas, hidrodinámicas, físicas y mecánicas de estas sustancias son una función de estas características.

Bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, se puede lograr una ordenación en la que los enlaces de la cadena presenten estados rotacionales u orientados muy favorecidos y que permitan que la cadena polimérica se organice en disposiciones regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre sí. Esta disposición ordenada es lo que se denomina el estado cristalino de polímeros.

La observación experimental sobre el modo de desarrollarse la cristalinidad en sistemas poliméricos a partir del estado fundido se ha realizado fundamentalmente por dos métodos diferentes y complementarios. Uno es la determinación directa de la velocidad de cristalización a temperatura constante usando técnicas microscópicas, y otro, siguiendo la variación de una magnitud muy sensible a la cristalinidad, como es la densidad mediante técnicas dilatométricas.

La velocidad isotérmica a la que se desarrolla la cristalinidad en un homopolímero sigue una ley general (1). Cuando un polímero es transferido desde una temperatura superior a la de fusión a una determinada temperatura de cristalización, existe un tiempo bien definido durante el cual no se observa cristalización y que está relacionado con la dificultad de formación de núcleos estables. A partir

de este período de tiempo la cristalización transcurre a una velocidad acelerada hasta alcanzar finalmente un seudoequilibrio de cristalización, fig. (1). La forma sigmoïdal de las isotermas es una característica común a todos los sistemas poliméricos que han sido estudiados (1).

También es de hacer notar la enorme influencia de la temperatura sobre el proceso en todos los sistemas observados, de forma que a mayor temperatura de cristalización, más lenta es la velocidad del proceso, como se explicará detalladamente en el capítulo III.

Otra variable muy importante es el peso molecular y su distribución, puesto que las propiedades de los polímeros dependen siempre del mismo; así para una misma temperatura de cristalización, el mayor peso molecular tendrá una mayor velocidad de transformación; de esto se deduce la importancia de llevar a cabo la experimentación sobre fracciones de polímero, lo más homogéneas en peso molecular posible, como se justificará en detalle en este capítulo.

1.-1. Cinética de la cristalización a partir del estado fundido.-

En una transformación de fase como la cristalización, los dos procesos fundamentales son la nucleación y el crecimiento posterior de la nueva fase a expensas de la primitiva (1). Así pues se puede describir la cristalización isotérmica de cualquier sustancia como función de la frecuencia de nucleación y la velocidad de crecimiento en cada uno de los ejes cristalográficos.

Para el número de núcleos total en un intervalo de tiempo, se puede escribir (2):

$$dn = \dot{N}' dz \quad I-1$$

donde dn es el número total de núcleos por unidad de masa;  $\dot{N}'$  es la frecuencia estacionaria de aparición de estos núcleos por unidad de masa y dz es el tiempo.

Si estos núcleos están estadísticamente espaciados en la masa a transformar, parte de ellos no podrán desarrollarse, impedidos por la masa ya transformada y la expresión anterior se puede escribir

$$dn = \dot{N}'(1-X) dz + \dot{N}'X dz \quad I-2$$

donde X es la fracción de masa transformada al tiempo dz.

Si todos los núcleos se desarrollaren, al tiempo dz existiría una masa

$$X'(t) = w(t, z) \dot{N}' dz \quad I-3$$

siendo w(t, z) el peso de un núcleo que aparece al tiempo z y crece durante t unidades de tiempo. Como no todos los núcleos se desarrollan, ya que algunos están impedidos por la masa transformada, en

el tiempo  $t$  se tendrá realmente:

$$dX(t) = w(t,z) \dot{N}(1-X) dz \quad \text{I-4}$$

Estas dos últimas expresiones pasadas a volúmenes resultan:

$$d_c dX(t) = d_c v(t,z) \dot{N} (1-X) dz \quad \text{I-5}$$

$$d_l dX'(t) = d_c v(t,z) \dot{N}(z) dz \quad \text{I-6}$$

y la relación de las masas transformada y real es:

siendo  $d_c$  y  $d_l$  las densidades de las fases amorfa y cristalina,

$v(t,z)$  el volúmen del núcleo y  $\dot{N}$  la frecuencia estacionaria de aparición de núcleos por unidad de volúmen.

Como expresión general se puede escribir:

$$\ln(1-X) = \frac{d_c}{d_l} \int v(t,z) \dot{N}(z) dz \quad \text{I-7}$$

La resolución de esta ecuación exige el conocimiento de las magnitudes implicadas en función del tiempo, o lo que es lo mismo, la formulación de los mecanismos que rigen los dos procesos que intervienen, es decir, la nucleación y el crecimiento, de forma que:

a) si se supone un proceso originario, la nucleación, instantáneo y constante a  $z=0$ , y un crecimiento tridimensional esférico, constante en el tiempo, queda:

$$\begin{aligned} \ln(1-X) &= (d_c/d_l) \dot{N} \int_0^t v(t) dt = (4\pi d_c/3d_l) G^3 \dot{N} \int_0^t t^3 dt = \\ &= (\pi d_c/3d_l) G^3 \dot{N} t^4 = K_S t^4 \end{aligned} \quad \text{I-8}$$

donde  $G$  es la velocidad de crecimiento en cada una de las tres direcciones del espacio. Para crecimientos mono- o bidimensionales se puede demostrar que el exponente del tiempo disminuye en una ó dos unidades.

Si el crecimiento de un centro en desarrollo es controlado por difusión en la región no transformada, se obtienen valores no enteros del exponente  $\underline{t}$ , ya que una dimensión lineal se incrementa proporcionalmente a  $\underline{t}^{1/2}$ .

b) si se considera una velocidad de nucleación que no sea invariante, y se supone una ley del primer orden, o si existe inicialmente un número fijo  $\bar{N}$  de núcleos potenciales o heterogeneidades, con una probabilidad  $p$  de desarrollo, el número de núcleos será:

$$N = \bar{N} \exp(-z) \quad \text{donde } z = pt \quad \text{I-9}$$

y la velocidad de formación de núcleos

$$\dot{N} = \bar{N} \exp(-z) \quad \text{I-10}$$

y si se postula un crecimiento igual al del caso anterior, la ecuación I-7 toma la expresión:

$$\ln(1-X) = (d_c/d_1) K G^3 \bar{N} \int_0^t \exp(-z) t^3 dt = A \int_0^t \exp(-pt) t^3 dt \quad \text{I-11}$$

que integrada conduce a:

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{8\pi G^3 \bar{N}}{p^3} \frac{d_c}{d_1} \exp(-pt) \left( \frac{(pt)^3}{3!} - \frac{(pt)^2}{2!} + pt - 1 \right) \quad \text{I-12}$$

Si la cantidad  $pt$  es grande, lo cual corresponde a una gran probabilidad del crecimiento inicial de todos los núcleos potenciales presentes en la masa, la ecuación I-12 se reduce a:

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{4\pi}{3} \frac{d_c}{d_1} G^3 \bar{N} t^3. \quad \text{I-13}$$

que tiene la misma expresión que la correspondiente a nucleación homogénea y crecimiento bidimensional.

Si, al contrario, la cantidad  $pt$  es pequeña, la ecuación I-12 se simplifica a:

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{\pi}{3} \frac{d_c}{d_1} G^3 \bar{N} p t^4. \quad \text{I-14}$$

que es análoga al caso de nucleación homogénea y crecimiento tridimensional. En esta aproximación todos los centros de crecimiento no se inician a  $z=0$ , sino que los núcleos se activan a una velocidad constante durante la transformación. Para situaciones intermedias entre los dos extremos, los núcleos disminuyen durante la transformación y el valor del exponente  $\underline{n}$  está entre 3 y 4.

Puede demostrarse que si la velocidad de nucleación se representa por una ecuación de la forma (2):

$$\ln (1/1-X) = k t^{\underline{n}} \quad \text{I-15}$$

se obtienen en los dos casos extremos para las diversas geometrías de crecimiento, valores de  $\underline{n}$  que están recogidos en la tabla I.

Como se indica en la última columna de la tabla I para crecimiento bidimensional el exponente  $\underline{n}$  debe tener un valor entre 2 y 3, mientras que para crecimiento monodimensional su valor será entre 1 y 2. Luego con las hipótesis restrictivas supuestas, no pueden explicarse únicamente por especificación de  $\underline{n}$  detalles sobre la geometría del crecimiento y el tipo de nucleación.

Para las isoterms que siguen la ecuación I-13 los términos dependientes de la temperatura están incluidos en el parámetro  $\underline{k}$  que es independiente de  $\underline{t}$ . Otras propiedades que varíen con la extensión de la transformación pueden ser tratadas de una forma similar.

TABLA I

Forma del crecimiento	Nucleación homogénea		Nucleación heterogénea
	Crecimiento	Crecimiento controlado por difusión	Crecimiento
tridimensional	4	5/2	$3 \leq n \leq 4$
bidimensional	3	2	$2 \leq n \leq 3$
monodimensional	2	3/2	$1 \leq n \leq 2$

Con esta base, puede desarrollarse la teoría formal de la cristalización de sustancias poliméricas, teniendo en cuenta que la teoría para sustancias monoméricas parte de la suposición de que la transformación de fase llega a completarse. En polímeros, esto ocurre muy raras veces, y los impedimentos para el desarrollo de la cristalinidad deben ser especificados e introducidos en la teoría. Esto complica el tratamiento del impedimento sobre la nucleación, ya que toda la masa no transformada al tiempo  $t$  no es válida para la cristalización.

Para sistemas poliméricos la ecuación I-6 se puede escribir (1)

$$\frac{dX}{dX'} = 1 - U(t) \quad \text{I-14}$$

donde  $U(t)$  es la fracción efectiva de masa transformada al tiempo  $t$ , que se define como la fracción de la masa total dentro de la que se puede ocurrir más crecimiento cristalino.

Esta magnitud incluye la masa total transformada y los

segmentos de cadena amorfos que no son cristalizables al tiempo t.

Si se supone que la fracción efectiva transformada es proporcional a la fracción de masa actual transformada, con un factor de proporcionalidad  $1/1-\lambda_{\infty}$ , o sea la fracción en peso de polímero que es cristalino al final de la transformación, y asimismo se supone que este factor es independiente del tiempo, cuando hay poca cantidad de masa transformada  $dX = dX'$ , y si  $U(t) = X/1-\lambda_{\infty}$  substituyendo en I-14 conduce a:

$$\ln \frac{1}{1-X/(1-\lambda_{\infty})} = \frac{1}{1-\lambda_{\infty}} X'(t) \quad \text{I-15}$$

Si  $X'(t)$  es igual que en sustancias monoméricas y los mecanismos de nucleación y crecimiento son los allí supuestos se obtiene:

$$\ln \frac{1}{1-X/(1-\lambda_{\infty})} = \frac{1}{1-\lambda_{\infty}} kt^n \quad \text{I-16}$$

y la interpretación de n dada por la tabla I sigue siendo válida.

Es de hacer notar que esta ecuación nace de unas hipótesis muy restringidas tanto para la nucleación como para el crecimiento. Las dos más importantes, que es necesario resaltar, son:

- a) la teoría predice una terminación abrupta del proceso de cristalización, hecho que no se observa en muchos sistemas poliméricos en los que la cristalización progresa durante largo tiempo de forma lineal con el log t
- b) la velocidad de cristalización es mucho más lenta que la prevista a partir del 20 al 40% de la transformación.

También es un hecho general, que la cristalinidad alcanzada al final de la transformación no es total. Por ello la ecuación

I-7 se puede resolver también usando el porcentaje de cristalinidad alcanzado en cada tiempo como variable característica del proceso.

Además de la aproximación de Avrami, Göler y Sachs han considerado la nucleación y el crecimiento posterior sin tener en cuenta el impedimento de unos centros sobre otros. Esta aproximación, llamada de crecimiento libre, puede desarrollarse si se postula un régimen estacionario u homogéneo de nucleación y un crecimiento lineal, (3). La velocidad de transformación viene dada por:

$$v(t, z) = f_i G^i (t-z)^i \quad \text{I-17}$$

donde el exponente i define la geometría del crecimiento y el factor f<sub>i</sub> es una constante de forma; introduciéndolo en la ecuación I-7 e integrando, se obtiene (3):

$$1-\lambda(t) = 1 - \cosh k_3 t \cos k_3 t \quad \text{I-18}$$

donde 1-λ(t) es la cristalinidad desarrollada en cada momento.

La ecuación I-18, o de crecimiento libre, no prevee una terminación natural del proceso de cristalización, ya que existen soluciones reales para valores de cristalinidad superiores a 1, que carecen de significado físico. Sin embargo, restringiendo su uso a la región de significado físico y desarrollando en serie de términos k<sub>1</sub>t, se obtiene para los distintos tipos de crecimiento:

$$1-\lambda(t) = (k_3 t)^4 / 4 \quad \text{I-19}$$

$$1-\lambda(t) = (k_2 t)^3 / 6 \quad \text{I-20}$$

$$1-\lambda(t) = (k_1 t)^2 / 2 \quad \text{I-21}$$

para crecimientos tri- bi- y monodimensional respectivamente.

Como en el caso de la ecuación de Avrami, antes deducida, la velocidad de cristalización es menor que la prevista a partir

de un porcentaje dado de cristalinidad, que depende tanto de la temperatura de cristalización  $T_c$  como del peso molecular.

## I.-2. Cristalización del poli(óxido de etileno)

El estudio del estado sólido de los poliéteres constituyen uno de los campos más atractivos de investigación, ya que los polímeros de este tipo, caracterizados por una estructura del tipo general  $-((\text{CH}_2)_x\text{-O})_n-$  son cristalinos.

Los poliéteres pueden obtenerse por dos caminos diferentes, la policondensación de dialcoholes, o por apertura del ciclo del óxido correspondiente, pudiendo conseguirse pesos moleculares muy variados y en gran intervalo.

En general los materiales de bajo peso molecular son líquidos, en tanto que los de alto peso molecular son sólidos altamente cristalinos.

La estructura cristalina de los mismos han sido ampliamente descrita por Tadokoro y colaboradores (4). La estructura del primer término, el poli(óxido de metileno), presenta una celdilla monoclinica, en tanto que los términos altos de la serie, por ejemplo, el poli(óxido de decametileno) tienen estructura ortorrómbica, similar a la del polietileno.

Refiriéndonos concretamente al caso del poli(óxido de etileno), que de aquí en adelante escribiremos POE, éste cristaliza en la forma monoclinica, habiéndose propuesto una estructura en dos hélices,  $7_2$  y  $9_5$ . En la primera la cadena del POE presenta una conformación helicoidal conteniendo siete unidades monoméricas y dos vueltas de hélice por período ( $19.3 \text{ \AA}$ ), de modo que a lo largo de la cadena las conformaciones sucesivas son trans-trans-gauche con todos los átomos de oxígeno en el interior de la hélice. Hay que señalar que el tipo  $9_5$  tiene asimismo los átomos de oxígeno en el in-

terior de la hélice.

Como consecuencia del conocimiento de las dimensiones de la celdilla unidad existe en la literatura amplia información sobre el volúmen específico del polímero, tanto en estado fundido como totalmente cristalizado (5,6,7,8).

Por otro lado, la cristalización isotérmica a partir del estado fundido o en disolución ha sido ampliamente analizada en los últimos cinco años. Sin embargo, hay que resaltar que la mayor parte de los resultados señalados han sido realizados sobre polímeros heterogéneos o pobremente fraccionados, lo que invalida la mayor parte de las conclusiones obtenidas. Un factor muy importante, de amplia controversia, ha sido el estudio de la influencia de la temperatura de fusión previa a la cristalización isotérmica en el comportamiento del POE. La evidencia experimental en la cristalización de polímeros es que, en tanto se alcanza la temperatura de fusión termodinámica del mismo, las isotermas de cristalización obtenidas a una  $T_c$  dada, son independientes de dicha temperatura de fusión previa. Sin embargo, en el caso del POE, diversos autores han indicado que esto puede ser así como consecuencia de la heterogeneidad de las muestras o como consecuencia de un proceso de cristalización sembrada, en la que los núcleos estables en el fundido conducen a una aceleración de la cristalización.

El invocar mecanismos diferentes de cristalización o cambios en la morfología para explicar estos hechos puede conducir a conclusiones erróneas.

El objetivo fundamental, por tanto, de esta investigación es el analizar la cristalización de fracciones homogéneas de POE en función de la historia previa de fusión y el peso molecular, estableciendo los parámetros termodinámicos y cinéticos de la misma.

Los antecedentes bibliográficos existentes sobre la cristalización isotérmica son muy abundantes, aunque presentan las limitaciones ya señaladas. Los primeros estudios sobre cristalización isotérmica fueron realizados por Mandelkern(1), que usando muestras no fraccionadas, dedujo un exponente de la ecuación de Avrami  $n = 3$ . Posteriormente se han publicado los resultados sobre la cinética de cristalización realizada con tres muestras comerciales sin fraccionar por microscopía y dilatometría (9). La utilización de muestras heterogéneas invalida los datos microscópicos, dada la coexistencia de fracciones de peso molecular bajo, cuyas velocidades de cristalización son muy diferentes de las de los pesos moleculares superiores. Por la misma causa la dilatometría proporciona exponentes de Avrami  $n=2$ , que supone una nucleación heterogénea, explicada por estos autores como debida a nucleación en la superficie del dilatómetro. Los mismos resultados son obtenidos y discutidos por Banks et al.(10) de una forma más amplia, pero no considerando la gran influencia del peso molecular, y por lo tanto la distribución del mismo, lo que lleva a estos autores a suponer variaciones en el mecanismo de la cristalización para explicar los valores bajos obtenidos en el estudio dilatométrico de la cinética de la cristalización, suponiendo siempre nucleación heterogénea y distintos tipos de crecimiento durante el proceso. Se ha considerado asimismo que la nucleación es heterogénea (11) a partir de la observación por microscopía del número de núcleos que aparecen en el campo de visión, que alcanza un valor constante a partir de un cierto tiempo, como dice la hipótesis de nucleación estacionaria y la aparición de los núcleos en las mismas posiciones en diferentes experiencias. Estas explicaciones del comportamiento anómalo aparecen como consecuencia de la utilización de muestras heterodispersas del polímero. La formación de esferulitas exige que el exponente de la ecuación de Avrami tome un

valor  $n=3$ , con la hipótesis de nucleación homogénea, con lo que valores de  $n$  inferiores a 3 (9,10,11) no pueden explicarse mas que como consecuencia de la heterogeneidad de la muestra y no debidos a la presencia de impurezas, superficies nucleantes, etc. Banks et al.(12) realizaron un análisis de la influencia de la temperatura de fusión previa a la cristalización, también sobre una muestra heterogénea, concluyendo que la nucleación no tiene lugar en el sustrato usando distintos tipos de dilatómetros sino que es homogénea. En este mismo trabajo se afirmaba que el polímero es inerte como agente nucleante, lo cual no es cierto, como se demostró posteriormente(13).

Con estos antecedentes se sugirió una investigación más detallada de la ecuación de Avrami, y con este propósito se describieron análisis numéricos de la misma aplicados al POE (14), obteniéndose resultados contradictorios, que van desde exponentes  $n$  fraccionarios, que ya habían sido publicados por otros polímeros (15,16), a valores del mismo variando desde  $n=3$  al comienzo de la transformación hasta  $n=1$  al final de la misma (17,18), y que llevan a la conclusión de que alguna o algunas de las hipótesis supuestas en su deducción son incorrectas(10), o bien se intentó modificar la misma desde hipótesis morfológicas (19,20).

En cuanto a la historia térmica que afecta fuertemente a la cinética del proceso, los primeros estudios sobre su influencia fueron realizados por Banks et al.,(12), y más recientemente estudiada para varios polímeros por Kovacs(13), observándose una aceleración del proceso por debajo de una cierta temperatura de fusión previa.

Con respecto a la entalpía de fusión del polímero totalmente cristalino y que se puede determinar por distintos métodos, ha sido publicado por el método de la depresión de la temperatura de fusión por los diluyentes el valor de 2000 cal./mol, siendo ésta la úni

ca medida de esta magnitud encontrada en la literatura (21).

Por otros datos que caracterizan el POE, se han publicado distintos valores para la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico  $T_m^0$ , así 68'5°C en (22), 69°C en (23,24). En todos los casos se usaban muestras de peso molecular pequeño y se extrapolan los datos de distintas formas hasta peso molecular infinito.

Durante la realización de este trabajo se han publicado una serie de trabajos sobre el estado cristalino del POE, insistiendo sobre alguno de los puntos anteriormente citados. Booth y Hay han realizado un análisis numérico de la ecuación de Avrami (25), de forma que se determina el exponente de la ecuación para cada punto experimental, afirmando que alguno de las hipótesis inherentes en su deducción son falsas, olvidando una vez más la heterogeneidad de las muestras sobre las que se realizó la experimentación.

Otras publicaciones sobre cristalización isotérmica del POE corresponden a los trabajos de Booth y colaboradores (26,27,28, 29), aunque los resultados vienen alterados como consecuencia de la utilización de temperaturas de fusión previa demasiado bajas, que conducen a un fenómeno de autosiembra. El valor de  $T_m^0$  según estos autores es de 76°C para este sistema. También se han publicado datos sobre la cinética de la cristalización de oligómeros (30).

El análisis que vamos a describir en la presente Memoria usa, como se ha citado anteriormente, fracciones homogéneas en un intervalo de pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 600.000, constituyendo por tanto el mayor intervalo de pesos moleculares analizado hasta la fecha.

### 1.3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 1.3.1.- Materiales

Dado el carácter altamente regular de la estructura del poli(óxido de etileno) se puede predecir a priori que desarrollará una cristalinidad elevada. En consecuencia, el fraccionamiento de muestras comerciales solo será eficaz en pesos moleculares relativamente altos donde la velocidad de cristalización no impedirá la separación de pesos moleculares menores (31).

Teniendo esto en cuenta se usaron fracciones obtenidas de una muestra comercial por precipitación mediante variación de temperatura de mezclas de isooctano-benceno, (32)(33), que permite separaciones más eficaces que el método de separación líquido-líquido (34).

Las fracciones obtenidas se caracterizaron por viscosimetría, utilizando viscosímetros del tipo Ubbelohde, en benceno a 25°C con concentraciones que iban del 1 al 0,1%, de donde se obtenían las viscosidades intrínsecas respectivas, y pasándose a peso molecular por medio de la ecuación de Mark-Howink, previamente establecida para este sistema en (35). Asimismo se determinó el promedio en número mediante la osmometría, usando un osmómetro automático de membrana Hewlett-Packard Mod. 502 según esta descrito en (36), método experimental válido para el intervalo de mayores pesos moleculares, desde 40000 a 660.000.

Para los pesos moleculares menores de 40000, el método de fraccionamiento es ineficaz; por eso se usaron muestras obtenidas por síntesis iónica del óxido de etileno en hexametilfosforamida con  $\text{Cs}^{2+}$  como contra-ión y que fueron caracterizadas por las dos técni-

TABLA II

Muestra	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	peso muestra (mg)
D2	-	636	379
D5	188	164	375
C7	62	75	366
C9	36	41	286
F19	11.5	17	57.3
F4	4.5	7.3	37.7
F3	2.8	4	59
F2	-	1.2	209

cas citadas (37).

En la tabla II están recogidas las muestras usadas con sus pesos moleculares. Se observa cierta discrepancia respecto al promedio  $M_n$ , que es menor que el correspondiente promedio viscoso, pero en proporción que no hace suponer una homogeneidad en peso molecular; a pesar de ello existía una muy buena concordancia entre los valores del peso molecular deducido de la cinética y los viscosos (37), y no se desecharon estas fracciones, ya que se puede pensar en la existencia de residuos de sales de  $C_s$  en el polímero, bastando un 1% de las mismas para producir el descenso observado en el peso molecular (37).

Como criterio de homogeneidad del peso molecular se ha usado, mejor que la determinación de otros promedios como el promedio en peso o el promedio  $\bar{z}$ , que exigen un instrumental no disponible en el departamento y que por medio de la relación  $M_n/M_w$  caracterizan la dispersidad de la muestra, el comportamiento de las muestras frente a la cristalización isotérmica, de forma que se desecharon aquellas fracciones que experimentaban una transformación menor (tomada como contracción total del menisco de líquido testigo en el capilar del dilatómetro) a una temperatura de cristalización superior. Este criterio es suficiente como muestra de la homodispersidad, ya que la disminución de la transformación total de la temperatura de cristalización indica que parte de la muestra, las "colas" de pesos moleculares inferiores permanecen fundidas a esa temperatura y actuarán como diluyente. Este método es particularmente eficaz en los pesos moleculares bajos, donde la variación de la temperatura de fusión con el peso molecular es muy acusada, como se indicará más adelante.

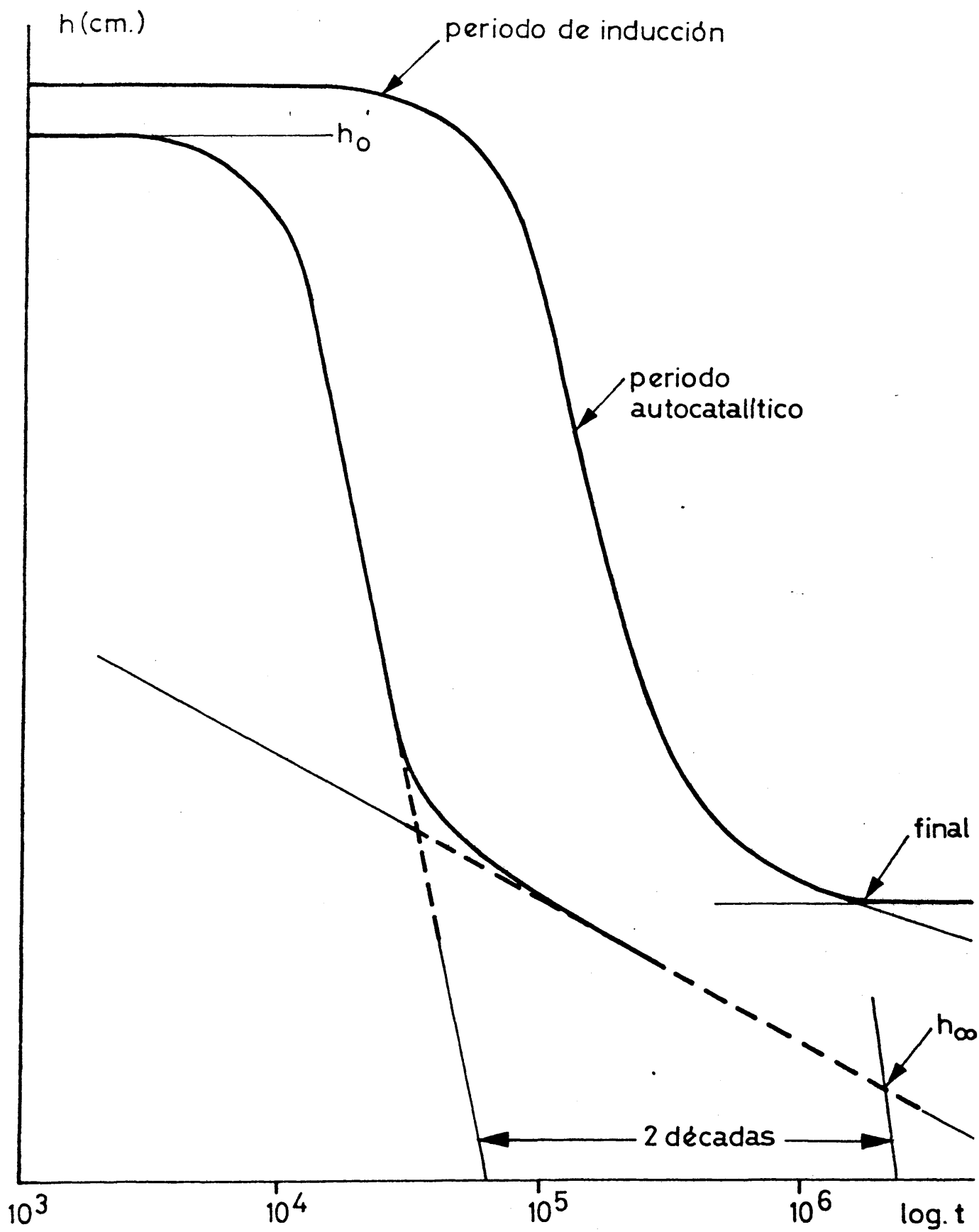


fig 1

### 1.3.2. DILATOMETRIA

Esta técnica consiste en medir las variaciones de volúmen específico que experimenta una sustancia cuando ocurre en ella una transición termodinámica tanto de primer (fusión-cristalización) como de segundo orden (transición vítrea). En nuestro caso se ha usado para seguir las variaciones del volúmen específico con la temperatura (fusión) y con el tiempo (cinéticas de cristalización). En este último caso la técnica presenta dos límites de utilización; cristalizaciones demasiado rápidas no permiten que el proceso sea isotérmico, y las que se realizan a temperaturas próximas a la fusión son demasiado lentas.

#### 1.3.2.a. Fundamento del método.

Llenado el dilatómetro con la muestra y el líquido testigo, se introduce en el termostato a la temperatura deseada.

El volúmen específico de la muestra a la temperatura de experimentación  $T_1$  viene dado por

$$v_{T_1} = (\bar{v} \times p + \bar{v}_{Hg} \times P_{Hg})_{T_1}$$

donde  $v_{T_1}$  = volúmen total de muestra más líquido de referencia

$\bar{v}$  = volúmen específico de la muestra

$p$  = peso de la muestra

$\bar{v}_{Hg}$  = volúmen específico del líquido de referencia

$P_{Hg}$  = peso del líquido de referencia

Se puede expresar en función de la altura que alcanza el menisco en el capilar

$$\pi R^2 h_{T_1} = (\bar{v} \times p + \bar{v}_{Hg} \times p_{Hg})_{T_1}$$

de donde

$$\bar{v} = \frac{1}{p} (\pi R^2 h_{T_1} - \bar{v}_{Hg} \times p_{Hg})_{T_1}$$

A otra temperatura la expresión es la misma, luego restando se obtiene el incremento de volúmen específico de la muestra

$$\Delta \bar{v} = \frac{1}{p} (\pi R^2 \Delta h_{T_1 - T_2} - (\Delta \bar{v}_{Hg})_{T_1 - T_2} \times p_{Hg})$$

y conociendo el volúmen específico a una temperatura se puede calcular a cualquier otra dentro del error del método.

Cuando el proceso es isotérmico, a una temperatura distinta de la de fusión, se observa una variación del volúmen específico con el tiempo dependiendo del subenfriamiento o sobrecalentamiento del sistema. En este caso el volúmen específico para cada temperatura es diferente en cada tiempo y se puede calcular de forma similar

$$\pi R^2 h_t = (\bar{v}_t \times p + \bar{v}_{Hg} \times p_{Hg})_{T_1}$$

para otro tiempo  $t_2$

$$\pi R^2 h_t = (\bar{v}_{t_2} \times p + \bar{v}_{Hg} \times p_{Hg})_{T_1}$$

y análogamente en el caso anterior

$$\Delta \bar{v}_{t_1 - t_2} = \frac{1}{p} (\pi R^2 \Delta h_{T_1 - T_2})$$

donde el subíndice  $\underline{t_1}$  se refiere a un tiempo dado y  $\underline{t_2}$  a otro tiem-

po cualquiera, y el término que engloba la variación del volumen específico del líquido confinante desaparece por ser las condiciones isotérmicas.

#### I.3.2.b. Dilatómetros

Se construyeron a partir de varillas capilares calibradas de dos diámetros diferentes: en vidrio Pyrex de 25 cms de longitud y de 0,5 mm. de diámetro interno y graduados en mm. para muestras de unos 200 mg., y Veridia de 0,3 mm. de diámetro interno sin graduar para cantidades de muestra inferiores, siguiéndose en estos últimos la evolución de la altura del menisco mediante un catetómetro de precisión 0,01 mm. En todos los casos se colocó el bulbo en ángulo recto con la varilla del capilar para evitar la ascensión del polímero fundido a través de éste (38).

#### I.3.2.c. Termostato.

Consiste en esencia en un vaso de silicona 210, con un aislamiento térmico de termite, que deja una ventana libre para observación, y con un sistema de agitación vigorosa accionado eléctricamente.

El sistema de calefacción consiste en un calentador principal de cuarzo, conectado a un transformador de variación continua y un calentador fino auxiliar formado por una bombilla conectada a un termorregulador capilar de mercurio a través de un relé. Con este sistema se consigue regular la temperatura del termostato con un error de  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ , por tiempos tan largos como veinte días, necesarios para la realización de algunas experiencias.

#### I.3.2.d. Preparación de las muestras y llenado de los dilatómetros.

Cuando la cantidad disponible era suficiente se moldeaban unos 200 mg en una pequeña prensa a 5 Kg/cm<sup>2</sup>, y a 100°C formándose un film de un mm. de espesor, que se introducía en el bulbo del dilatómetro. Cuando la cantidad de muestra era pequeña se introducía directamente en el bulbo. Se coloca asimismo en el bulbo una ampolla de vidrio que evita el contacto de la llama con el polímero al cerrar el bulbo al soplete y disminuye la cantidad de líquido confinante.

Una vez cerrado el bulbo se conecta la boca del dilatómetro a una línea de alto vacío donde se desgasifica por fusión durante al menos 12 horas antes de llenarlo con mercurio tridestilado, que ha sido el líquido confinante utilizado (38).

#### I.3.2.e. Procedimiento experimental.

Según lo expuesto anteriormente es necesario fijar previamente una historia térmica que asegure la completa fusión de los cristallitos formados, lo que dependerá de los factores antes apuntados, y después seguir una sistemática para la obtención de isotermas a distintas temperaturas de cristalización.

Para el primer punto el tratamiento térmico, convencional mente adoptado, se puede esquematizar en cuatro etapas (13)

- 1.- fusión previa de la muestra a  $T_0 > T_f$  ( $T_0 - T_f = 30^\circ\text{C}$ ), en un intervalo donde la variación de  $T_0$  no afecta a la cinética del proceso.
- 2.- cristalización a  $T_{c,0}$  durante un cierto tiempo, tal que sobrepase bastante al necesario para la fase autocatalítica del proceso.

3.- recalentamiento seguidamente del dilatómetro a  $T_s$ , durante un tiempo  $t_s$ , superior al del establecimiento del equilibrio térmico.

4.- cristalización a  $T_{c,1}$  y medida de la variación isoterma del volumen de la muestra.

Para la continuación de las experiencias, existen dos posibilidades, o recomenzar el ciclo, partiendo de nuevo de  $T_0$  y cambiando  $T_s$ , ó repetir sólo las dos últimas operaciones, sin pasar por  $T_0$  ya que  $T_{c,0} = T_{c,1}$ . Para ahorrar tiempo, se adoptó este último procedimiento simplificado, que en esquema sería

$$T_0(t_0) \rightarrow T_c(t_c) \rightarrow T_{s1}(t_{s1}) \rightarrow T_c(t_c) \rightarrow \dots \rightarrow T_{si}(t_{si}) \rightarrow T_c(t_c)$$

habiéndose usado  $t_0 = t_s$  y  $T_s$  desde  $T_f$  en adelante.

El tratamiento térmico de las muestras fue en todos los casos el, indicado en el siguiente esquema:

$$100^\circ\text{C}(t_0) \rightarrow T_c(100) \rightarrow 90(10) \rightarrow T_c(24) \rightarrow 80(t_0) \rightarrow T_c(24) \dots$$

Los números entre paréntesis son tiempo de cristalización en horas, usándose como  $T_c$  54 y 57°C y como  $t_0$  10 y 30 minutos.

Realizado este estudio previo, que nos permitió fijar las condiciones de reproducibilidad de las isotermas se procedió a la obtención de las curvas correspondientes a distintas temperaturas. El método consiste en introducir el dilatómetro con la muestra en un baño auxiliar termostático a 100°C durante 30 minutos y pasarlo rápidamente al termostato de cristalización estabilizado a la temperatura deseada, disparando al mismo tiempo un cronómetro. Se registran las alturas del menisco de Hg en el capilar de vidrio para distintos tiempos, hasta que no evoluciona en un día completo. A

título de ejemplo, las curvas obtenidas se muestran en la fig. 11, las curvas experimentales de alturas del menisco del capilar frente al logaritmo del tiempo para dos pesos moleculares.

Exo  
dq/dt  
Endo

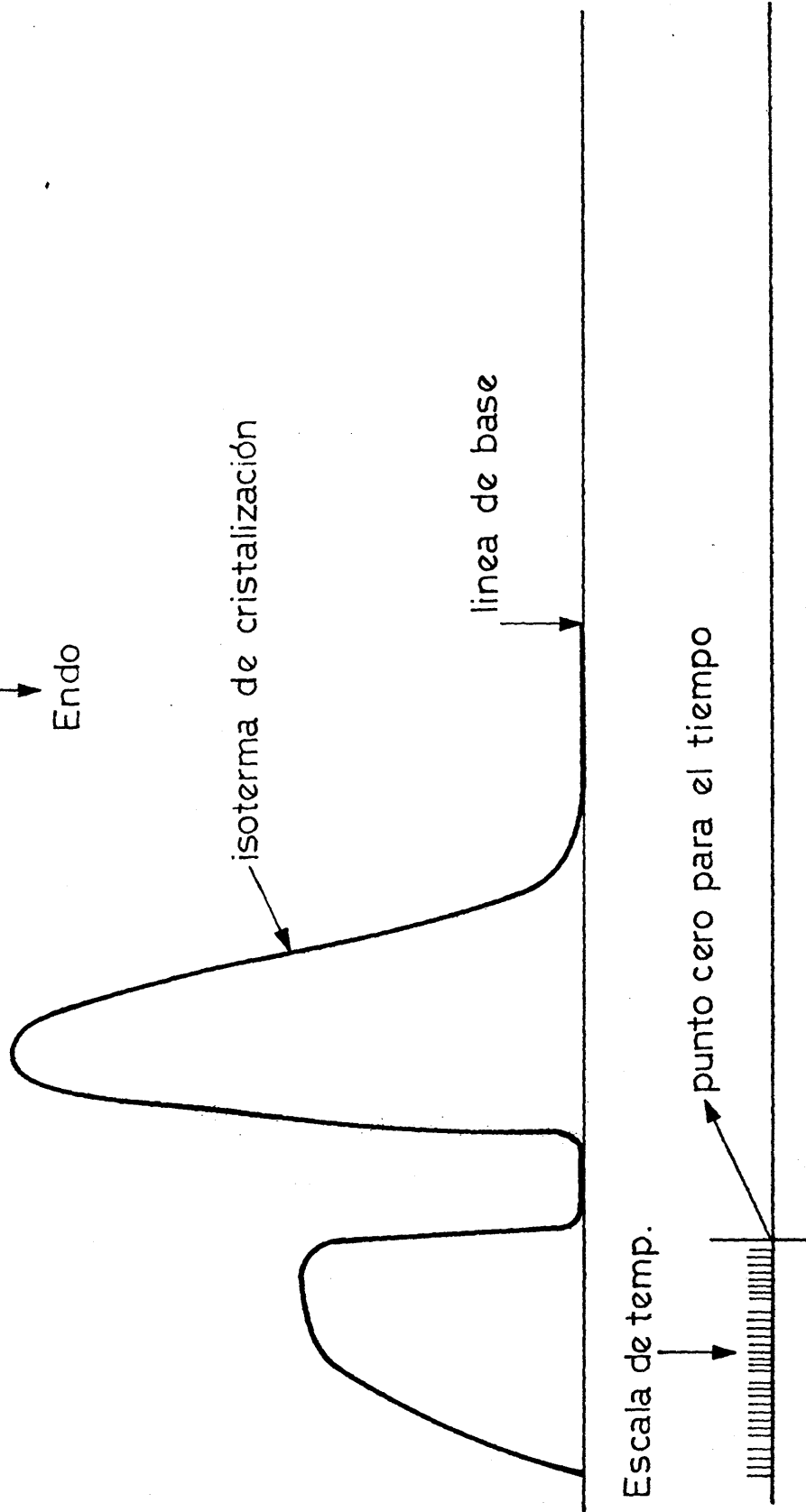


fig 2

### 1.3.3. CALORIMETRIA

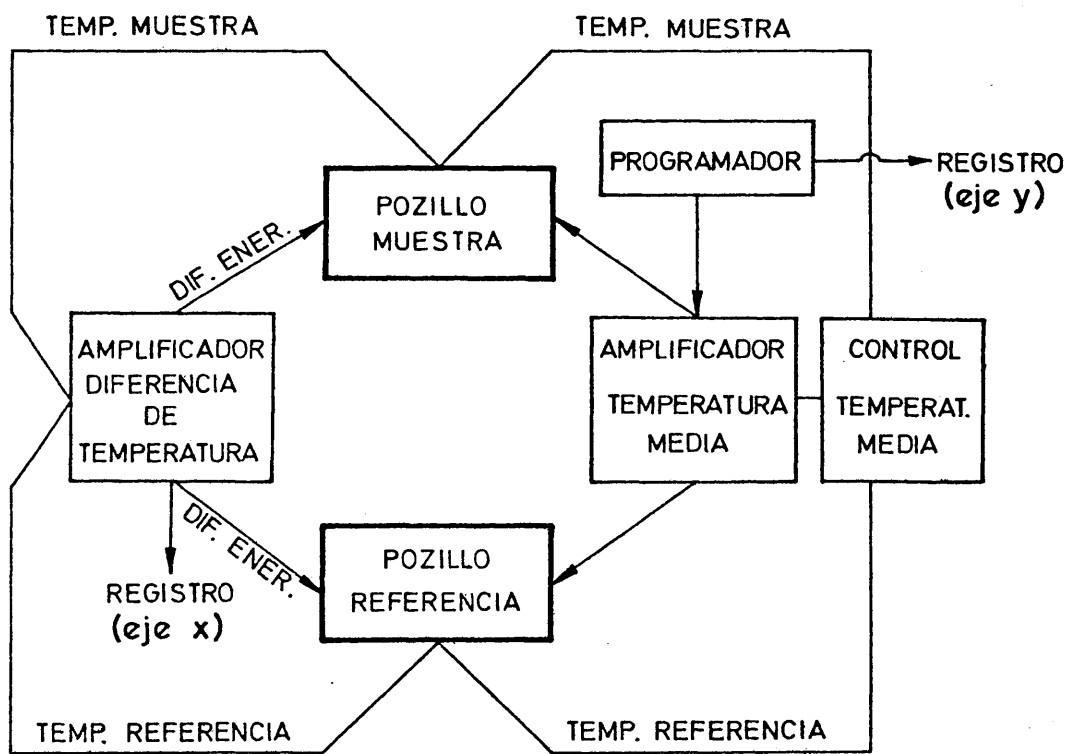
La calorimetría diferencial programable de barrido es una técnica analítica que permite registrar los efectos térmicos asociados con cambios físicos o químicos como función de la temperatura o el tiempo. Es sabido que, en general, cambios de fase, deshidrataciones y algunas reacciones producen cambios endotérmicos o con absorción de calor, mientras que cristalización, oxidaciones, etc. se realizan con cesión de calor, es decir, son procesos exotérmicos.

Con esta técnica se compara de forma continua la energía suministrada a la muestra en estudio con la proporcionada a una referencia, registrándose la diferencia entre ambas energías como función del tiempo o de la temperatura del horno que calienta simultáneamente a ambas muestras y referencia. Esto se logra experimentalmente usando un horno que tiene dos cámaras o pocillos para colocar en cada uno de ellos la muestra y la referencia.

#### I.3.3.a. Fundamento del método.-

El fundamento del método consiste en mantener la muestra isoterma con una sustancia de referencia por suministro de calor a la muestra o a la referencia. La cantidad de calor suministrada a ambas hace que su temperatura se incremente simultáneamente. Cuando la muestra llega a una temperatura de transición de forma que absorbe o cede calor, el aparato suministra calor a la muestra o a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta cantidad de calor se registra de forma continua como función del tiempo o la temperatura (39,40,41,42).

La energía suministrada se mide en milicalorías/seg. y se registra en función de la temperatura programada en °K.



Para el análisis calorimétrico la muestra a estudiar se encierra en una cápsula de aluminio. La cantidad de calor será pues

$$\Delta H_p = m_p c_p + m_c c_c$$

$$\frac{d\Delta H_p}{dt} = (m_p c_p + m_c c_c) \frac{dT}{dt}$$

donde  $m_p$  es la masa de la muestra;  $m_c$  la masa de la cápsula;  $c_p$  y  $c_c$  los respectivos calores específicos y  $\Delta H_p$  la energía absorbida por grado. El término encerrado entre paréntesis representa la capacidad térmica total del sistema. Como la energía se suministra en milicalorías por seg. la cápsula contribuye a un desplazamiento de la línea de base, lo que se debe de tener en cuenta a la hora de hacer las lecturas de las temperaturas.

Los termogramas son dependientes de varios parámetros, instrumentales y de muestra, tanto en la forma como en la magnitud.

Como en el presente caso sólo se ha usado un calorímetro, los factores instrumentales que influyen sobre los resultados no se tienen en cuenta.

Los parámetros de la muestra que afectan a las dos características fundamentales, la posición del máximo y el área bajo la curva son fundamentales: Tamaño de partícula, conductividad térmica, capacidad calorífica, densidad de empaquetado, contracción o hinchamiento de la muestra y cantidad de sustancia.(39), (43).

No se ha hecho un estudio de la influencia de estos factores sobre los termogramas, sino que se ha seguido un procedimiento experimental que los haga iguales en todos los casos.

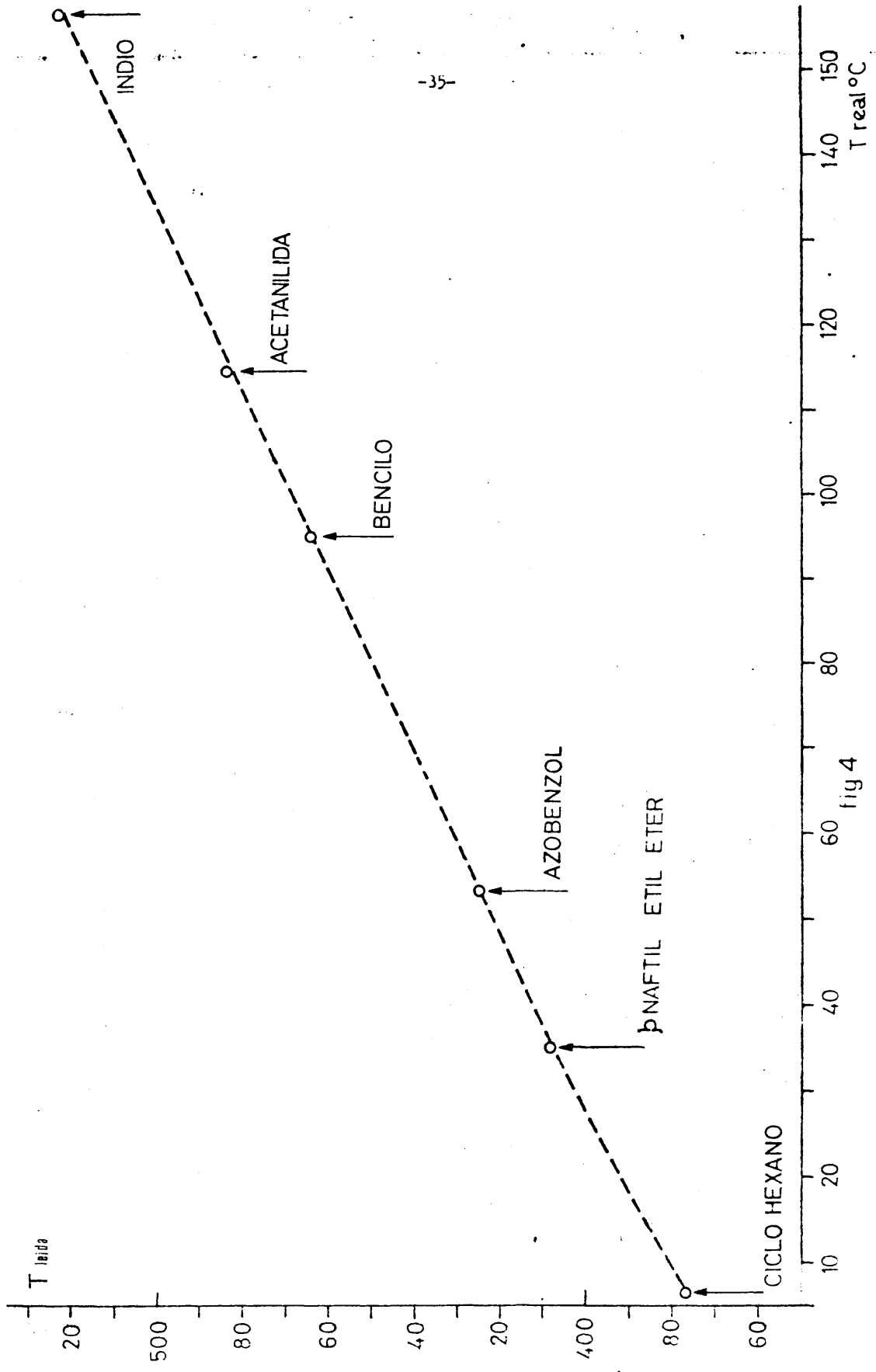


fig 4

I.3.3.b. Aparato.-

El instrumento usado fue un DSC-1B de Perkin Elmer, que contiene dos ciclos de control, uno para el control de la temperatura media y el otro para el control de la diferencia de temperaturas. En el primero, un circuito programable suministra una señal eléctrica proporcional a la temperatura deseada a la muestra y la referencia. Esta señal es comparada con las que proceden de termómetros de resistencia de platino incrustados en los pocillos de muestra y referencia por medio de un circuito especial de comparación. Del programador se envía una señal al registro que marcará la temperatura al conjunto.

En el ciclo de diferencias de temperatura las señales eléctricas que representan las temperaturas de muestra y referencia, medidas por medio de los termómetros de resistencia de platino, alimentan a un amplificador por medio de un circuito comparador, que determina si la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia o viceversa.

El amplificador ajusta entonces la salida del incremento de energía en la dirección y magnitud necesaria para corregir la diferencia de temperaturas medida entre muestra y referencia de calor suministrada al galvanómetro del registro. Se dibuja, así pues, una curva de la diferencia de calor proporcionado frente al tiempo o la temperatura. El área bajo el pico es pues directamente proporcional a la energía absorbida o liberada en la transición.

El esquema del aparato viene dado en la fig. 3.

I.3.3.c. Calibrado.-

Previamente es necesario establecer dos criterios de medi-

da, el de la temperatura y el de los calores de fusión.

El primero se consigue fundiendo una serie de sustancias patrón bajo las mismas condiciones de trabajo y se establece la relación entre las temperaturas observadas para dichos patrones y las lecturas directas en el programa del aparato. Se usaron como patrones p-maftol-étel-éter, azobenzol, bencilo, acetanilida, fenacetina e indio, y la relación entre las temperaturas observadas y las reales puede verse en la fig.4.

El calor de la transición es proporcional al área del pico del termograma, y su integración aproximada para una sustancia patrón de calor de fusión conocida, que en nuestro caso fue el indio. La comparación de las áreas de los picos con el correspondiente de la sustancia patrón registrada en las mismas condiciones, conduce a una relación del tipo:

$$\Delta H = \Delta H_{In} \frac{m_{In}}{m_p} \frac{S_p}{S_{In}}$$

en donde

$$\Delta H_{In} = 6,8 \text{ cal/gr.}$$

$$m_{In} = \text{masa del In en la muestra}$$

$$m_p = \text{masa del polímero usada}$$

$$S_p = \text{área del pico de fusión del polímero}$$

$$S_{In} = \text{área del pico de fusión del In.}$$

#### I.3.3.d. Procedimiento experimental.-

Se introduce el polímero tal como se obtiene del fraccionamiento, en las cápsulas de aluminio portamuestras, que después de pesadas eran cerradas mediante una llave dinamométrica, y colocadas

en el pozillo se fundian a 100°C durante media hora con lo cual se forma un fundido homogéneo que anula los factores de tamaño de partícula y empaquetado de la muestra. La conductividad térmica y la capacidad calorífica de la sustancia, son imposibles de controlar durante las experiencias, pero tratándose de una sola sustancia en muy aproximada cantidad su efecto se puede esperar de similar magnitud en todos los casos. Esto mismo es válido para las contracciones o expansiones de la sustancia en estudio.

Sobre la cantidad de sustancia, que se supone proporcional al calor absorbido o desprendido, estudios muy detallados en tremolita (43) muestran una débil curvatura en la representación calor de transformación-cantidad de sustancia para valores de esta magnitud desde 0 a 130 mg por lo que se puede tomar comportamiento lineal en el intervalo de pesos aquí utilizado.

Se introduce la muestra en la celdilla de aluminio de la forma explicada más arriba, y se coloca esta en un pocillo de la cabeza sensora del calorímetro y una celdilla vacía en el otro pocillo. El conjunto se recubre con un recipiente metálico aislado del exterior por una protección de amianto. Se hace pasar una corriente de N<sub>2</sub> seco por el horno a una presión constante de 3 bar y se añade N<sub>2</sub> líquido al recipiente para asegurar intercambios de calor rápidos entre el horno y el exterior.(41,42).Las condiciones de medida fueron

Calorímetro:

temperatura de calibración	221
temperatura diferencial calibrado	440
pendiente	485
rango	16

Registro

rango	10 mV
velocidad	60 m m/min.

Se coloca el dial marcador de temperatura a  $100^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura a la que desaparecieran los efectos de aceleración de la isoterma, determinada dilatométricamente, y después de 5 minutos se baja la temperatura a  $64^{\circ}\text{C}/\text{min.}(15)(41)$  hasta que se alcanza la temperatura de cristalización deseada, donde se detiene el programador. El baño de nitrógeno líquido asegura que en todo momento se mantenga el control de temperatura por el circuito electrónico del aparato. El valor de la temperatura de cristalización en el eje de abscisas se toma como punto cero de la escala de tiempos de la isoterma. De esta forma se obtienen isotermas de cristalización como la de la figura 2.

Una vez alcanzada la línea de base, se deja correr aún cinco centímetros el papel y se prosigue el templado o se funde la muestra según los casos.

#### I.4.- RESULTADOS Y DISCUSION

Para analizar y discutir los resultados experimentales, vamos a considerar los tres aspectos mas importantes, a saber, la influencia de la temperatura de fusión en la velocidad de cristalización, la forma y descripción de las isotermas de cristalización y finalmente la influencia del peso molecular en la velocidad de cristalización y en la cristalinidad alcanzada.

##### I.4.I. Historia térmica previa.-

La evidencia experimental en la cristalización de polímeros a partir del estado fundido es que la isotermas de cristalización obtenidas a una temperatura dada son independientes de la temperatura de fusión previa, en tanto se alcanza el estado líquido, y del tiempo de fusión del sistema (44).

Sin embargo, en el caso del POE y como ha quedado indicado anteriormente, las isotermas de cristalización dependen de las temperaturas de fusión, siendo tanto mas retardadas cuanto mayor es aquella (12)(13). Un análisis previo de estos hechos experimentales sugiere que esto es así como consecuencia de la heterogeneidad de las muestras o de lo que se llama cristalización "sembrada", que ocurre sobre núcleos remanentes en el fundido.

Por tanto era necesaria la investigación de las isotermas de cristalización en función de la historia previa de fusión.

Las isotermas de cada una de las fracciones seleccionadas fueron obtenidas dilatométricamente para dos temperaturas de cristalización 54 y 57°C según el tratamiento indicado en el apartado 1.3.2e. de la parte experimental.

$\nabla \frac{c_p}{c_r} \times 10^2$

-41-

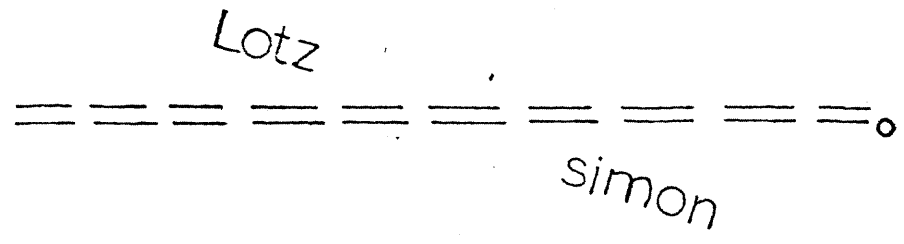
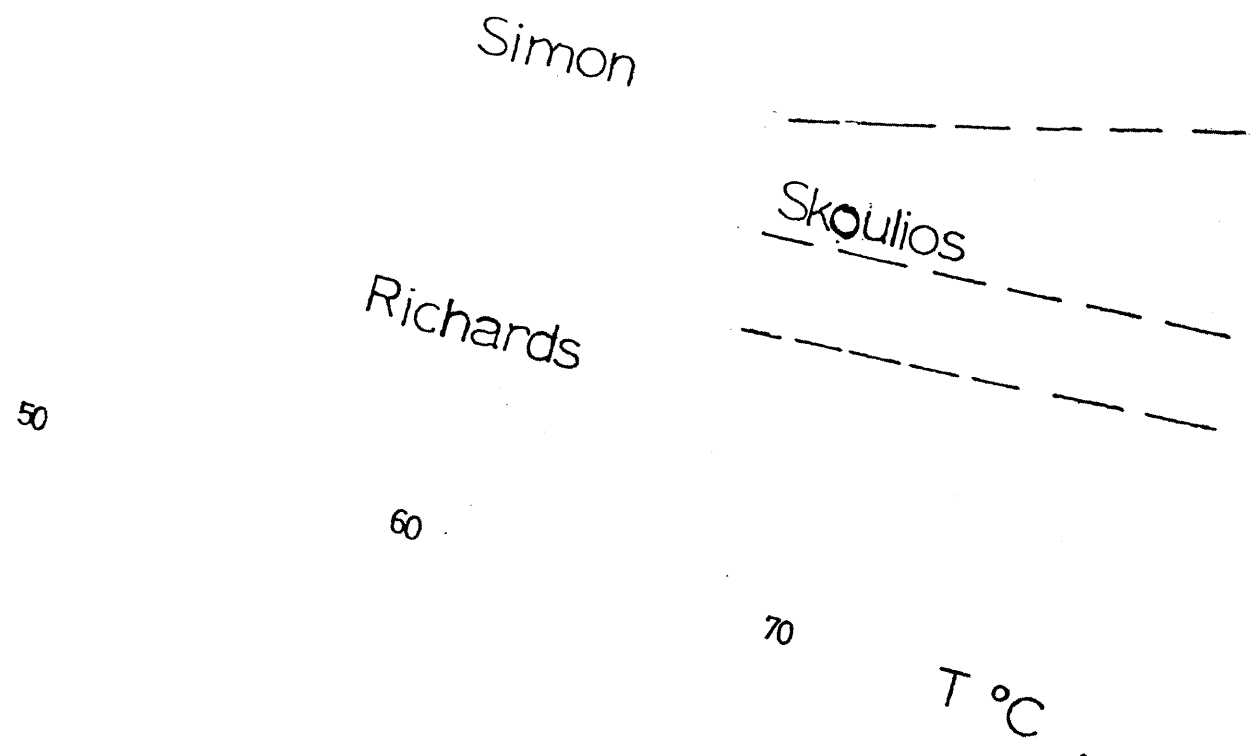


Fig. 5



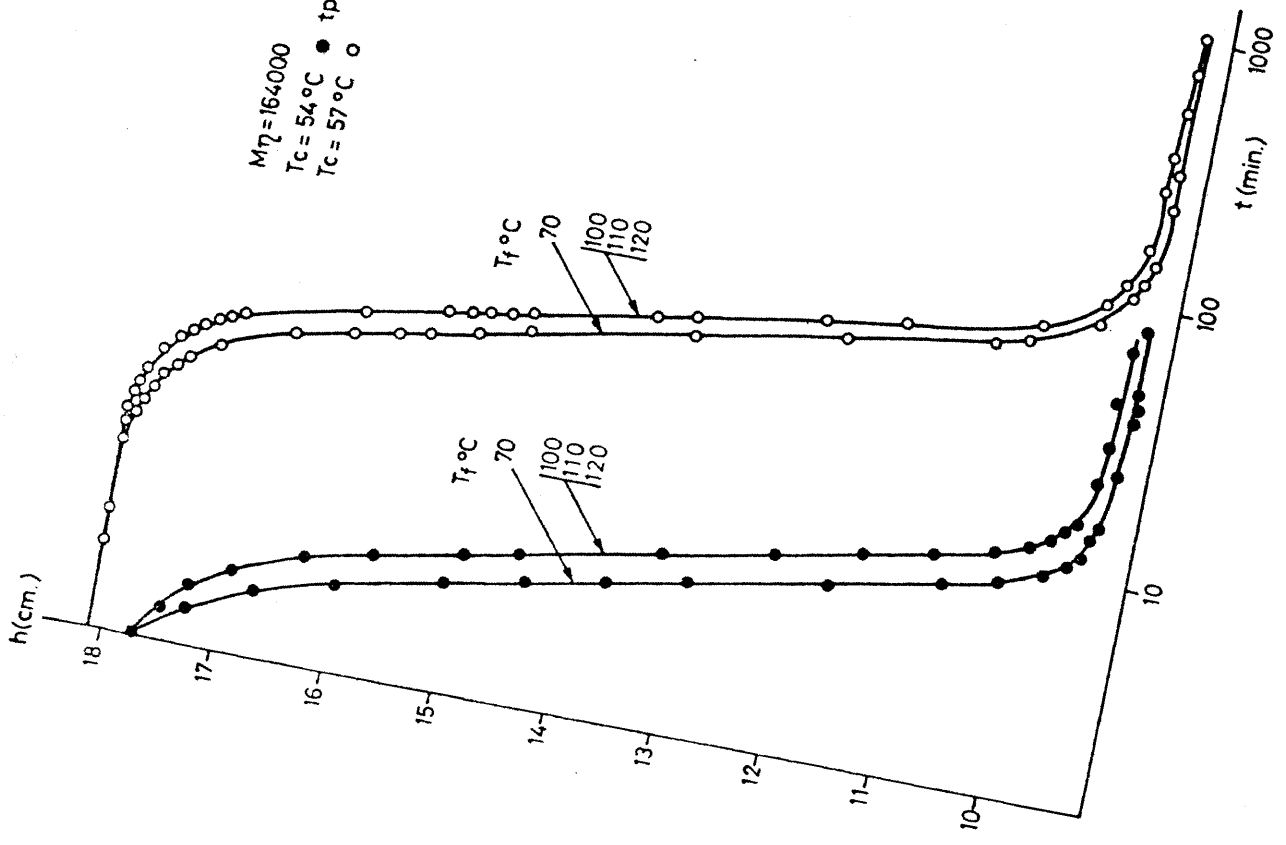
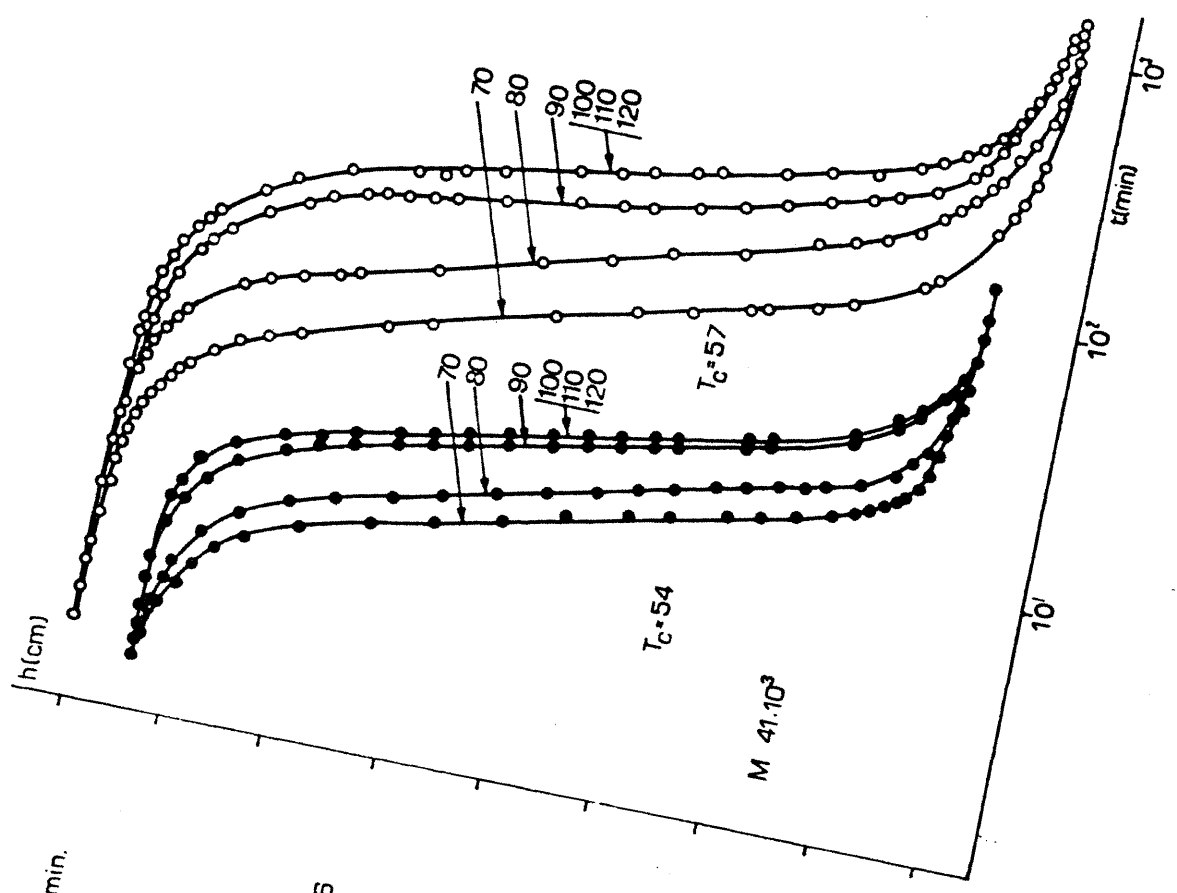
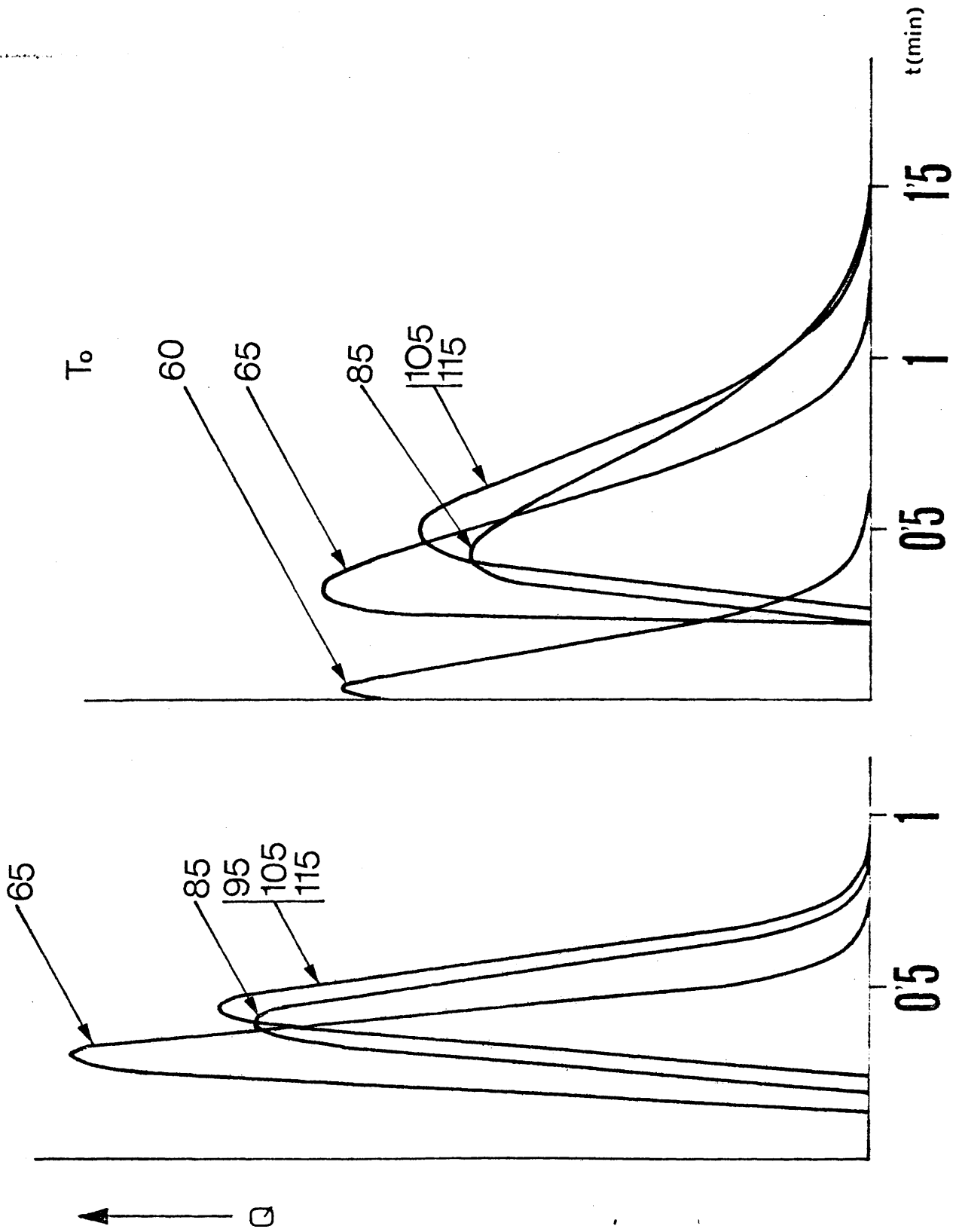
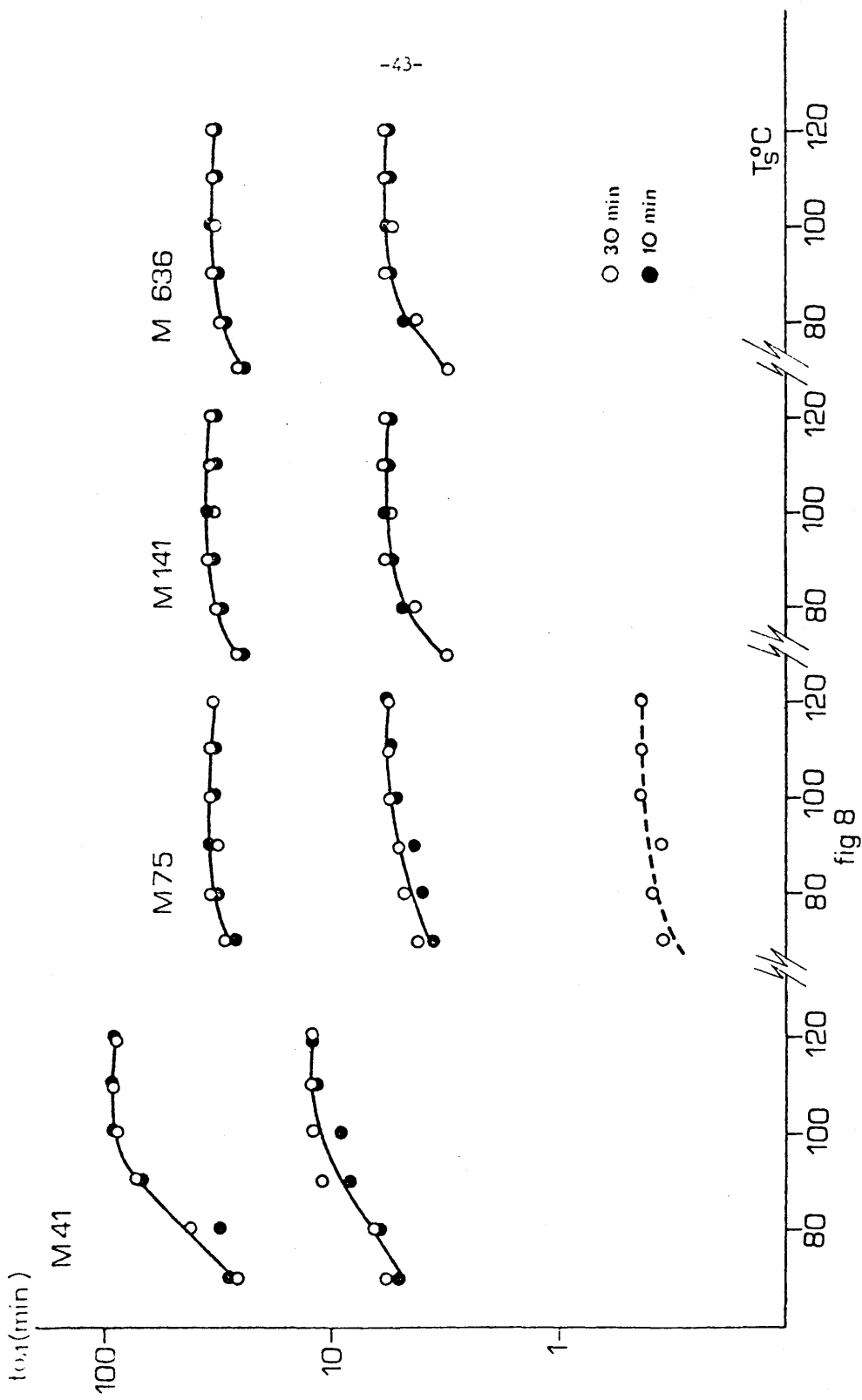


fig 6





M 6000 Tc 35 M 41000 Tc 37 fig7



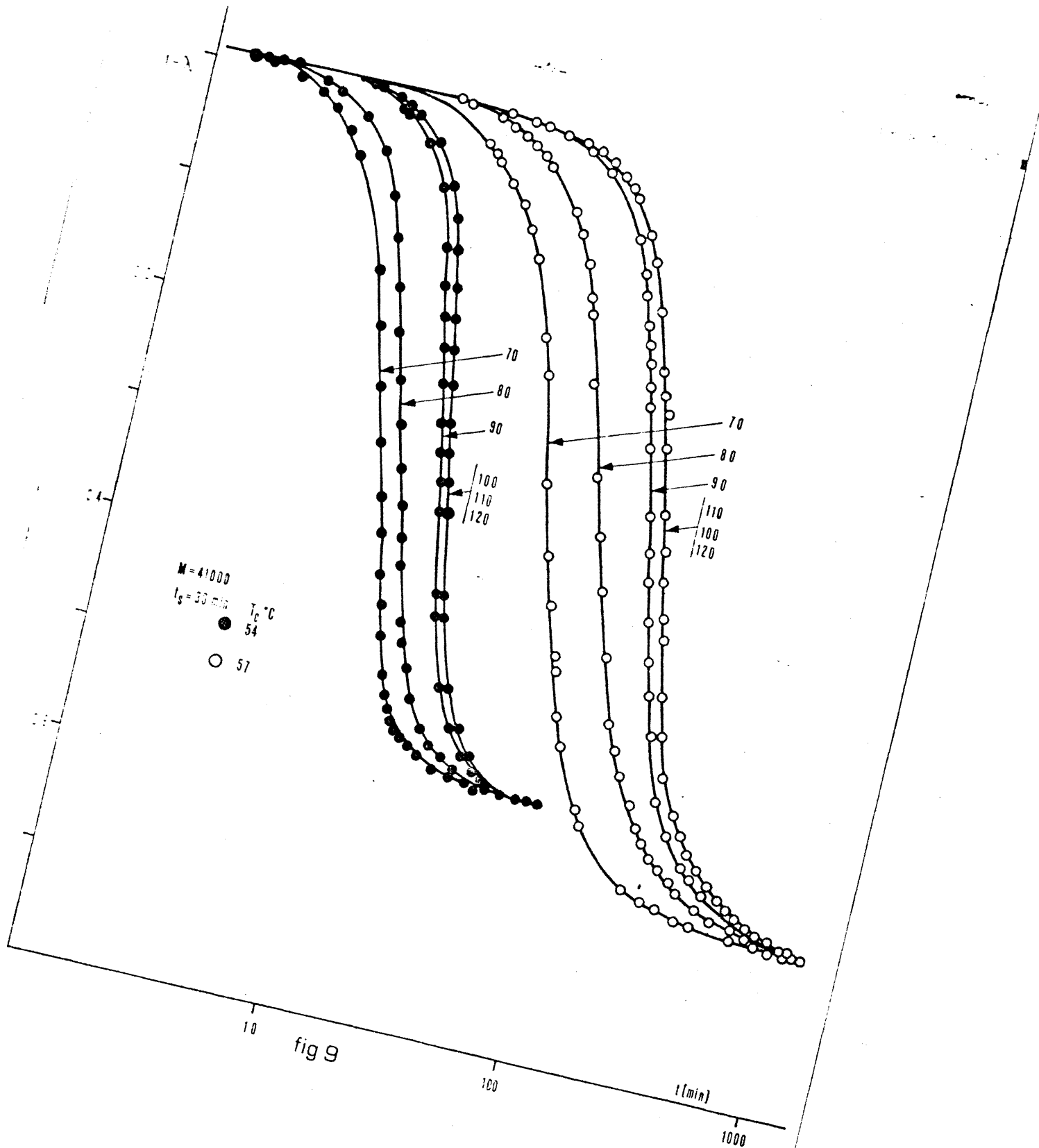


fig 9

45

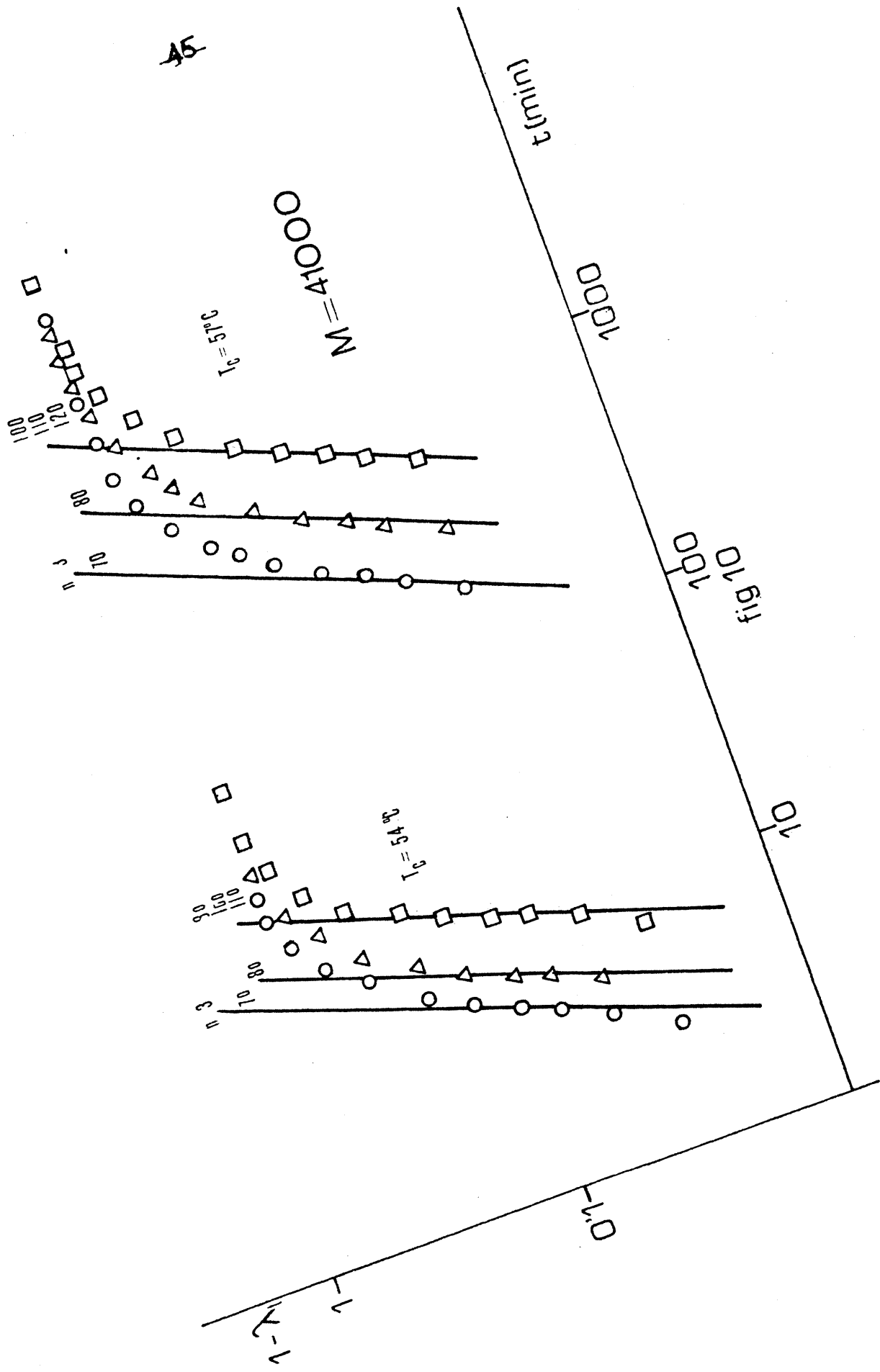


fig 10

A título de ejemplo, la figura 6 muestra los resultados para las fracciones de peso molecular 160.000 y 41000.

Las isoterms obtenidas para las fracciones de mayor peso molecular, presentan a ambas temperaturas de cristalización la forma sigmoïdal característica y dependen de la temperatura de fusión previa  $T_s$  sólo muy ligeramente, cuando ésta es superior a  $90^{\circ}\text{C}$ , siendo la variación más acusada por debajo de esta temperatura. Cuando la temperatura  $T_s$  es de  $66^{\circ}\text{C}$  la aceleración en la cristalización es la mayor, como consecuencia del efecto de "auto siembra" que ejercen los cristalitos aún no fundidos.

En el caso de la fracción de peso molecular 41000, las isoterms son enteramente reproducibles para  $T_s$  igual o superior a  $90^{\circ}\text{C}$ , en tanto que el efecto de aceleración para las isoterms obtenidas después de fusión por debajo de  $90^{\circ}\text{C}$  es más marcado que en el caso anterior.

Para los tiempos de fusión  $t_s$ , experimentados, 10 y 30 min. las isoterms son reproducibles e independientes del tiempo en todos los casos.

Este mismo análisis de la influencia de la fusión previa en la cristalización ha sido realizado por calorimetría, para las fracciones de peso molecular 6000 y 41.000, a temperaturas de cristalización de  $35$  y  $37^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, con temperaturas de fusión previa entre  $60$  y  $110^{\circ}\text{C}$  (fig.7).

Análogamente a: análisis dilatométrico, las isoterms son tanto mas aceleradas cuanto menor es la temperatura de fusión.

Cuando se utiliza la temperatura de  $90^{\circ}\text{C}$  o superiores, la isoterma es independiente de la fusión previa.

Otras observaciones sobre la influencia de la temperatura de fusión en el mecanismo de la cristalización serán discutidas en

el apartado siguiente. La influencia de la fusión en la cristalización ha sido objeto de diversos análisis. Banks y Sharples han comentado la existencia de núcleos persistentes a la temperatura de fusión experimental del sistema; inicialmente (10) sugirieron la existencia de agregados poliméricos altamente ordenados como responsables de la existencia de tales núcleos. Price sugirió la existencia de heterogeneidades (45,5) , aunque la existencia de concavidades o huecos podría explicar los efectos encontrados por encima de la temperatura de fusión aparente, no hay explicación para los núcleos sembrados en la masa.

Resultados análogos han sido discutidos por Kovacs (13) y han mostrado que el crecimiento de esferulitas de poli-(óxido de etileno) puede ser, iniciado casi simultáneamente por fragmentos submicroscópicos que dependen de la historia térmica del sistema. Una parte de estos gérmenes son independientes de la temperatura máxima de fusión y están correlacionados con impurezas en la muestra. Su concentración varía de una forma discontinua con la temperatura de fusión empleada; para explicar estos resultados han examinado los efectos sobre la cinética de cristalización isotérmica de la concentración de gérmenes.

Es evidente de los resultados últimamente citados que cuando la temperatura de fusión es igual o superior a 100°C desaparece la influencia en la reproductibilidad de las isothermas, o lo que es lo mismo en la velocidad de cristalización. Hemos de referirnos a la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico para el POE. Skoulios y colaboradores (22) han estimado para este parámetro un valor de 68,5°C. Otras estimaciones de este valor corresponden a 69°C (23,24). Mandelkern y colaboradores (46,47) han estimado un valor en el intervalo 74-80°C, y recientemente Beech y Booth (26)

han medido una temperatura de fusión de  $69,1^{\circ}\text{C}$  para una fracción de alto peso molecular y han obtenido por extrapolación de las curvas  $T_m = T_c$  en muestras cristalizadas a altas temperaturas y bajas cristalinidades, siguiendo el método descrito por Gopalan y Mandelkern (48) un valor para  $T_m^{\circ}$  igual al  $76^{\circ}\text{C}$ . Estos valores sugieren que la temperatura de fusión en equilibrio del POE es del orden de  $15$  a  $20^{\circ}\text{C}$  superior a la temperatura experimental de fusión.

A temperaturas por encima de la temperatura de fusión en equilibrio el sistema corresponde a un sistema líquido sin núcleos "persistentes" y por tanto no debe aparecer dependencia de la velocidad de cristalización con la temperatura de fusión ni con el tiempo de la misma en tanto el sistema esté fundido. A temperaturas por debajo de  $T_m^{\circ}$  existe la posibilidad de núcleos más estables y pueden aparecer fenómenos de cristalización sembrada.

Este efecto será tanto más pronunciado cuanto mayor sea la heterogeneidad de la muestra, ya que las especies de más alto peso molecular pueden dar lugar a estos núcleos estables. Si se utilizan fracciones, como es nuestro caso, el efecto de siembra debe aparecer a temperaturas por debajo de la experimental de fusión, aunque no es improbable un pequeño efecto en las temperaturas comprendidas entre la de fusión experimental y la de fusión termodinámica.

En nuestro caso, para las fracciones de más alto peso molecular la velocidad de cristalización es independiente de la temperatura de fusión para temperaturas previas de fusión iguales o superiores a  $90^{\circ}\text{C}$ , y sólo se observa una pequeñísima aceleración del proceso en el intervalo entre  $70$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , lo que confirma las ideas expresadas anteriormente.

#### I.4.2. Análisis generalizado de las isothermas de cristalización

El análisis de las isothermas se ha hecho de acuerdo con la ecuación de Avrami, de la que, como se indicó, se pueden deducir los tipos de nucleación y crecimiento. Para la dilatometría esta ecuación se puede escribir en función de parámetros medibles según:

$$\ln(1-\theta) = \ln \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_\infty} = \ln \frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_\infty} = Kt^n$$

donde  $(1-\theta)$  es la transformación,  $V$  representa el volúmen específico,  $h$  la altura del menisco de mercurio y  $t$  el tiempo siendo  $K$  y  $n$  los dos parámetros propios de la ecuación; los subíndices se refieren al tiempo en que se hace la medida de forma que  $0$  es la realizada en el momento inicial,  $0$  mejor la que corresponde al período de inducción,  $t$  la de un tiempo cualquiera, y  $\infty$  la final. Esta última es de una gran importancia, pues tiene una gran influencia en los valores de la función de transformación. Su valor se deduce extrapolando en la curva experimental dos décadas de tiempo a partir de la intersección de las tangentes trazadas a cada isoterma en el punto de inflexión del tramo autoacelerado y el tramo final, tal como se ve en la fig.(1), obteniéndose curvas del mismo tipo que las experimentales como se puede ver a título de ejemplo en la fig. (14).

Para la calorimetría el valor de la función  $(1-\theta)$  de la transformación se ha de obtener a partir de la curva de cristalización o termograma, que son del tipo de la fig.(2), y que proporciona la cantidad de energía absorbida por la muestra a una  $T_c$  dada, frente a la variable tiempo.

En este caso la transformación en cada momento se obtiene por la razón de las áreas bajo la curva de cristalización hasta el

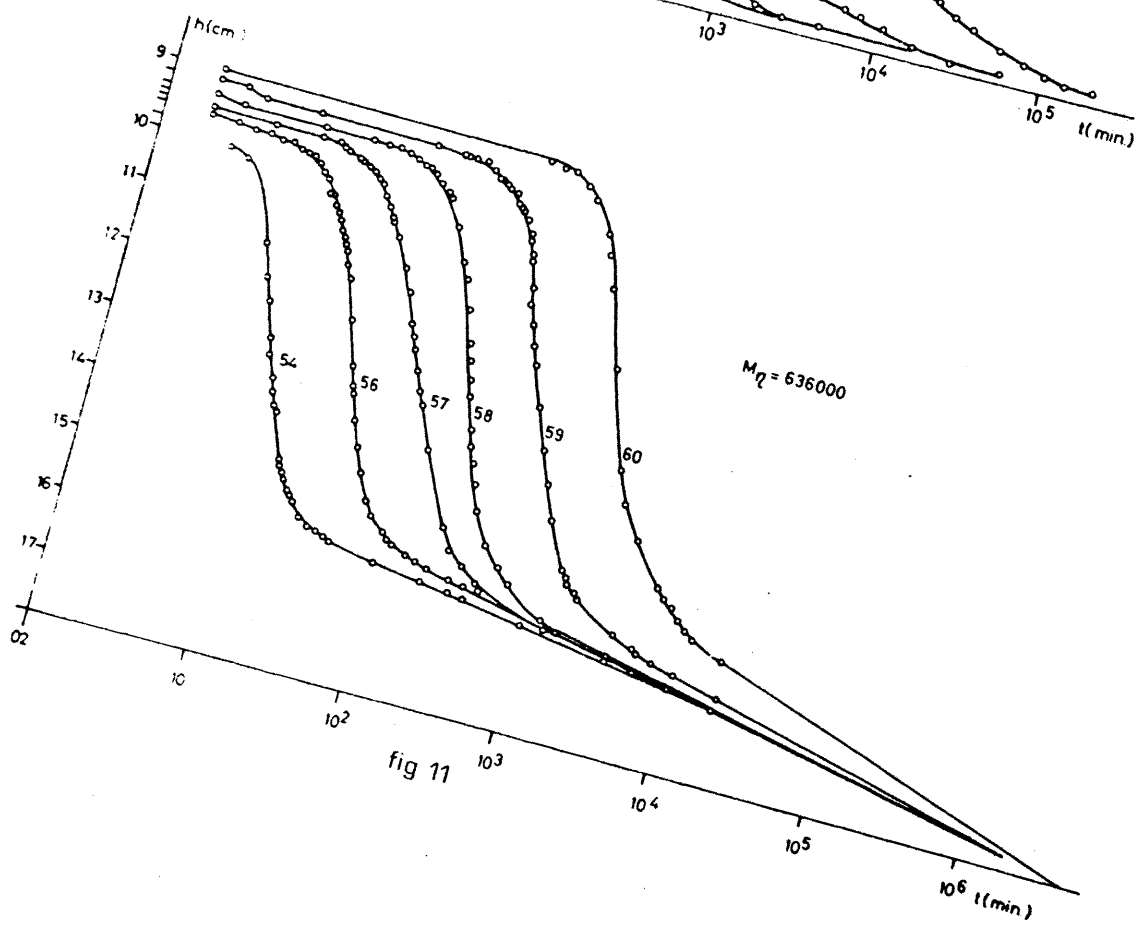
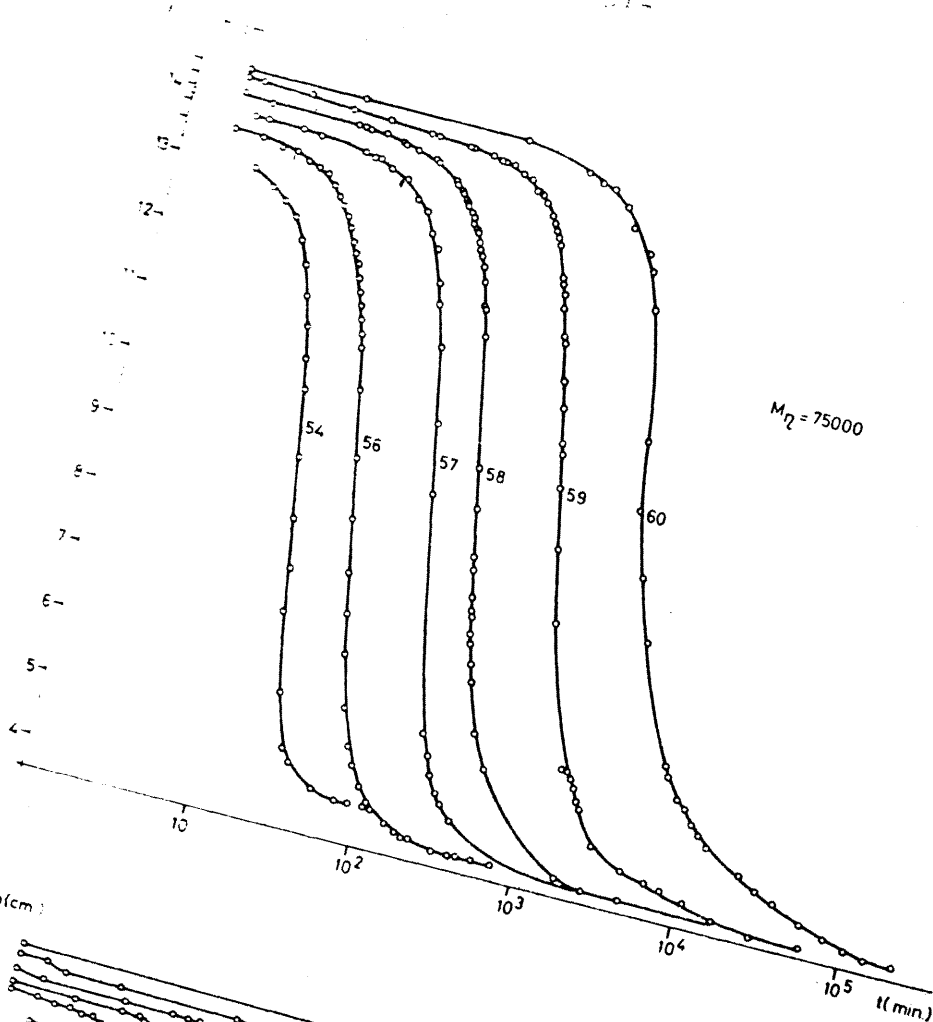
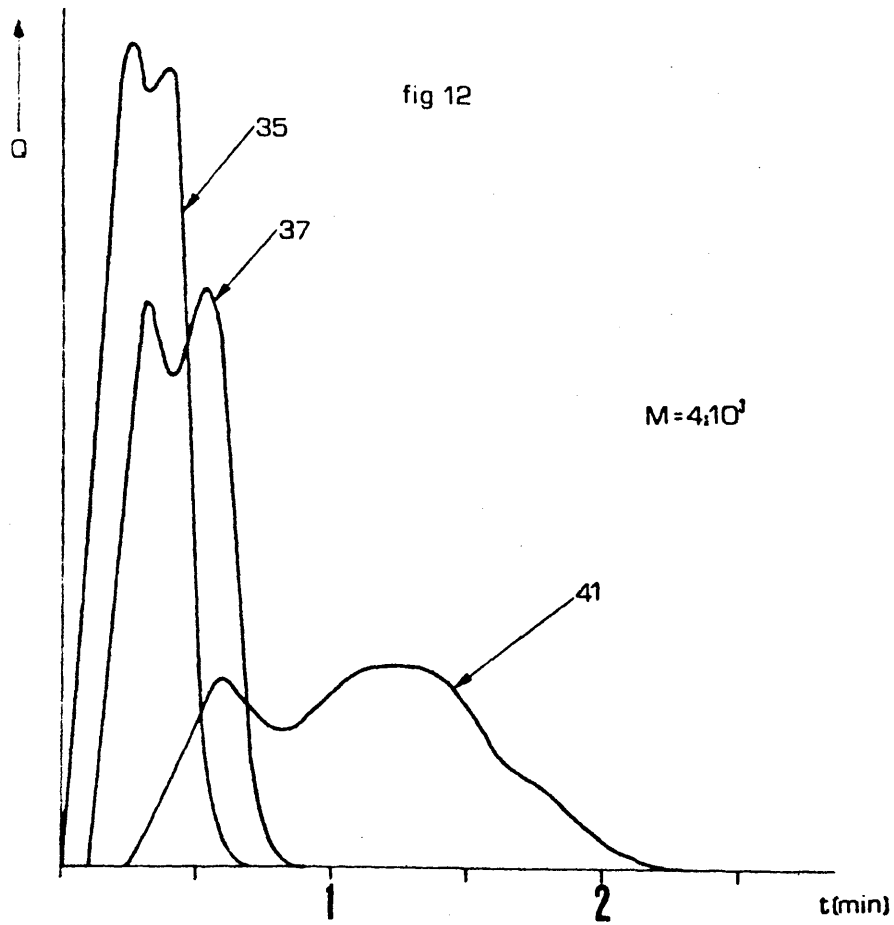
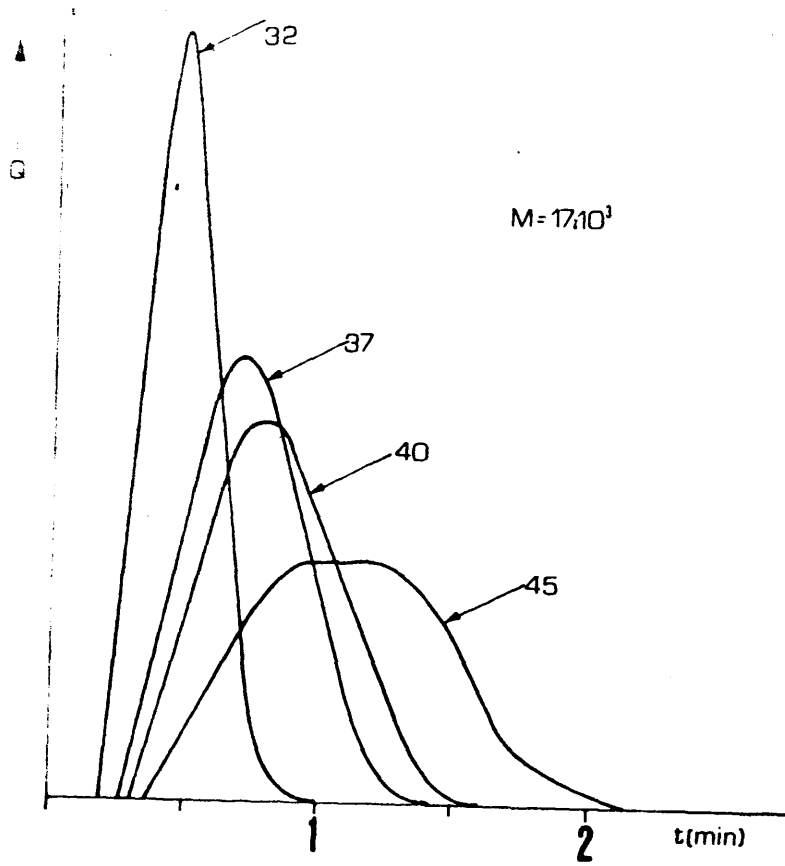


fig 11



tiempo  $t$  entre el área total. Los valores de la variable tiempo son proporcionales a la velocidad de registro del termograma. La integración se ha realizado numéricamente por el método de Simpson (49) por su sencillez, tomando longitudes iguales como abcisa y altura de la curva desde la línea base como ordenadas, con ayuda de un programa FORTRAN IV procesado en el Centro de Cálculo Electrónico del Patronato Juan de la Cierva, habiéndose tomado como tiempo cero la marca en la abcisa del termograma que corresponde a la temperatura de cristalización a que se realiza la isoterma. De esta forma la ecuación I-13 para calorimetría es:

$$\ln(1-\theta) = \ln \frac{A_t}{A_T} = Kt^n$$

donde  $A_t$  es el área de la isoterma hasta el punto de abcisa  $t$  y  $A_T$  es el área total bajo la curva.

Algunas curvas así obtenidas se pueden ver en la fig. (15). Por otro lado, el cálculo de la cristalinidad se hace en dilatometría suponiendo la aditividad de los volúmenes específicos de las dos fases, la cristalina y la amorfa, a partir de los volúmenes específicos del fundido, del polímero totalmente cristalino. Estos valores se tomaron de los indicados por Simon (6) y dados por las ecuaciones siguientes:

$$V_a = 0,8898 + 6,9 \times 10^{-4} (T-25)$$

$$V_c = 0,8100 + 6,1 \times 10^{-4} (T-25)$$

donde  $T$  es la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$ .;  $V_a$  el volumen específico del líquido y  $V_c$  el del cristal en cc/gr.

En la bibliografía se encontraron otros valores (7,8) que están representados en la fig.(5).

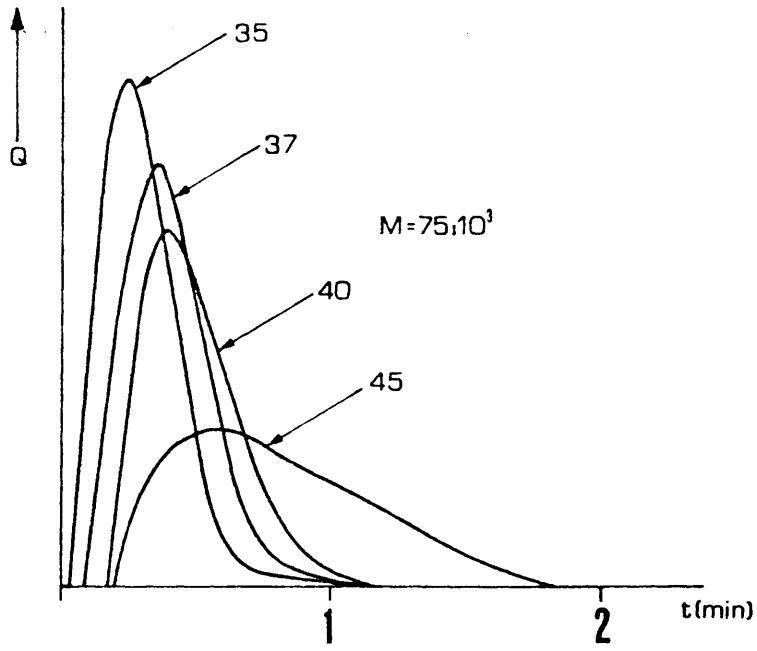
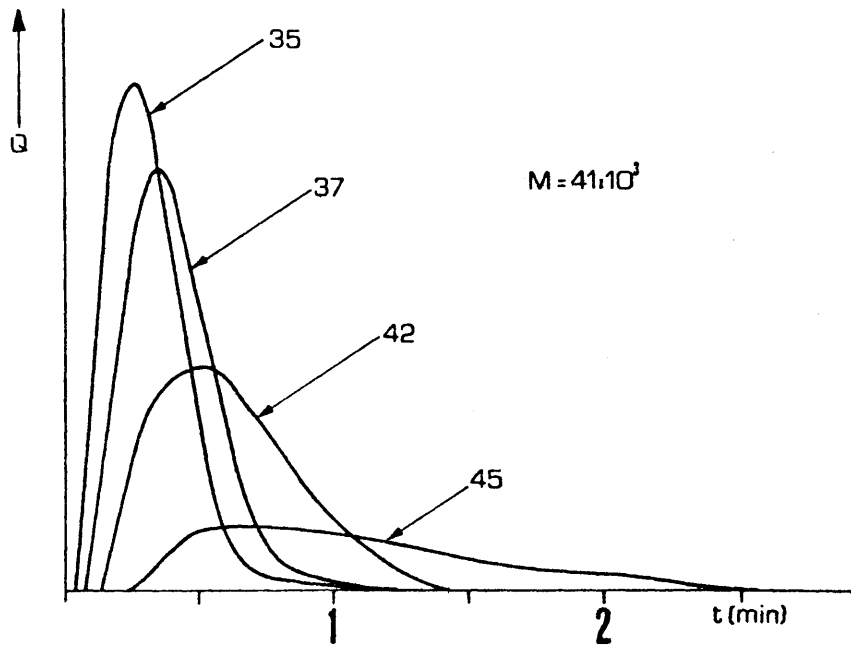
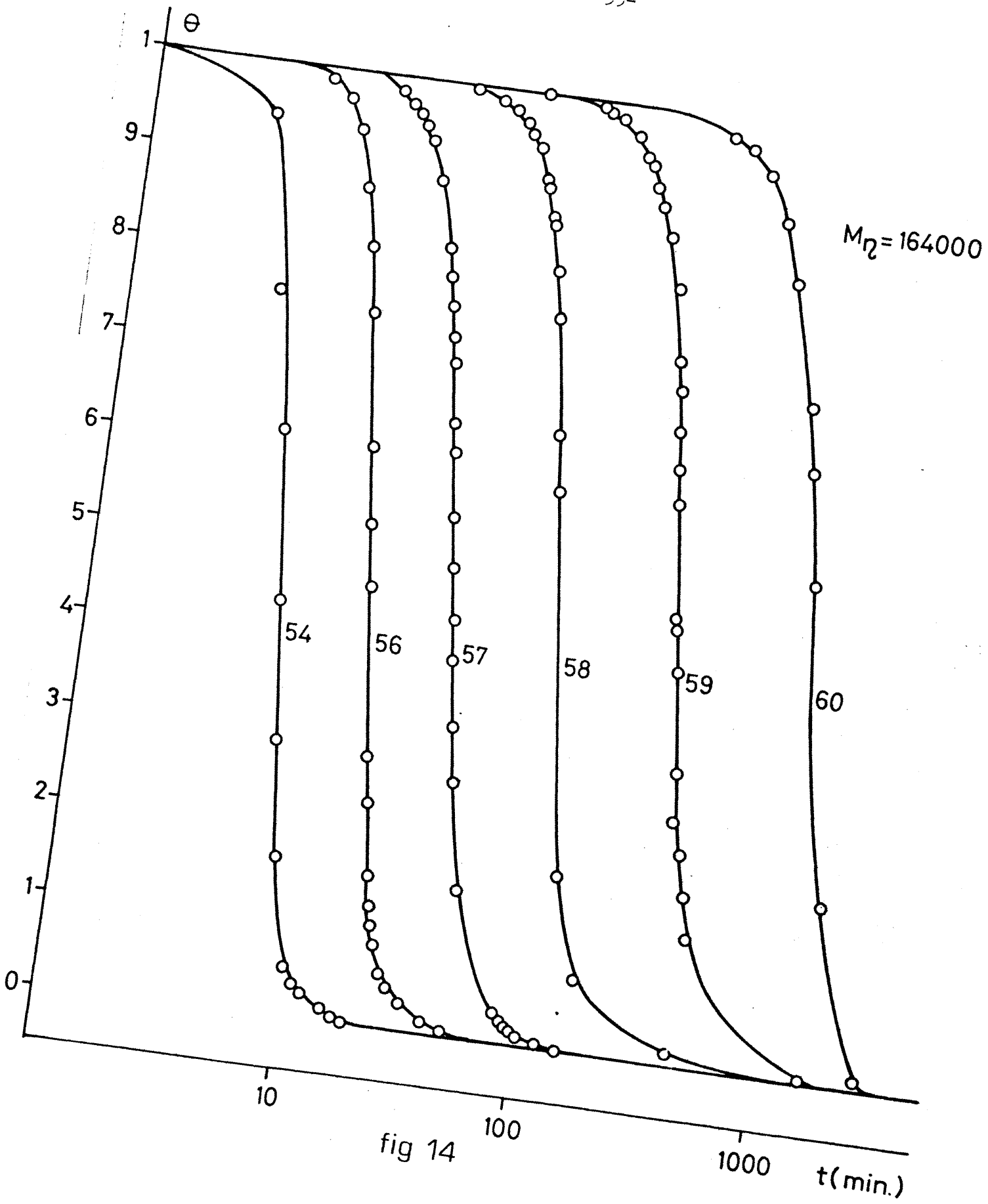


fig 13





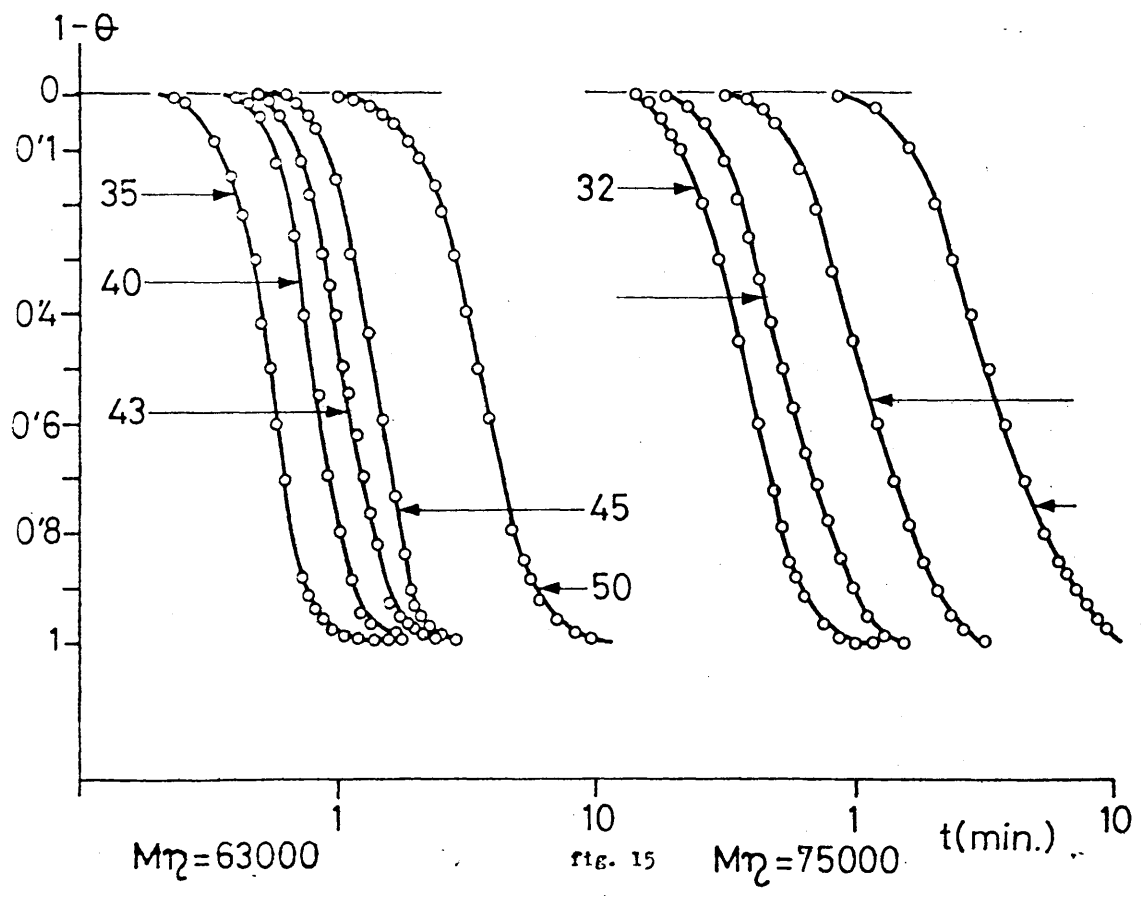
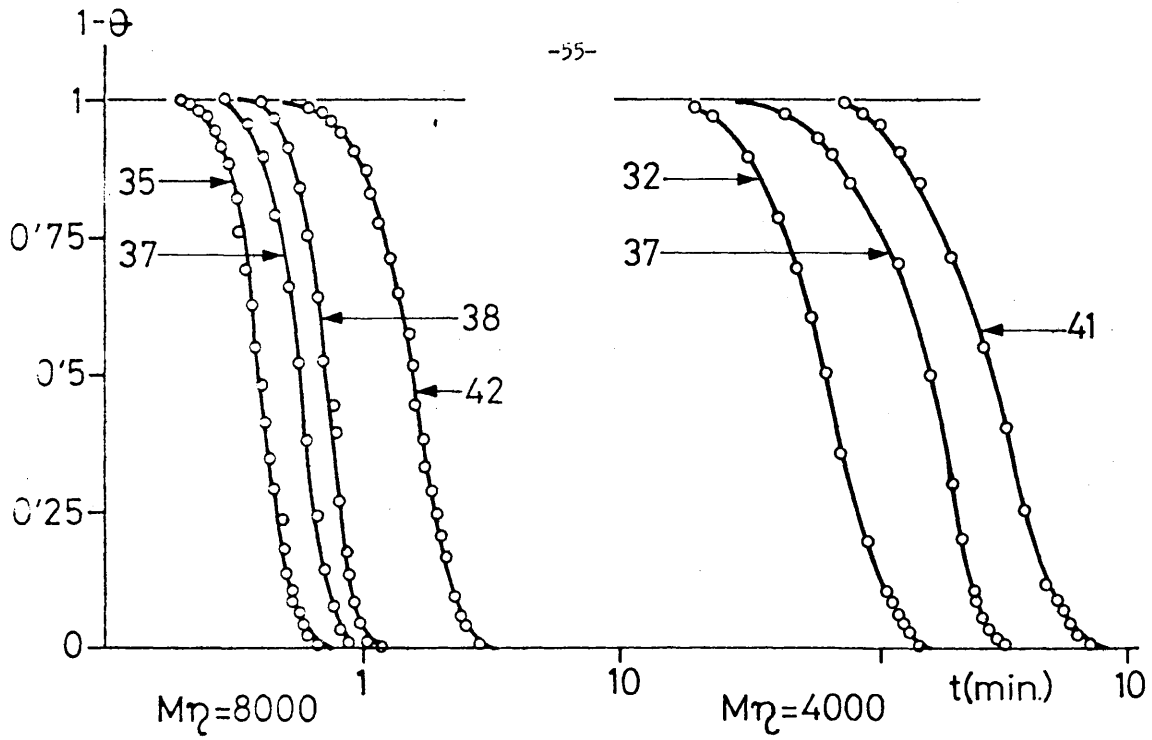


fig. 15

Para el volúmen el polímero fundido y su coeficiente de expansión, los resultados obtenidos son casi idénticos, aunque ligeramente inferiores a los obtenidos por Simon, en tanto que existe una notable discrepancia en el volúmen específico y coeficiente de expansión cúbica para el caso del cristal; estas discrepancias nacen de los diferentes métodos y suposiciones establecidas en su determinación, y fundamentalmente las que se refieren a los criterios elegidos para una muestra 100% cristalina.

El porcentaje de cristalinidad se puede calcular a partir de la expresión

$$(1 - \lambda_t)_T = \left( \frac{V_a - V_t}{V_a - V_c} \right) = \left( \frac{h_0 - h_t}{V_a - V_c} \right) \cdot \frac{\pi R^2}{p}$$

donde  $V_a$  es el volúmen específico del fundido a la temperatura  $T$

$V_c$  es el volúmen específico del cristal a la temperatura  $T$

$V_t$  es el volúmen específico, al tiempo  $t$ , del polímero

$h_0$  altura inicial del menisco a la temperatura  $T$  en cm.

$h_t$  altura al tiempo  $t$  del menisco a la temperatura  $T$  en cm.

$p$  peso del polímero en gr.

$R$  radio del capilar del dilatómetro en cms.

A título de ejemplo puede verse en la fig. 16 una representación de la cristalinidad frente al tiempo para la fracción de peso molecular 17000. En calorimetría, la expresión que proporciona el grado de cristalinidad esta referida al área de la curva de fusión de la sustancia patron usada. El calor de transformación de la muestra a cada temperatura de cristalización se puede calcular con relación al área de la curva de fusión de una sustancia conocida, el  $I_n$  en nuestro caso, registrada en las mismas condiciones, y la cristalinidad por la relación de este calor de fusión con el calor de transformación del polímero totalmente cristalino  $\Delta H_u$ , de forma

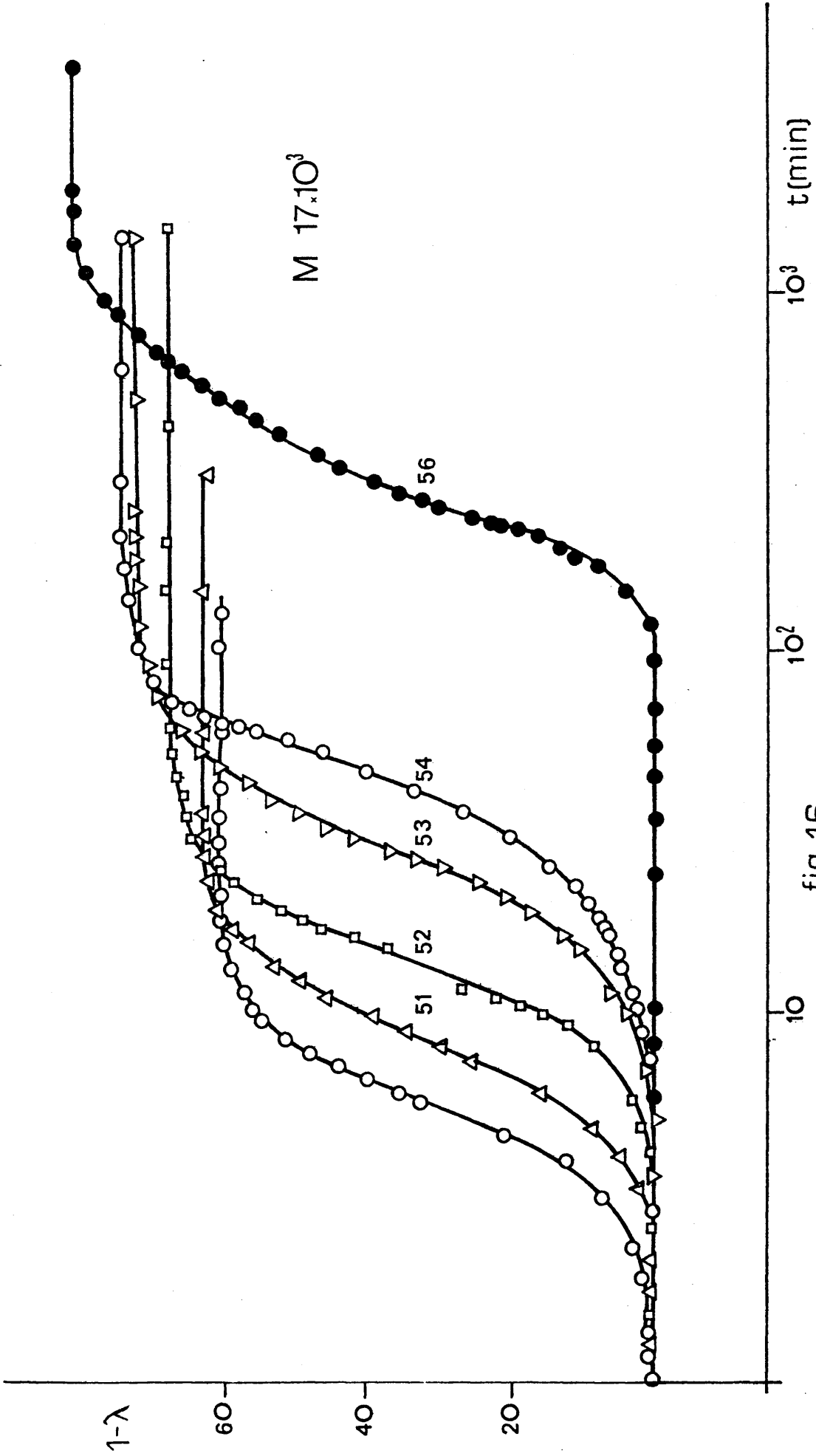


fig 16

que el calor de fusión viene dado por

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H_{In} S_m P_m}{S_{In} P_{In}}$$

y la cristalinidad por

$$1 - \lambda_t = \frac{\Delta H_{m,t}}{\Delta H_u} = \frac{\Delta H_{In} S_{m,t} P_m}{\Delta H_u S_{In} P_{In}}$$

$\Delta H_m$  es la entalpía del cristal formado a  $T_c$

donde  $\Delta H_{In}$  es la entalpía de fusión de In

$\Delta H_u$  es la entalpía de fusión del cristal perfecto

$S_m$  es el área total de fusión (cristalización) de la sustancia

$S_{mt}$  es el área, hasta el tiempo  $t_a$ , de cristalización del polímero

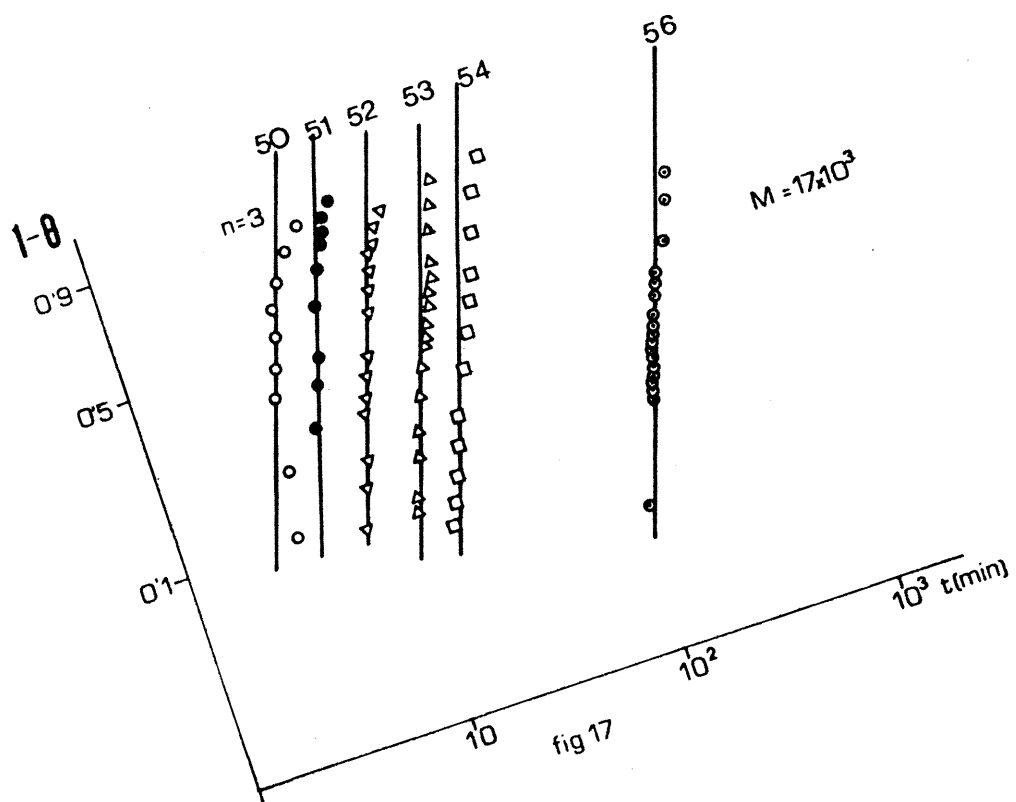
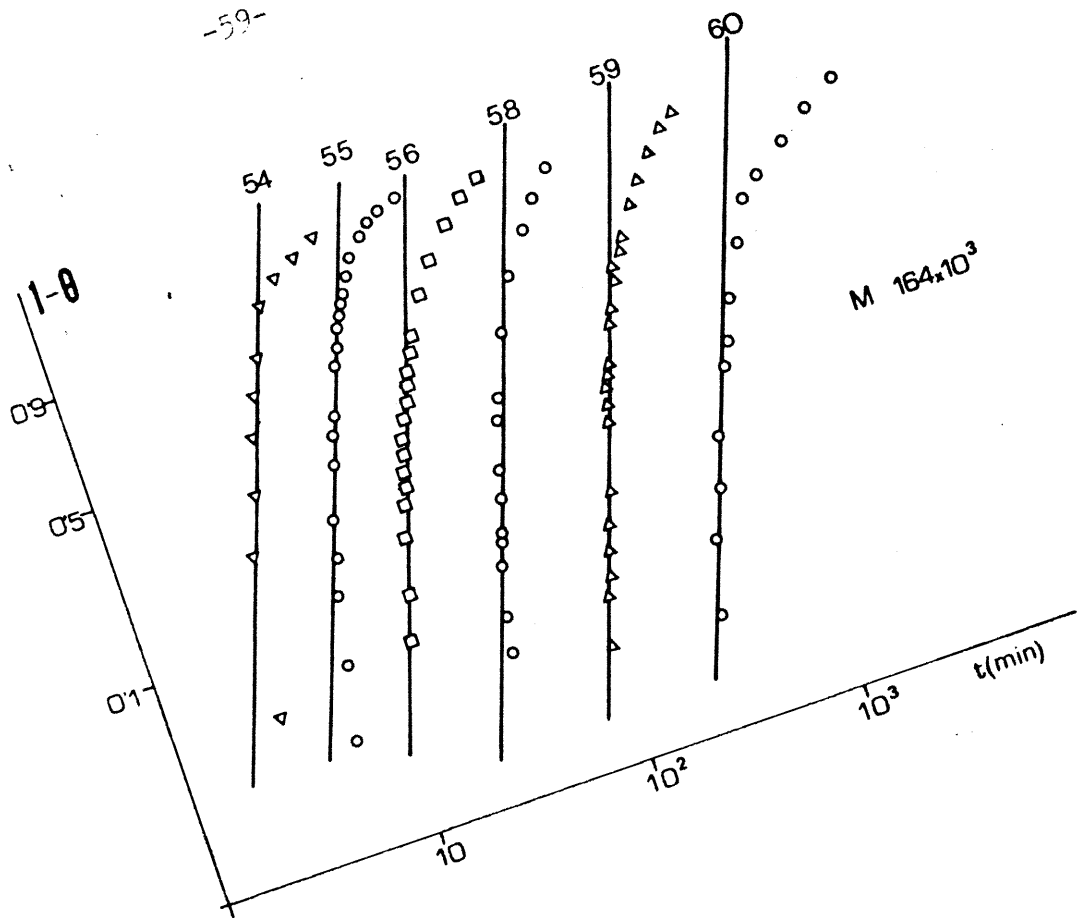
$S_{In}$  es el área de fusión del In.

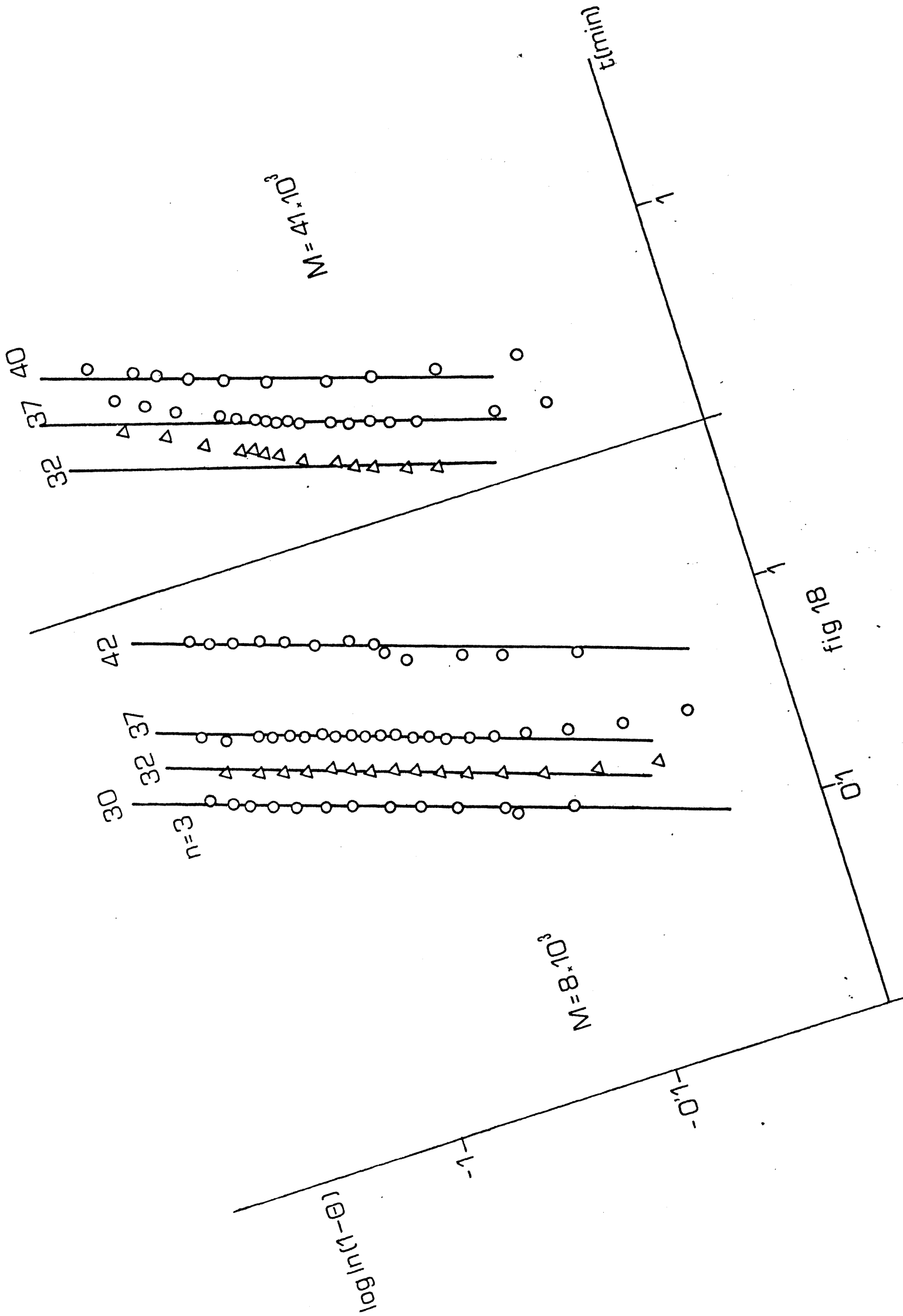
$P_m$  es el peso de la muestra del polímero

$P_{In}$  es el peso de la muestra de In.

Establecidas las variaciones  $1 - \theta$  y  $1 - \lambda_t$  en función del tiempo, según los criterios anteriores, el análisis de las isotermas puede hacerse de acuerdo con las ecuaciones de Avrami y de Göler-Sachs. Refiriéndonos a la primera, y según la ecuación (13). Para determinar el exponente  $\underline{n}$  se pueden representar los valores de la función  $1 - \theta$  frente al tiempo, lo cual proporciona curvas sigmoidales, análogas a las dilatométricas como a título de ejemplo, se puede ver en las figs. (14,15). La comparación con las isotermas teóricas daría el valor de  $\underline{n}$ . También se puede linealizar la expresión tomando logaritmos y el valor de la pendiente de las rectas sería el exponente buscado, figs. (17,18).

Se ha analizado la cinética asimismo de acuerdo con la aproximación de crecimiento libre (3), para lo cual se representa el porcentaje de cristalinidad desarrollado frente al tiempo en





papel doble logarítmico, lo que, como en el caso anterior, proporciona rectas de cuyas pendientes se obtiene  $\underline{n}$ , fig.(19)y(20).

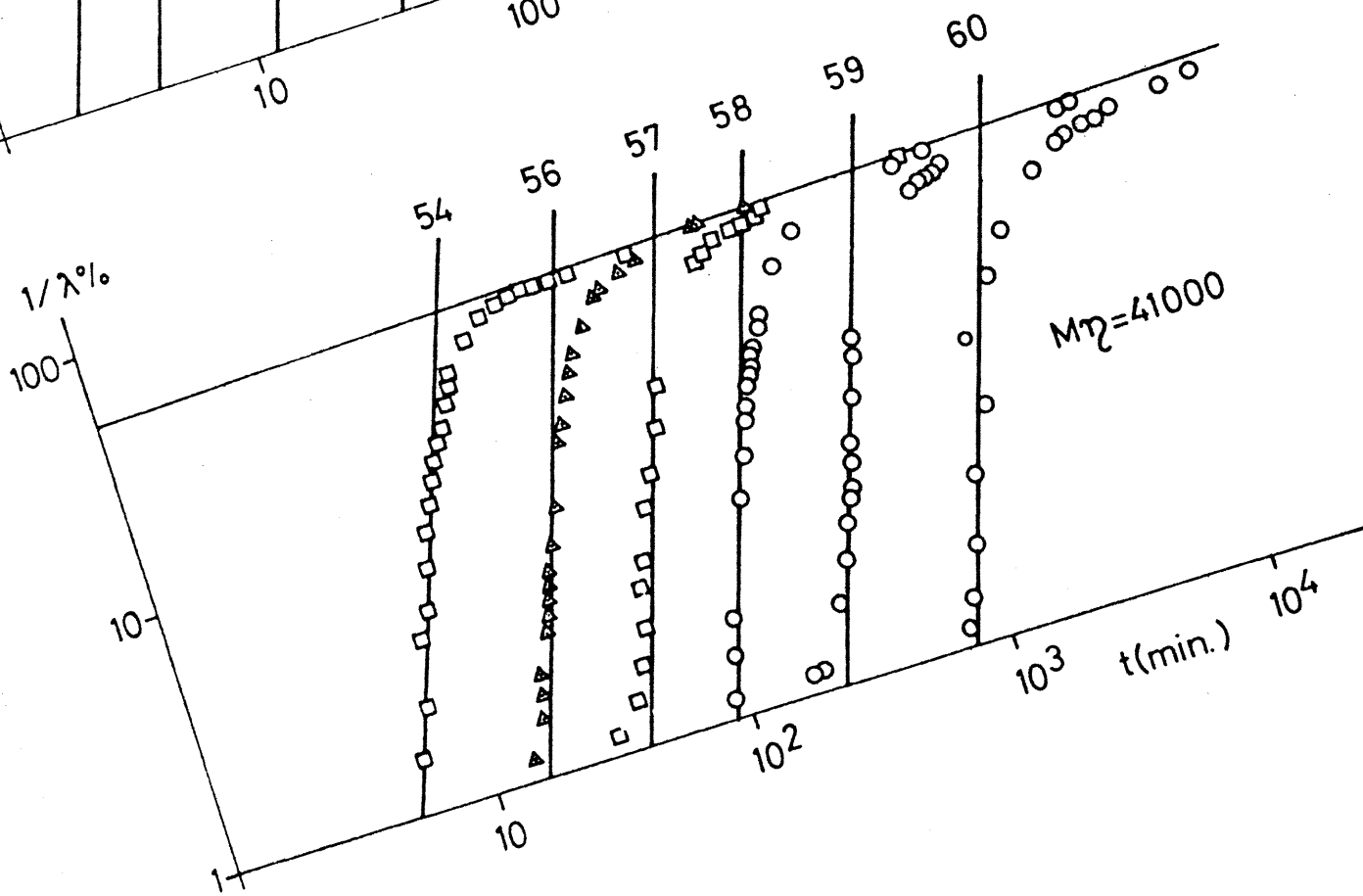
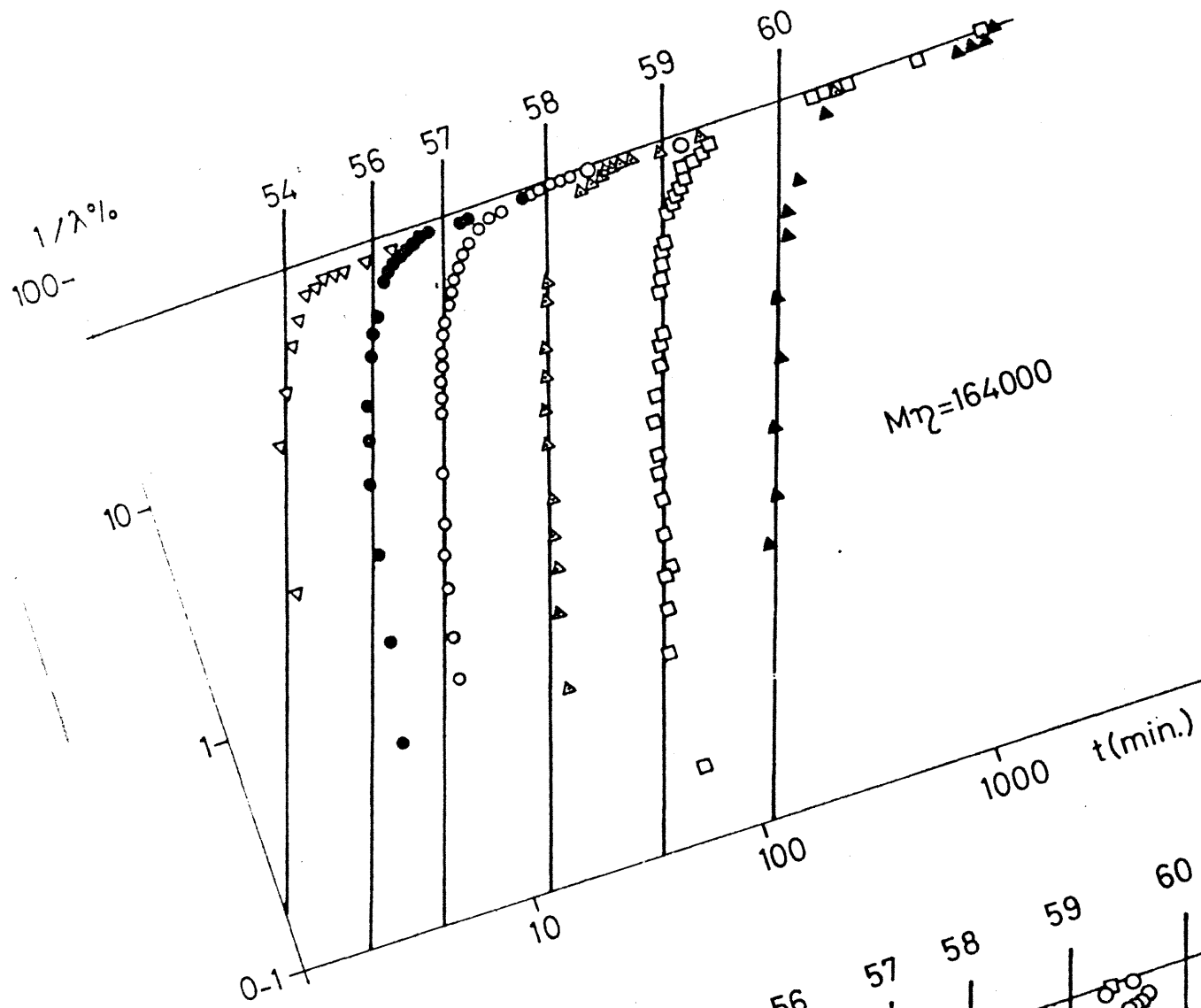
En primer lugar, el análisis de las isothermas obtenidas después de diferentes temperaturas de fusión puede realizarse en función de la velocidad de cristalización o del exponente  $\underline{n}$  de la ecuación de Avrami.

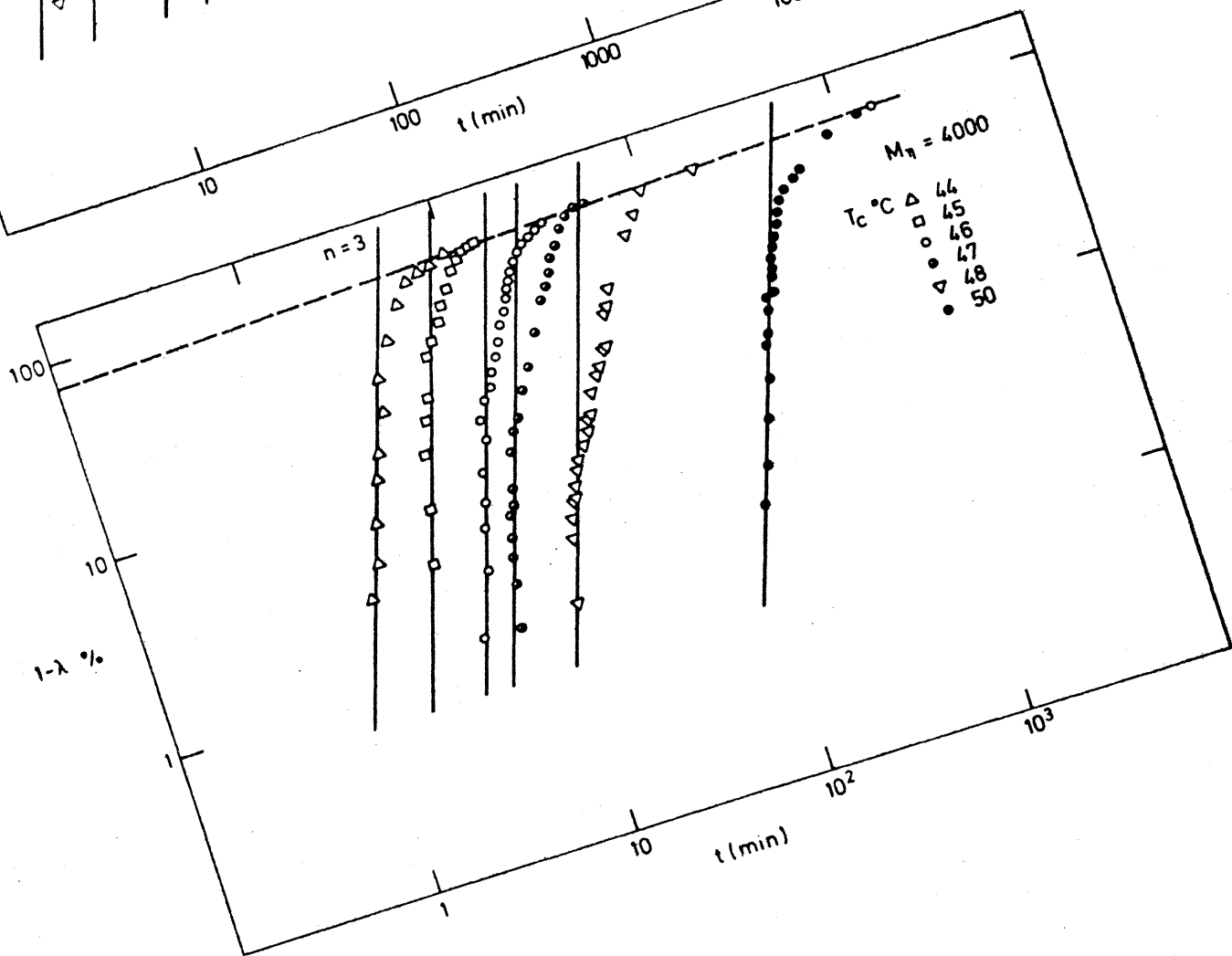
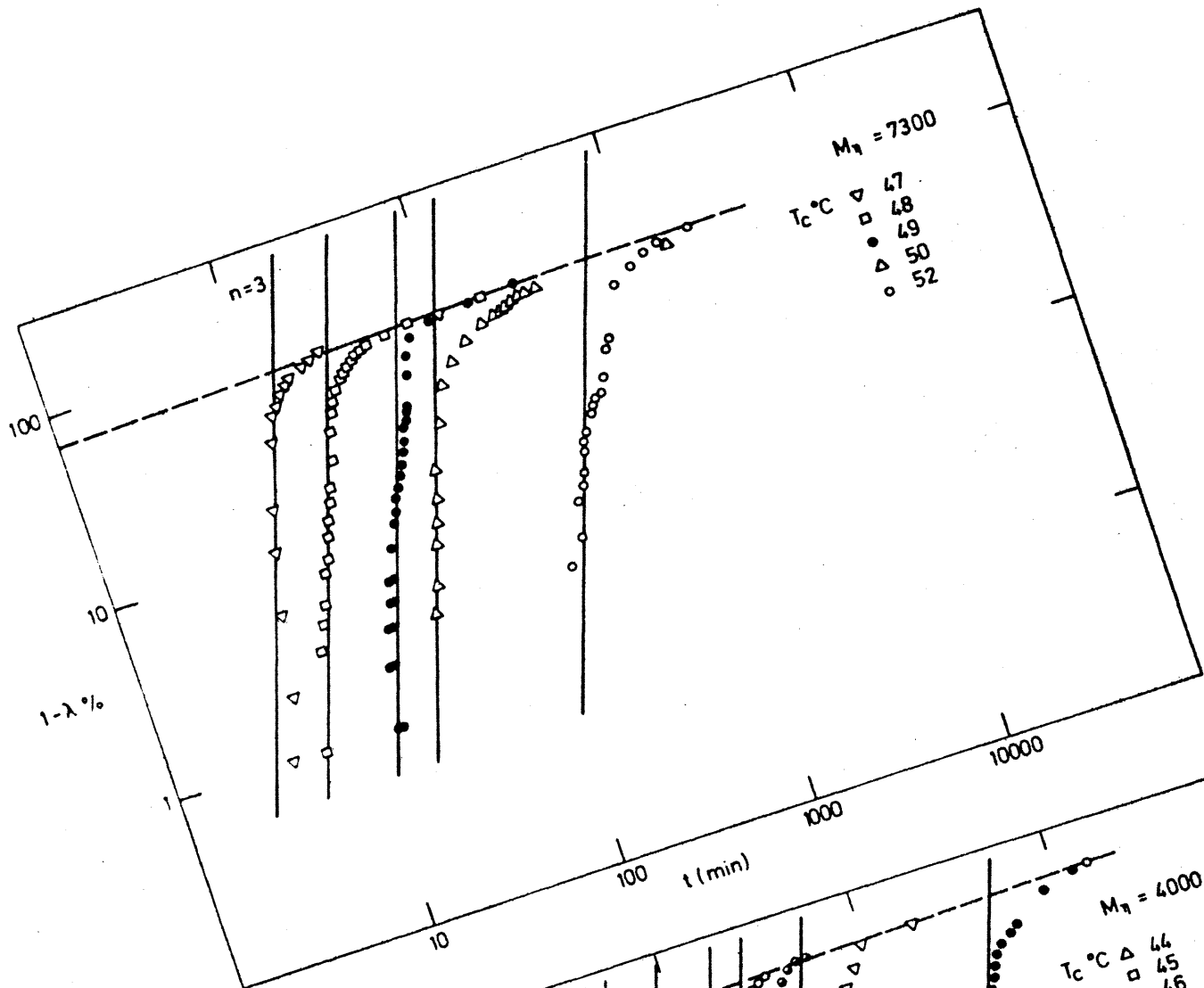
La velocidad de cristalización puede analizarse en función del tiempo necesario para alcanzar un grado determinado de transformación, el 10% por ejemplo. En la fig. (8) se han representado estos tiempos frente a  $T_s$  para algunas de las fracciones investigadas tanto por dilatometría como por calorimetría, confirmándose el hecho experimental comentado anteriormente de la observación directa de las isothermas, es decir, para las tres fracciones de mayor peso molecular no existe dependencia ni de la temperatura  $\underline{T_s}$  ni del tiempo  $\underline{t_s}$  de fusión en la velocidad de cristalización para valores de  $T_s$  90°C, y en muy ligera para temperaturas entre 70 y 90°C.

Con respecto a la segunda, analizadas las isothermas de acuerdo con la ecuación de Góler-Sachs, se observa que solo se ve afectado el parámetro  $\underline{k}$  mientras que el valor del exponente  $\underline{n}$  no varía lo que indica que el mecanismo envuelto en la transformación no depende de la temperatura  $T_s$ , como se observa en las figs. (9)(10).

También es de hacer notar que las isothermas para cada  $\underline{T_s}$  son estrictamente reproducibles en cada caso y que el grado de cristalinidad alcanzado depende sólo de la temperatura de cristalización y no de la de fusión previa como se puede ver en las mismas figs.(9, 10).

En segundo lugar, el estudio sistemático de las fracciones de poli(óxido de etileno) puede realizarse en el intervalo entre





30 hasta 60°C. La técnica dilatométrica tiene su continuación a subenfriamientos mayores con la calorimetría diferencial. Es de hacer notar que subenfriamientos demasiado pequeños exigen enormes tiempo de experimentación, de forma que las isothermas realizadas a 60°C exigen alrededor de 30 días para completarse. Para el peso molecular me nor la temperatura más alta que puede estudiarse practicamente es de 40°C, mientras que esta misma temperatura es demasiado baja para poder seguirse dilatométricamente en los pesos moleculares mayores. Todas las isothermas fueron obtenidas después de 30 minutos de fusión a 100°C., y mediante la técnica descrita se obtuvieron representaciones de alturas frente al tiempo.

Las curvas calorimétricas son diferenciales, como se ha explicado anteriormente, y se pueden ver algunos ejemplos típicos de las mismas en las figs. (12)(13). Para la fracción de peso molecular 4000 las isothermas presentan dos "picos" de cristalización, para las distintas temperaturas de cristalización mientras que existe un pico único para los demás pesos moleculares. El comportamiento anómalo de la fracción de mas bajo peso molecular es consecuencia de heterogeneidad de la fracción.

Cualquiera que sea el tratamiento teórico que se utiliza, el de Avrami o el de Göler-Sachs, (figs.17,18,19 y 20), el exponente n corresponde a tres en todo el intervalo de subenfriamientos utilizado, lo que corresponde a una nucleación homogénea con crecimiento bidimensional.

Sin embargo, el cumplimiento de las ecuaciones teóricas sólo ocurre, dependiendo del peso molecular, hasta un grado de transformación o de cristalinidad determinado y comprendido entre el 20 y el 40% de la misma. Cuando la transformación aumenta y, dependiendo del peso molecular, las desviaciones son tanto mas

pronunciadas cuanto mayor es el peso molecular y ocurren a niveles más bajos de cristalinidad o del grado de transformación fig.(21).

Otra observación importante es que, las isotermas tienden, para un peso molecular determinado, a un valor límite común dando lugar a una recta de pendiente muy pequeña, sugiriendo que el valor de equilibrio a tiempos muy grandes es independiente de la temperatura de cristalización.

El hecho de que estos resultados sean análogos, utilizando la aproximación de Avrami o la de Göler-Sachs, indica que la introducción del factor de impedimento en la primera no contribuye a una mejor correlación entre la teoría y los resultados experimentales.

Finalmente hemos de hacer una última consideración sobre el exponente  $\underline{n}$  de ambas ecuaciones. Resultados anteriores con POE no fraccionado o con fracciones del mismo han dado lugar a valores de  $\underline{n}$  iguales a 2 o a valores fraccionarios, que han sido explicados como resultados de nucleaciones sobre las paredes del dilatómetro (9) o por superposición de procesos (13).

Sin embargo, el valor obtenido en el presente trabajo, demuestran que, independientemente de la temperatura y del peso molecular, la cristalización de este polímero ocurre con un valor entero de tres, consecuencia de un único mecanismo con nucleación homogénea y crecimiento bidimensional.

#### I.4.3. Influencia del peso molecular.-

La influencia del peso molecular en la forma de las isotermas, comentado anteriormente, puede ilustrarse en la fig.(21) donde se han superpuesto, por desplazamiento en la escala de tiem-

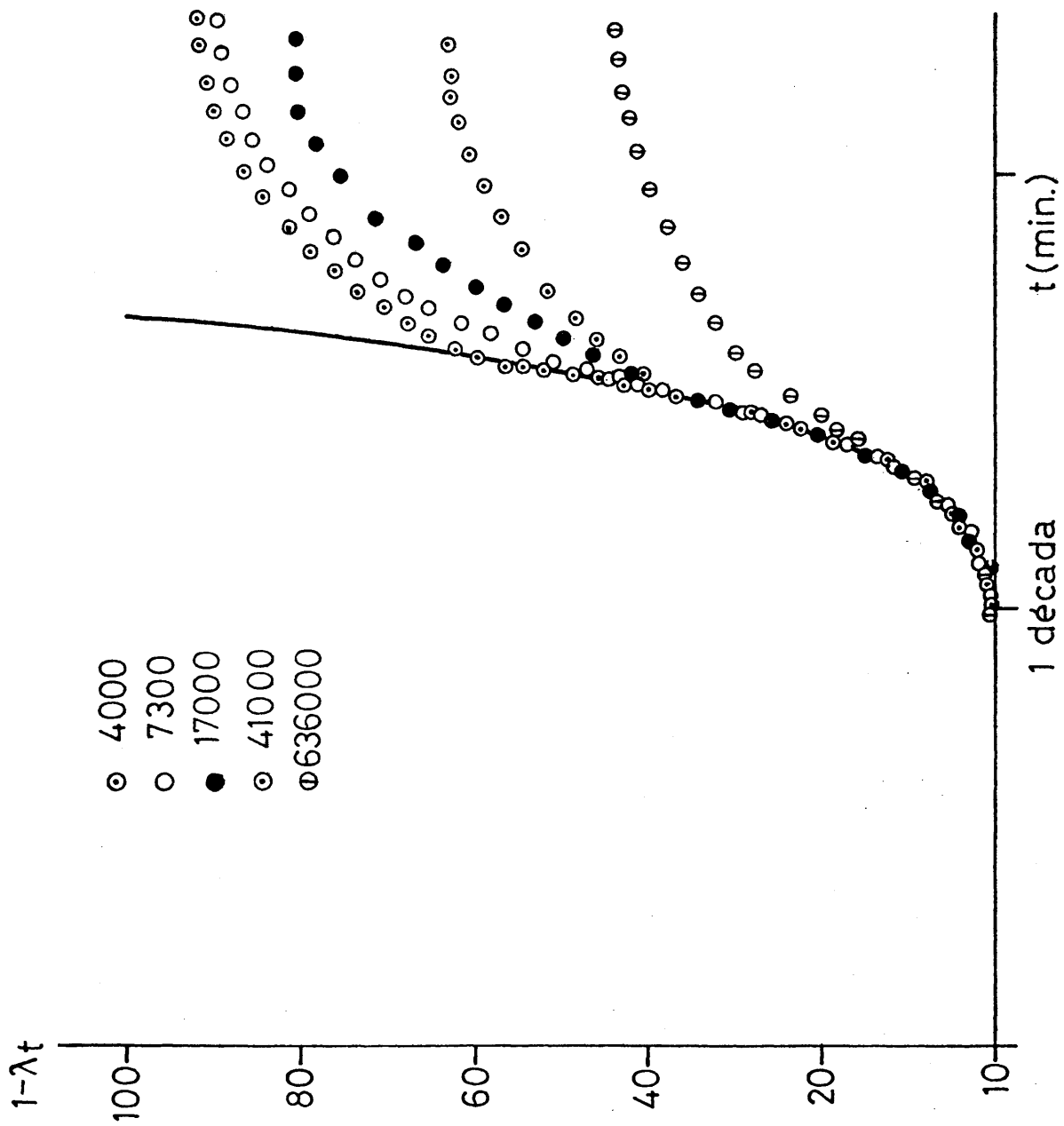


fig. 21

pos, isotermas obtenidas a una misma temperatura.

Aunque la superposición es clara en la primera etapa del proceso, el nivel último de cristalización alcanzado es tanto menor cuanto mayor es el peso molecular.

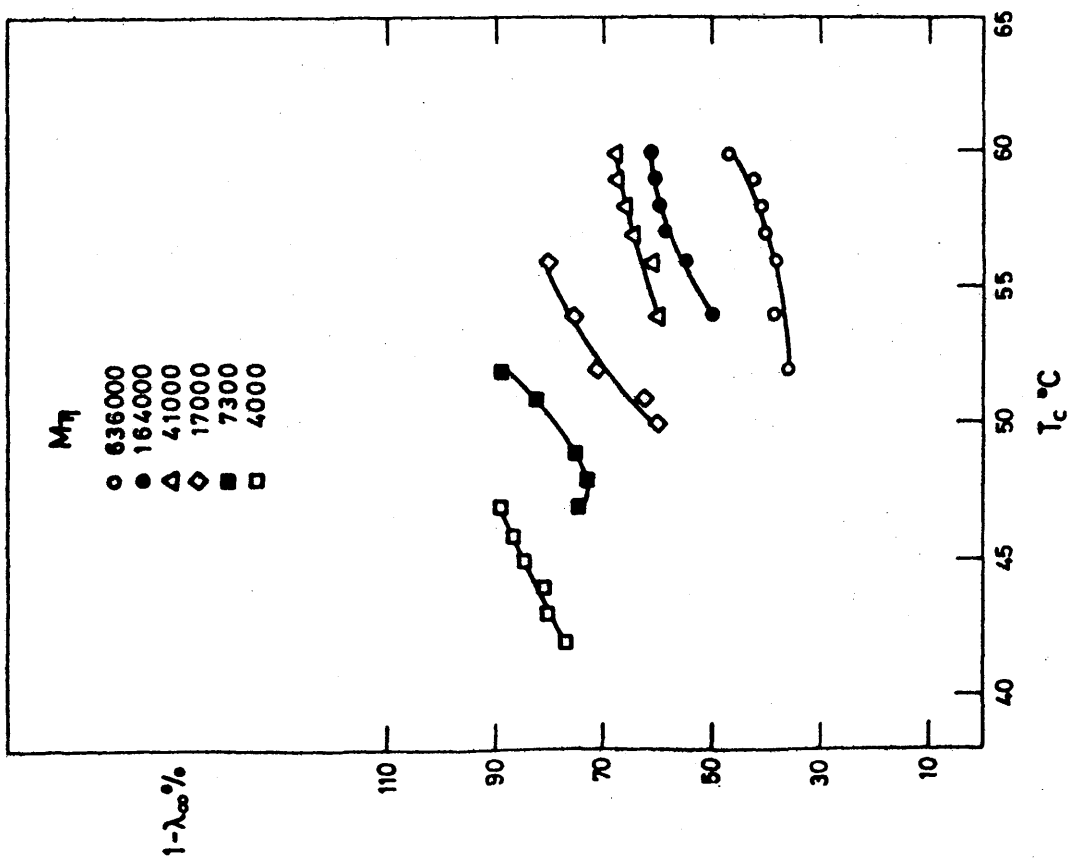
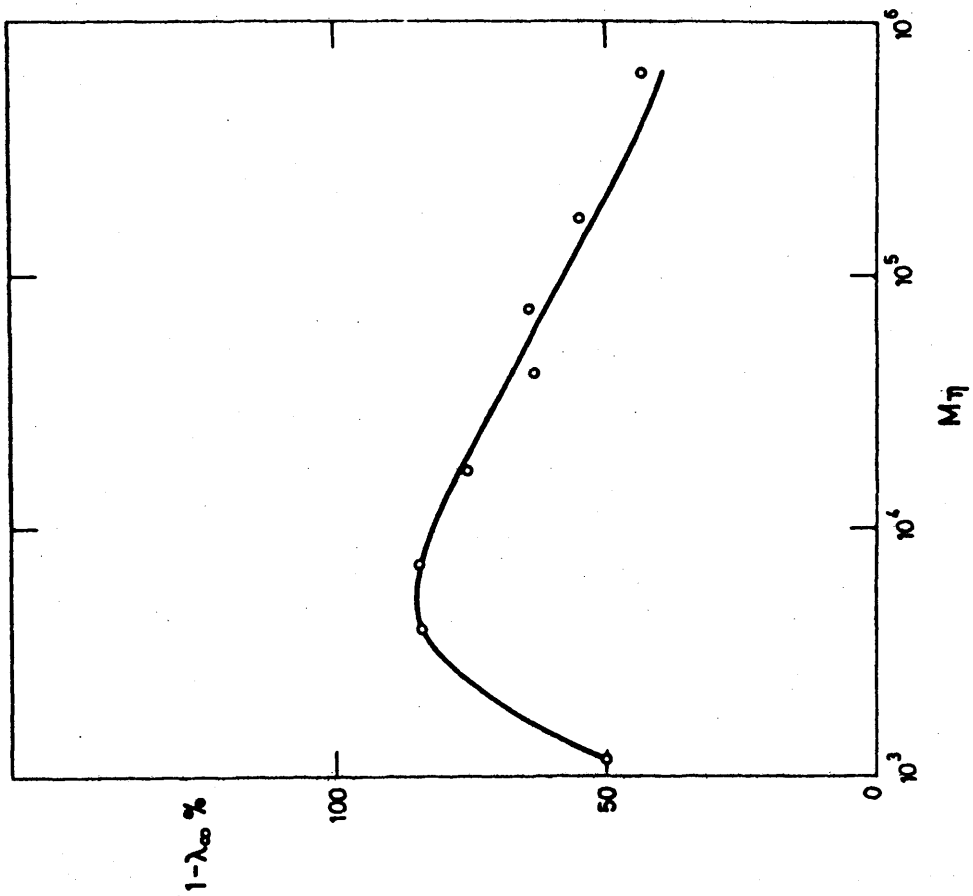
Para las fracciones de menor peso molecular, la cristalinidad corresponde a valores de 90% en tanto que para la fracción de peso molecular 630.000 esta es de 40% como se puede ver en la tabla III.

Si se representa, para independizarnos de la temperatura de cristalización, el valor límite de cristalinidad obtenido en función del peso molecular (fig.22 y tabla II), la dependencia es similar. Esto representa que los factores que limitan la aplicabilidad de la ecuación de Avrami son los mismos que controlan el grado de cristalinidad final alcanzado.

Por otro lado, la influencia del peso molecular sobre la velocidad de cristalización es también muy pronunciada. Si se representa en una doble escala logarítmica el tiempo en que se alcanza el 10% de la transformación  $t_{0,1}$  frente al peso molecular, esta dependencia es claramente manifiesta (fig. 23).

En la región de pesos moleculares bajos, los tiempos de cristalización disminuyen varias décadas cuando aumenta el peso molecular, observandose dicha tendencia a todas las temperaturas de cristalización.

Existe una región de peso molecular en el que se alcanza un máximo en la velocidad de cristalización. El peso molecular en el que ocurre el máximo depende de la temperatura de cristalización, siendo tanto más bajo cuanto menor es dicha temperatura. A valores del peso molecular por encima del máximo, la velocidad disminuye,



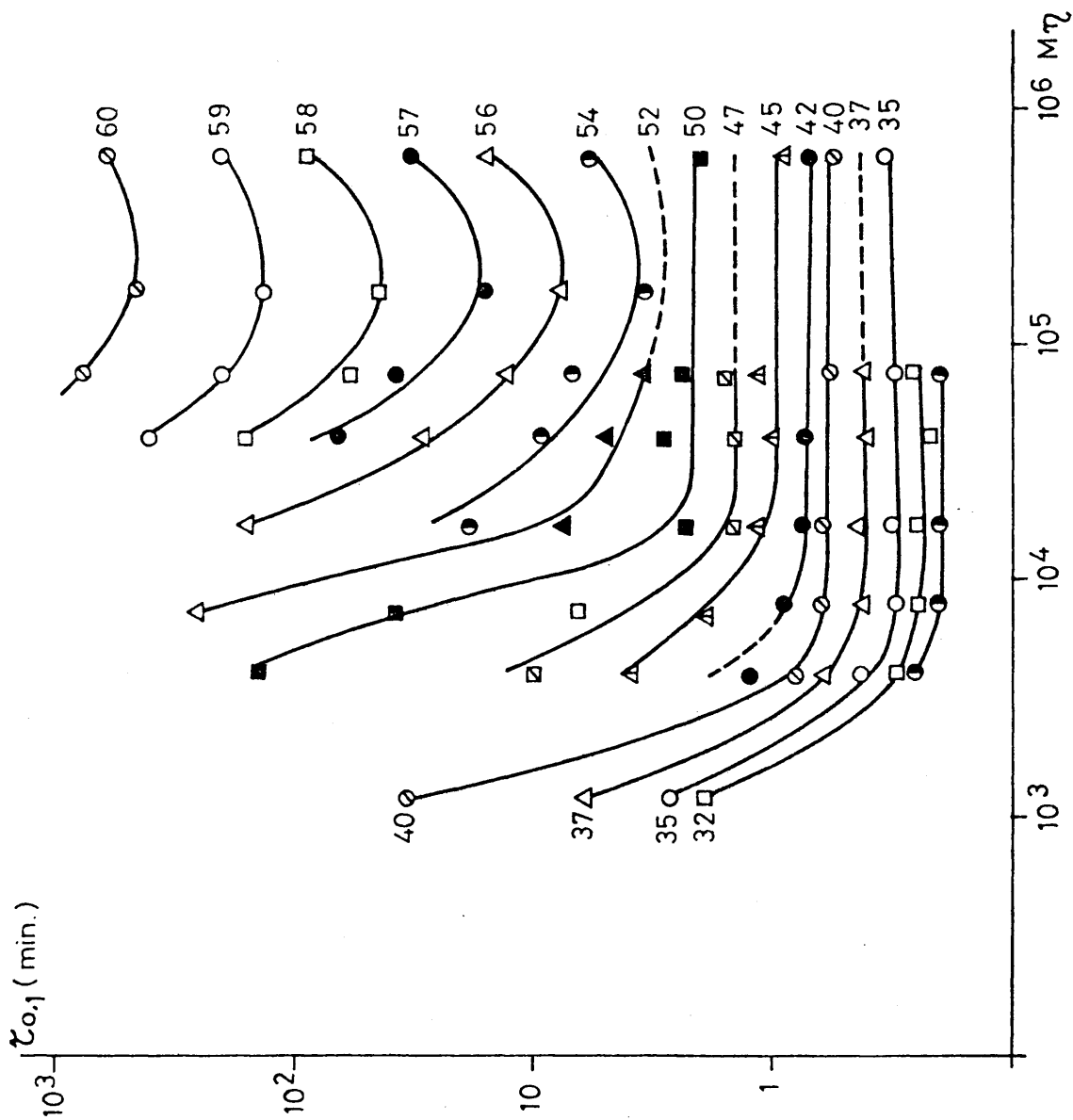


fig. 23

siendo esta disminución fuertemente dependiente de la temperatura de cristalización. Cuanto mayor es esta, mayor es la disminución de velocidad con respecto al peso molecular.

Este comportamiento no es peculiar del poli(óxido de etileno). Resultados similares han sido descritos en polietileno por Ergoz, Fatou y Mandelkern, (44) y Fatou y Barrales (41) y para polisilaxanos por Magill (50).

La existencia del máximo en la velocidad y su relación con el peso molecular y el subenfriamiento es consecuencia de factores energéticos. En la zona de pesos moleculares bajos, la disminución de velocidad viene provocada por la mayor energía libre de nucleación en esta región. A medida que  $M_n$  aumenta, dicha energía, a una temperatura dada es independiente del peso molecular. Sin embargo, a bajos subenfriamientos, la energía de transporte controla la velocidad del proceso. Cuando el subenfriamiento es mayor, estas dependencias son menos importantes y las diferencias menores con disminución de la profundidad del mínimo.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. Mandelkern, "Crystallization of polymers". McGraw Hill Book, New York 1964.
- 2.- M. Avrami; J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
- 3.- V. Göler, F. Sachs, G.Sachs; Z. Phys. 77, 281 (1932).
- 4.- T.Tadokoro et al.; Makromol. Chem. 73, 109 (1964).
- 5.- F.P.Price; J.Amer. Chem. Soc. 74, 311 (1952).
- 6.- J. Simon; J. Appl. Phys. 35, 82 (1964).
- 7.- A. Skoulios, J.P. Arlie, P.A.Spegt; Makromol. Chem. 99, 160 (1966).
- 8.- A Skoulios, J.P. Arlie, P.A. Spegt; Makromol. Chem. 104, 212 (1967).
- 9.- W.J. Barnes et al.; J. Phys. Chem. 65, 1742 (1961).
- 10.- W. Banks et al.; Makromol. Chem. 59, 233 (1963).
- 11.- A Sharples; Polymer 3, 250 (1962).
- 12.- W. Banks et al.; Makromol. Chem. 67, 42 (1963).
- 13.- G. Vidotto, D. Lévy, A.J. Kovacs; Kolloid Z. 2, 289 (1969).
- 14.- W. Banks et al.; Polymer 4, 61 (1963).
- 15.- R. Buchdahl et al.; J. Polymer Sci. 36, 215 (1959).
- 16.- M. Inoue; J. Polymer Sci. 55, 753 (1961).
- 17.- F.P. Price; J. Polymer Sci. A3, 3079 (1965).
- 18.- I.H. Hillier; J. Polymer Sci. A3, 3069 (1965).
- 19.- F.P. Price; J. Polymer Sci. A3, 3079 (1965).
- 20.- I. H. Hillier; J. Polymer Sci. A3, 3069 (1965).
- 21.- L. Mandelkern; J. Applied Phys. 26, 443 (1955).
- 22.- P.A. Spegt et al.; Makromol. Chem. 107, 29 (1967).
- 23.- W. Braun, K. H. Hellwege, W. Knappe; Kolloid Z. 215, 10 (1967).

- 24.- J.N. Hay, M. Sabir, R.L. T. Stephen; Polymer 10, 187 (1969).
- 25.- A. Booth, J.N.Hay; Polymer 12, 365 (1971).
- 26.- D.R. Beech, C.Booth; J. Polymer Sci. B, 8, 731 (1970).
- 27.- D.R. Beech, C.J. Booth, D.V. Dodgson; J. Polymer Sci. A2, 10, 1555 (1972).
- 28.- D.R. Beech et al.; Polymer 13, 246 (1972).
- 29.- C.J. Booth et al.; Eur. Polymer J. 8, 799 (1972).
- 30.- Y. Godovsky et al.; J. Polymer Sci. Part C, (USSR) 38, 1 (1972).
- 31.-G.M. Guzmán; "Aportación al estudio de los pesos moleculares", P. Juan de la Cierva 1965.
- 32.- C. Booth, F.C. Price; Polymer (London) 7, 85 (1965).
- 33.- M.Alonso, J.G. Fatou, E.Riande; Rev. Plásticos Modernos 186, 1834 (1971).
- 34.- L.C. Case; Makromol Chem. 41, 61 (1960).
- 35.- G.Allen, C. Booth, S.J. Hurst et al.; Polymer 8, 391 (1957).
- 36.- J.M. Barrales-Rienda; Rev. Plásticos Modernos 158, 1 (1969).
- 37.- N. Gómez Sáinz de Aja; Tesina, Universidad de Madrid, 1972.
- 38.- N. Bekkedahl; J. of Research N.B.S. 42, 67 (1949).
- 39.- W.M. Wendland; "Thermal methods of analysis", Interscience Publisher 1966.J.R. Knox, R.S. Porter, J.F. Johnson; Analytical Calorimetry, Plenum Press, 45 (1968).; J.R. Knox, Instrum. News (Perkin Elmer)17; 7 (1967).
- 40.- B. Kee; "Newer methods of polymer characterization". Interscience 1964.
- 41.- J.G. Fatou, J.M. Barrales-Rienda; J. Polymer Sci. A2, 6, 1141 (1968); ídem 7, 1755 (1969).
- 42.- J.M. Barrales-Rienda, J.G. Fatou; Polymer 7, 13 (1971).
- 43.- M. Withels; Ann. Mineralogist 36, 760 (1951).
- 44.- L. Ergoz, J.G. Fatou, L. Mandelkern; Macromolecules
- 45.- F.D. Hartley, et. al.; Philos. Trans. R.Soc. London 43, 243 (1954).

- 46.- L. Mandelkern et al.; J. Polym. Sci. A2, 6, 165 Roy. (1968)
- 47.- H. Kim, L. Mandelkern; J. Polym. Sci. B 8, 731 (1970)
- 48.- M. Gopalan, L. Mandelkern; J. Phys. Chem. 71, 3833 (1967)
- 49.- M. Milne, "Numerical Calculus". Princeton 1952
- 50.- J. H. Magill; J. Polym. Sci. B, 6, 853 (1968).

FUSION DE POLIMEROS.-

## II.1. FUSION DE POLIMEROS

Es bien sabido que el efecto de la temperatura sobre los materiales poliméricos es relativamente complejo y de una importancia fundamental, tanto en el procesado y tecnología de estos materiales, como en las propiedades físicas de los mismos.

Cuando un material polimérico se calienta, su comportamiento depende sustancialmente de las características generales del mismo. Los polímeros cristalinos o parcialmente cristalinos, presentan una temperatura a la cual desaparecen por fusión las entidades ordenadas o cristalinas, ocurriendo un cambio de fase desde la estructura cristalina al estado fundido amorfo. Como discutiremos después, este cambio corresponde a una típica transición de fase de primer orden. Cuando el polímero es amorfo, no existe esta temperatura de fusión. Sin embargo, existe para estos materiales una temperatura a la que aparecen cambios esenciales en la textura física del mismo que, de un material vítreo y relativamente denso, se transforma en un material flexible, blando y de naturaleza gomosa. Este tipo de transición, llamada transición vítrea o transición de segundo orden, corresponde a la temperatura a la cual existe la posibilidad de que los grupos atómicos de las cadenas puedan sufrir movimientos conjuntos localizados. Este tipo de transición se presenta también en los polímeros cristalinos, asociada con la fase amorfa presente en los mismos y, naturalmente, es tanto más débil cuanto mayor es el grado de cristalinidad del polímero.

En ambos tipos de transición, de primer orden, asociadas con polímeros cristalinos, y de segundo orden presentes en polímeros amorfos y cristalinos, se presentan físicamente discontinuidades muy acusadas en los coeficientes de expansión, calores especí-

ficos, propiedades dieléctricas y propiedades mecánicas de estos materiales, lo que ha permitido su detección haciendo uso de técnicas experimentales directamente relacionadas con estos factores.

En la transformación de un polímero desde el estado cristalino y el estado líquido aparecen, como hemos indicado, cambios muy importantes en sus propiedades físicas y mecánicas, así como en su estructura interna.

Estas diferencias macro y microscópicas entre los dos estados son idénticas a las que se observan durante la fusión de sustancias normales y que corresponden, como es sabido, a transiciones de fase de primer orden, regidas por las leyes de equilibrio de fases.

Es evidente, sin embargo, que la organización molecular en el estado cristalino de polímeros ha de ser mucho más compleja debido, por un lado, a su carácter policristalino y, por otro, al gran tamaño molecular que hace que no nos encontremos ante elementos aislados de cristalización, sino frente a moléculas de gran tamaño con miles de unidades covalentemente enlazadas.

La ordenación que representa la cristalización exige termodinámicamente que la energía libre de la fase cristalina sea menor que la de la fase líquida. El primer factor que controla el cambio en energía libre en el proceso de cristalización es la evolución entálpica originada por el empaquetamiento molecular como consecuencia de aspectos estructurales y fuerzas cohesivas que discutiremos posteriormente. El segundo factor corresponde a la disminución entrópica como consecuencia de la variación del estado de orden.

Para un cristal perfecto, la temperatura de fusión será

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

II-1

en la que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son la entalpía y la entropía de fusión, respectivamente.

La ecuación II-1 corresponde a una transición de primer orden en un sistema simple de un componente, que ocurre a una temperatura constante e independiente de la concentración relativa de las fases en equilibrio.

Sin embargo, otros factores implicados en el peculiar carácter macromolecular, tales como la energía libre debida a las superficies de separación de las fases y los extremos de cadena, darán lugar a una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto.

Es evidente que los cristallitos más pequeños tendrán una energía por unidad de volumen más alta que la de un monocristal perfecto, puesto que las superficies de separación entre los cristales serán regiones de pobre empaquetamiento y, por lo tanto, las cadenas de superficie no contribuirán de la misma forma al calor de fusión.

En un material policristalino conteniendo cristallitos de diferente tamaño, los más pequeños serán menos estables y fundirán antes. A esta depresión del punto de fusión también contribuirán los extremos de cadena, ya que o bien restringen el crecimiento de los cristallitos, si no pueden existir dentro del retículo cristalino, o disminuyen el empaquetamiento perfecto si entran dentro del cristal. Como consecuencia de estos hechos, que serán discutidos en extensión posteriormente, la fusión de polímeros presenta rasgos especiales.

En primer lugar, para que las regiones ordenadas en un polímero cristalino puedan tratarse como una fase, se deben satisfacer los criterios termodinámicos usuales, es decir, el potencial químico debe ser uniforme y dependiente exclusivamente de la temperatura

y de la presión, condición que no se dará plenamente en sistemas cristalinos pobremente desarrollados y en los que el potencial químico dependerá del grado de cristalinidad y del tamaño de los cristalitas. Por tanto, para analizar la temperatura de fusión en equilibrio de sistemas poliméricos, es de fundamental importancia conducir la cristalización y la subsiguiente fusión en condiciones que conduzcan a la formación y destrucción de regiones ordenadas lo más perfectas posible.

Esta aproximación a condiciones de equilibrio ha de alcanzarse por dos medios. El primero es llevar la cristalización inicial a partir del estado fundido a temperaturas constantes tan próximas al punto de fusión como sea posible, puesto que, en otro caso, las propiedades de la fase cristalina dependen del modo según el cual se desarrolló la cristalinidad.

En segundo lugar se ha observado en muchos sistemas que, cuando en el proceso de fusión se emplean grandes velocidades de calentamiento, las temperaturas de fusión no son constantes y dependen de la temperatura de cristalización y de la velocidad de calentamiento empleadas. Esta aparente falta de una temperatura de fusión en equilibrio parecería revelar que el proceso de fusión no puede ser descrito en polímeros por un análisis termodinámico. Sin embargo, cuando se emplean condiciones próximas al equilibrio y velocidades muy lentas de calentamiento, particularmente en la región próxima a la fusión, las temperaturas de fusión son independientes de las condiciones de cristalización y de la historia térmica del polímero y son perfectamente reproducibles, demostrando inequívocamente que la transformación del estado cristalino al estado líquido en polímeros, posee las condiciones y características de una transición de fase de primer orden y que debe ser tratada como tal.

Cuando se emplean las condiciones en equilibrio anteriormente citadas, las curvas de fusión de polímeros presentan un rango de fusión estrecho y la temperatura a la cual desaparecen los últimos vestigios de cristalinidad está perfectamente definida y, por tanto, las diferencias primeramente observadas entre polímeros y monómeros son más de grado que de clase (1,2,3,4,5,6). La longitud finita de cualquier cadena polimérica, introduce un cierto grado de desorden en la estructura, por ejemplo, los extremos de cadena. La situación es, así similar a la de una sustancia monomérica impura. Si estos extremos de cadena no son tolerados por el retículo cristalino, el proceso de fusión no será absolutamente estrecho, incluso en las condiciones más ideales de cristalización y templado, aunque los últimos vestigios de cristalinidad desaparezcan a una temperatura de fusión del cristal macroscópico perfecto. Teóricamente, incluso un proceso de fusión como éste, puede tratarse como una transformación de fase de primer orden (2).

El cambio de energía libre que acompaña a la fusión de un sistema polímero-diluyente fue descrito por Flory (6,7) y viene dado por una expresión de la magnitud directriz del proceso, es decir la energía libre de fusión, que resulta ser para una mezcla polímero-diluyente:

$$\frac{\Delta F}{xN} = (1-\lambda) (h_u - T_{s_u}) - RT \left\{ \left\{ \frac{z}{z_D} \frac{1-v_2}{v_2} + \frac{1}{x} \right\} \ln (1-v_2(1-\lambda)) \right\} + \mu (1-v_2)^2 \frac{1-\lambda}{1-v_2-v_2^\lambda} - \frac{1-\lambda}{\xi} \left( \ln v_2^D - \ln \frac{x-\xi+1}{x} \right) \quad \text{II-2}$$

donde el parámetro  $\underline{D}$  es definido por  $(\gamma - 1/zd) \exp (1-h_e/RT)$  y  $\underline{1-\lambda}$  es la fracción del polímero en estado cristalino,  $v_2$  fracción en volúmen del total polímero-diluyente,  $\underline{x}$  es el número de unidades

estructurales por molécula de polímero,  $\underline{N}$  el número de moléculas del polímero,  $\underline{T}$  es la temperatura,  $\underline{R}$  la constante de los gases,  $\underline{\xi}$  la longitud (media) de un cristalito en número de unidades,  $\underline{z}$  es el número de segmentos de la unidad estructural,  $\underline{z_D}$  la razón de los volúmenes de un segmento y el molar del diluyente,  $\underline{h_u}$  la entalpía de fusión por unidad cristalina, y  $\underline{s_u}$  es  $kz \ln (\gamma - 1/e)$  y  $\underline{\mu}$  un parámetro que da cuenta de la energía de interacción polímero disolvente.

El valor máximo de la energía de fusión  $\Delta F_f$  viene dado por la condición de equilibrio  $\lambda = \lambda_e$  en la que

$$-\ln v_2^D = \frac{\xi_e}{x - \xi_e + 1} + \ln \left( \frac{x - \xi_e + 1}{x} \right) \quad \text{II-3}$$

para este caso la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico  $T_m^0$  viene dada para muestras homogéneas por la relación

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left\{ \frac{V_u/V_1 (1 - v_2 + v_2/x)}{1 - v_2(1 - \lambda)} - \frac{1}{x - \xi + 1} - \mu \left\{ \frac{1 - v_2}{1 - v_2(1 - \lambda)} \right\}^2 \right\} \quad \text{II-4}$$

Para el caso  $T = T_m$  la ecuación II-4 anterior queda reducida a la conocida ecuación de Flory (6):

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left\{ \frac{V_u}{V_1} (1 - v_2) + \frac{1}{x} \left( v_2 + \frac{x}{x - \xi + 1} \right) - \mu (1 - v_2)^2 \right\}$$

II-5

Esta ecuación expresa la depresión de la temperatura de fusión en presencia de diluyentes.

Para el caso de un homopolímero puro se reduce a

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x - \xi_e + 1} \right) \quad \text{II-6}$$

Esta ecuación expresa el efecto de la longitud de cadena sobre la temperatura de fusión; es decir, la depresión en la temperatura de fusión como consecuencia del tamaño finito del cristal.

Por otra parte, la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico  $T_m^0$  de un cristalito formado por cadenas de longitud infinita ha eludido toda determinación experimental directa, como consecuencia de su propia definición, ya que es un hecho experimental perfectamente conocido que las dimensiones de los cristalitos poliméricos son mucho menores que la longitud de la cadena, aún en las condiciones de cristalización más próximas al equilibrio. Como consecuencia del tamaño finito del cristal y de la naturaleza semicristalina de los polímeros, la temperatura de fusión depende de la  $T_c$ .

La predicción teórica de  $T_m^0$  ha sido solo posible en el caso del polietileno, mediante el desarrollo teórico de la fusión de parafinas realizado por Flory y Vrij (8).

El método experimental que se ha venido utilizando ha sido la extrapolación de los valores de las temperaturas de fusión encontrados experimentalmente frente a la temperatura de cristalización a la línea que representa la relación  $T_m = T_c$ . Los valores de  $T_m^0$  así hallados son de 10 a 20°C más altos que las temperaturas de fusión observadas.

La relación entre  $T_m$  y  $T_c$  viene dada por (11):

$$T_m = \frac{a}{2n} T_c - T_m^0 \left(1 - \frac{a}{2n}\right) \quad \text{II-7}$$

para nucleación tridimensional y

$$T_m = \frac{a}{n} T_c - T_m^0 \left(1 - \frac{a}{n}\right) \quad \text{II-8}$$

para una nucleación bidimensional, siendo  $\underline{a}$  la razón de las energías interfaciales del núcleo y el cristalito madura y  $\underline{n}$  la razón entre las longitudes de los mismos.

Si se considera  $\xi = \xi_{eq}^e$  y  $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$  la ecuación queda reducida a

$$T_m = \frac{1}{2} (T_m^0 - T_c) \quad \text{II-9}$$

que justifica la extrapolación que comentamos inicialmente.

Sin embargo, recientemente Gopalan y Mandelkern (11) han puesto en duda la validez de la extrapolación, como consecuencia de que la mayor parte de la experimentación se ha realizado después de cristalización isotérmica completa en la que las condiciones  $\xi = \xi_{eq}$  y  $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$  puede no cumplirse, y han demostrado que cuando se usan los valores de la temperatura de fusión halladas después de cristalización isotérmica a bajos niveles de cristalinidad, la ecuación II-6 es válida y se obtienen valores para  $T_m^0$  relativamente más altos.

Por otro lado, un parámetro termodinámico de fundamental importancia en el análisis de la cristalización y la fusión de estos materiales es la entalpía de fusión del sistema cien por cien cristalino, de difícil medida directa dado el carácter semicristalino de estos materiales. Para su determinación experimental se han usado dos métodos fundamentalmente.

El primer método requiere la determinación experimental del calor de fusión de una muestra cuya cristalinidad se conoce por otro método (rayos x, volúmenes específicos) y representan los calores de fusión medidos frente a la cristalinidad.

El segundo método requiere el análisis de la depresión

de la temperatura de fusión en sistemas polímero-diluyente. Como indicamos anteriormente, la ecuación II-5 describe esta depresión y puede formularse de acuerdo con la relación:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left( \frac{V_u}{V_1} (v_1 - \chi_1 \cdot v_1^2) \right) \quad \text{II-10}$$

que expresa la dependencia de la temperatura de fusión  $T_m$  de una mezcla polímero-diluyente con el tipo y concentración de diluyente. En esta ecuación  $\Delta H_u$  es el valor de fusión por mol de unidad química que se repite, y  $V_u$  y  $V_1$  son los volúmenes molares de la unidad que se repite y diluyente respectivamente,  $v_1$  es la fracción en volumen de diluyente y  $\chi_1$  es un parámetro de interacción termodinámica (6). La ecuación II-10 es muy similar a la expresión usual obtenida para la fusión de un sistema binario, donde sólo uno de los componentes es cristalino, habiéndose comprobado su validez en muchas mezclas de polímeros-diluyentes (9,12) y ofrece la posibilidad de determinar  $\Delta H_u$  para la unidad repetida de un polímero dado.

La adición de diluyente provoca una depresión de la temperatura de fusión fácilmente apreciable, pero en cualquier caso, depende marcadamente del tipo y concentración del diluyente añadido. Cuando se trata de un diluyente pobre, que se caracteriza por un alto valor de  $\chi_1$ , o por poseer un anormalmente elevado volumen molar, se encuentra que para una concentración de polímero crítico, el fundido consiste en dos fases de líquido inmiscibles, en vez de ser una fase homogénea, por lo que la ecuación II-10 no es adecuada en tales condiciones. Si se establece que  $\chi_1 = B V_1/RT$  en donde  $B$  representa la densidad de energía de interacción para el par polímero-disolvente la ecuación II-10 puede escribirse:

$$\left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) \cdot \frac{1}{v_2} = \frac{R}{\Delta H_u} \left( 1 - \frac{B V_1}{R} - \frac{v_2}{T_m} \right) \quad \text{II-11}$$

La representación de  $(1/T_m - 1/T_m^0)/v_2$  frente a  $v_2/T_m$ , conduce a una línea recta cuya ordenada en el origen es  $R/\Delta H_u (V_u/V_1)$ , de donde puede deducirse el valor de  $\Delta H_u$ . Del valor de la pendiente  $m = B V_u / \Delta H_u$  se puede determinar el parámetro B.

Haciendo la suposición de que  $\chi_1$  es inversamente proporcional a la temperatura absoluta, la contribución entrópica del parámetro de interacción termodinámica puede considerarse despreciable. La exclusión de este término podría conducir a un error en la determinación de  $\Delta H_u$  mediante este método, porque el intervalo de temperaturas usado en los datos experimentales es pequeño. Sin embargo los valores de B calculados para diversos sistemas han demostrado que el valor es sólo de varias calorías por  $\text{cm}^3$ .

## II.2.- PARTE EXPERIMENTAL

### II.2.1. Dilatometría

Para la determinación dilatométrica de las temperaturas de fusión deben establecerse condiciones experimentales de medida próximas a las condiciones de equilibrio termodinámico, que exigen un programa de incremento de temperatura lo más lento posible.

Es de hacer notar, sin embargo, que no es válida la utilización de un gradiente de temperatura constante desde la temperatura del sólido hasta la del fundido, ya que, mientras el polímero cristalizado no comienza a fundir se comporta como un sólido normal, de coeficiente de expansión cúbica constante, pero cuando se inicia la fusión de los cristalitos de menor tamaño, éste varía. La existencia de una mezcla cristal-amorfo en equilibrio exige la completa fusión de los cristalitos cuya temperatura de fusión se ha alcanzado, por lo que es necesario en las proximidades del punto de fusión usar velocidades de calentamiento mucho menores.

En la literatura (10,11) se han descrito velocidades de hasta  $1^{\circ}\text{C}/\text{día}$  y  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{día}$  en la última parte de la fusión. A este respecto en nuestro caso, se observaba que la evolución del menisco del capilar a una temperatura del intervalo de fusión tiene tres comportamientos distintos con el tiempo.

Primeramente, se observaba un incremento lineal de la altura durante un cierto tiempo, después había un período en que el menisco se estabilizaba y después, éste descendía debido a recristalización del fundido, acelerada por la presencia en la masa de cristales no fundidos, que actuaban como núcleos de esta recristalización. Hay que añadir, que la duración del período en que el me-

nisco permanecía estabilizado a la misma temperatura ~~es~~ tanto mayor cuanto más cerca se estaba de la temperatura de fusión del cristalizado.

En consecuencia, se adoptó el criterio de incrementar la temperatura de grado en grado en el tramo recto inicial de la curva de fusión, y de medio en medio  $^{\circ}\text{C}$  cuando se observaban desviaciones de la linealidad de este primer tramo, llegando a incrementos de temperatura de  $0,2^{\circ}\text{C}$  en los últimos dos grados antes de la temperatura de fusión. En cada caso se estabilizaba el termostato a cada temperatura y se tomaban lecturas de la altura del menisco a distintos tiempos ~~hasta~~ para obtener dos lecturas iguales, cuyo valor era el que se representa.

Después del punto de fusión se obtenía nuevamente una línea recta en la representación de alturas frente al tiempo y el calentamiento se llevaba hasta unos  $10^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de fusión. En algunos casos se dejaba subenfriar el fundido, por debajo del punto de fusión obteniéndose una continuación de la recta del fundido con la masa subenfriada. Este procedimiento hacía enormemente tediosa la determinación del punto de fusión de la muestra cristalizada, necesitándose de tres a cuatro días en cada caso.

La temperatura de fusión de las muestras en el intervalo de pesos moleculares analizado se determinó en tres condiciones diferentes:

- a) Después de cristalización isotérmica y subenfriamiento a temperatura ambiente.
- b) Después de cristalización isotérmica hasta transformación completa, pero sin subenfriar la muestra hasta temperatura ambiente.
- c) Después de cristalización isotérmica hasta bajos niveles de transformación (5-10%)

Se adoptó como temperatura de fusión aquella en que se alcanzaba el volúmen específico del polímero fundido, que en nuestras curvas de alturas frente a temperatura correspondía al tramo recto final de la transformación.

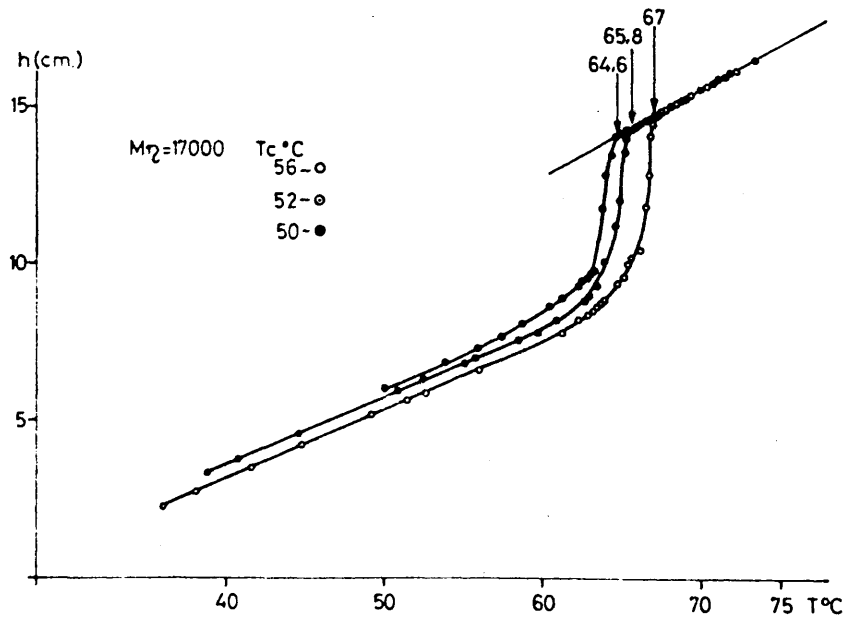
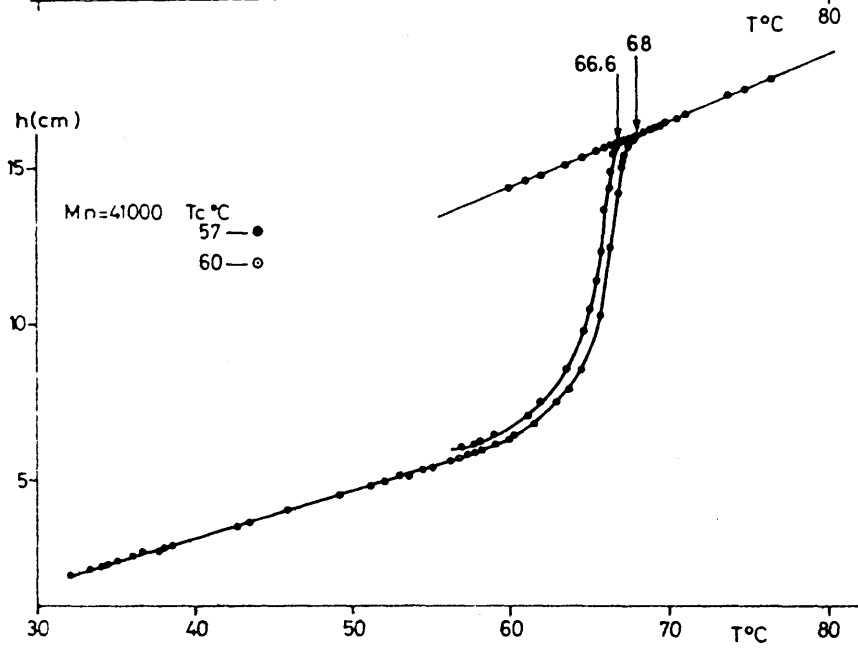
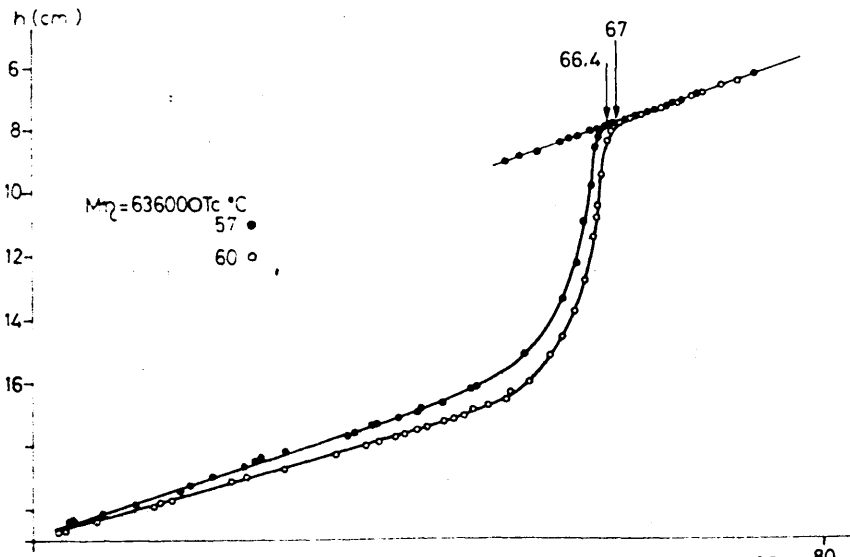
Como ejemplo de curvas de fusión se pueden ver en la fig. 1 para las dos condiciones primeras y en la fig. 2 para la experimentación c) que nos permitirá determinar la temperatura de fusión termodinámica  $T_m^0$ .

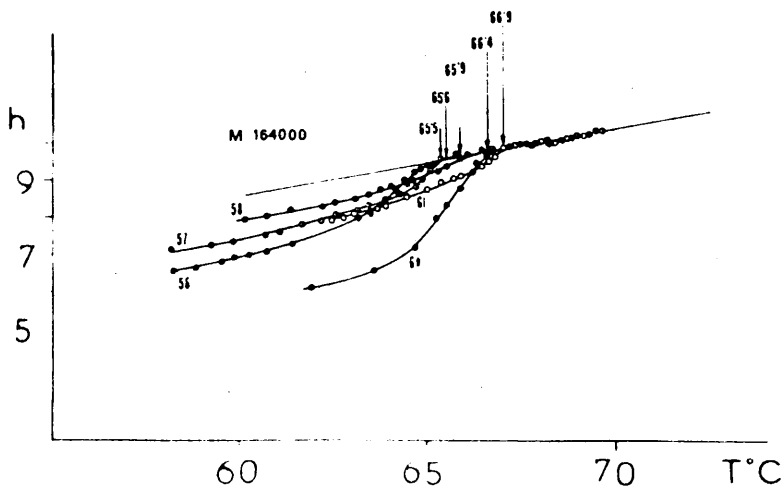
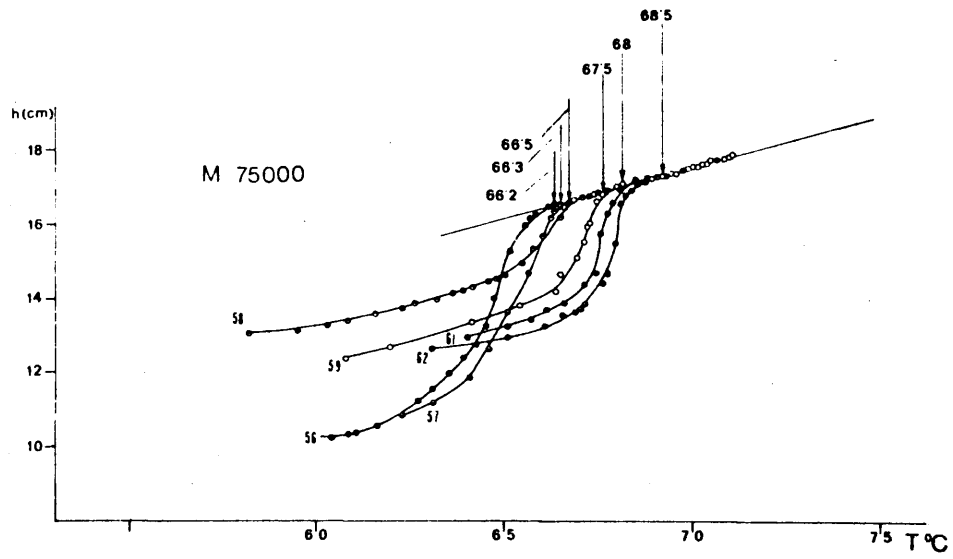
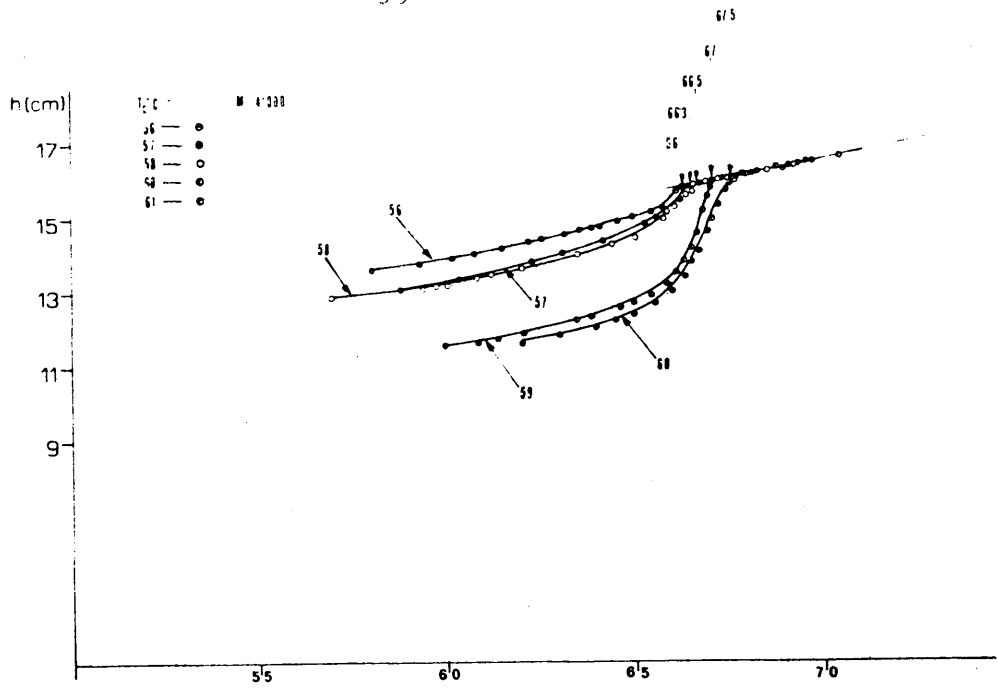
### II.2.2. Calorimetría.

Para la fusión de la muestra sería de desear una experimentación que asegurase un desarrollo en equilibrio del proceso, tal como se ha discutido en la dilatometría. En este caso no es posible un control continuo del mismo, sino que se está obligado a usar velocidades de calentamiento constante. Este es un parámetro cuya influencia sobre los datos ha sido muy discutida (16). En el presente trabajo se ha adoptado la velocidad de  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . (13) como la más adecuada para los sistemas poliméricos, ya que conjuga la posibilidad de condiciones no muy alejadas de las de equilibrio y evita recristalizaciones de la muestra. De esta forma se obtienen termogramas en sentido contrario de los de cristalización, que tienen como abscisas temperaturas en lugar de tiempo, como se pueden ver en las figs. (5,6).

Para las fusiones, se ha usado la calorimetría diferencial programable mediante un aparato PERKIN-ELMER DSC-1B que se ha descrito en el capítulo anterior.

Con respecto a las fusiones de los cristalizados en masa desde el estado fundido, los picos de fusión de las muestras polimé-





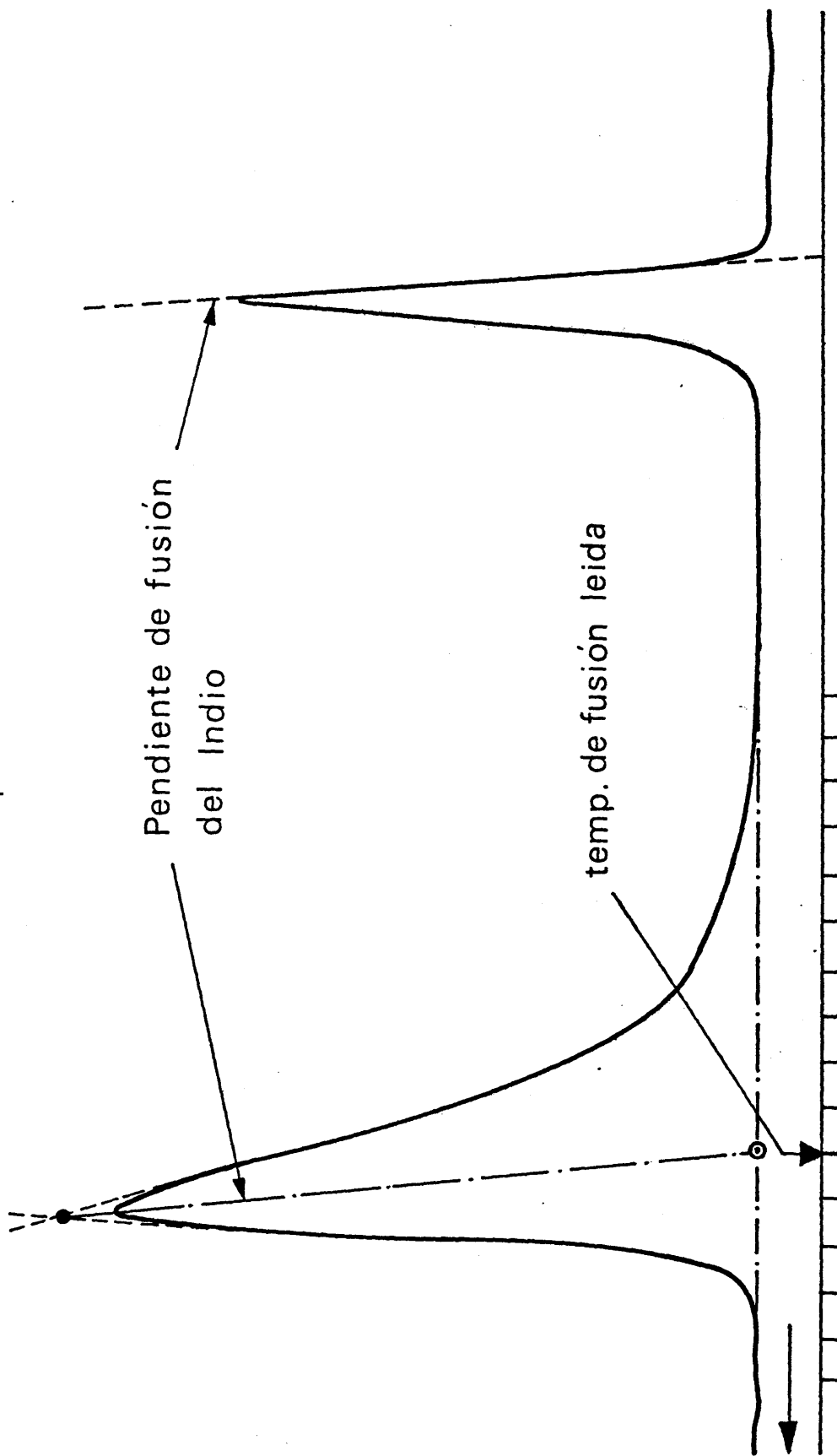
Pendiente 485

Velocidad 8°C/min

Rango 16

$R_r$  10 mV

Fig3



$$T_r = T(^{\circ}\text{K}) + 100$$

ricas son anchas en general, es decir abarcan un intervalo de temperaturas; para conocer la temperatura de fusión es necesario recurrir a un criterio de lectura independientemente de este hecho y se ha de tener en cuenta además que como consecuencia de las distintas conductividades térmicas de la muestra y el pocillo se produce un "retraso" en la señal registrada.

Esto equivale a decir que la temperatura programada es  $T_p$  y la de la muestra  $T_n$ , con lo que puede escribirse:

$$R_o \frac{dT_p}{dt} = T_p - T_n$$

El valor  $R_o$  puede obtenerse gráficamente de la pendiente de la curva de fusión de una sustancia pura (Indio en nuestro caso) fig. (3).

Cuando se obtiene el termograma del polímero el valor verdadero de la temperatura de fusión fig.(3) se obtiene tomando en el máximo de la curva la pendiente  $T_p/R_o$  (13,15,16).

Este ha sido el criterio seguido en este trabajo aunque existen otros métodos que no producen grandes diferencias en los valores de las temperaturas de fusión (14,15).

En cuanto a la entalpía de fusión aparente de la muestra, puede determinarse en función del área del pico obtenido y por comparación con el área de fusión de una sustancia patrón de calor de fusión conocido. En este caso se ha tomado asimismo el Indio, y la entalpía de fusión de la muestra y problema puede calcularse por la expresión:

$$\Delta H_u = \Delta H_m(I_n) \times \frac{m_i}{m_p} \times \frac{s_p}{s_i}$$

en la que  $\Delta H(\text{In})$  son 6,8 cal/gr.,  $m_i$  el peso de la muestra de calificación del In.;  $m_p$  el peso del polímero usado; y  $S_p$  y  $S_i$  las áreas de fusión del polímero y del indio.

Esta expresión es válida cuando se utilizan las mismas condiciones experimentales de medida. En otro caso, es decir, si la sensibilidad de las determinaciones de la muestra patrón y problema son distintas ha de ir multiplicada por la relación de dichas sensibilidades.

Las entalpías de fusión medidas corresponden a valores aparentes, dado el carácter parcialmente cristalino de los polímeros. Para un polímero de cristalinidad completa su entalpía de fusión se puede determinar por los valores aparentes de fusión que corresponden a un grado de cristalinidad conocido (13). Otro método utilizado corresponde al estudio de la depresión de la temperatura de fusión de la muestra pura por adición de diluyentes (12,24).

Para tal fin, se ha utilizado un calorímetro diferencial Du Pont 950, y el diluyente empleado ha sido decalina. El procedimiento operatorio era el siguiente:

Se preparaban varias disoluciones en cápsulas para líquidos del calorímetro de una fracción de peso 80000 y decalina y se colocaban en estufa a 100°C durante 24 horas para lograr la homogeneización. Posteriormente se dejaban cristalizar a temperatura ambiente durante 24 horas más. Se registraban seguidamente los termogramas de las muestras en el calorímetro Dupont observándose la depresión de la temperatura de fusión debida al diluyente. La fig.(7) muestra los resultados obtenidos. Conocida  $T_m^0$ , la representación de  $(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0})$  frente a  $v_1/T_m$  proporcionaban rectas de cuya pendiente se obtenía un valor de  $\Delta H_u = 1.900$  cal/mol. El valor del coeficiente B corresponde a 2 cal/cc.

### II.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Las medidas dilatométricas de las temperaturas de fusión en función de la temperatura de cristalización y del peso molecular se realizaron después de cristalización isotérmica y subenfriamiento a temperatura ambiente y después de cristalización isotérmica a transformación completa o a bajos niveles de transformación como ha quedado descrito en la parte experimental.

Las curvas de fusión después de cristalización completa y subenfriadas a temperatura ambiente, muestran que el intervalo de fusión es relativamente estrecho como consecuencia de la homogeneidad en peso molecular de las fracciones. A título de ejemplo, las figs. 1,2 muestran algunos resultados para las fracciones de peso molecular 17.000, 41.000 y 636.000 después de cristalización a temperaturas distintas.

En estas fusiones se observa el descenso de la temperatura de fusión en función del peso molecular y de la temperatura de cristalización, aumentando cuando aumentan estas variables, como comentaremos ampliamente más adelante.

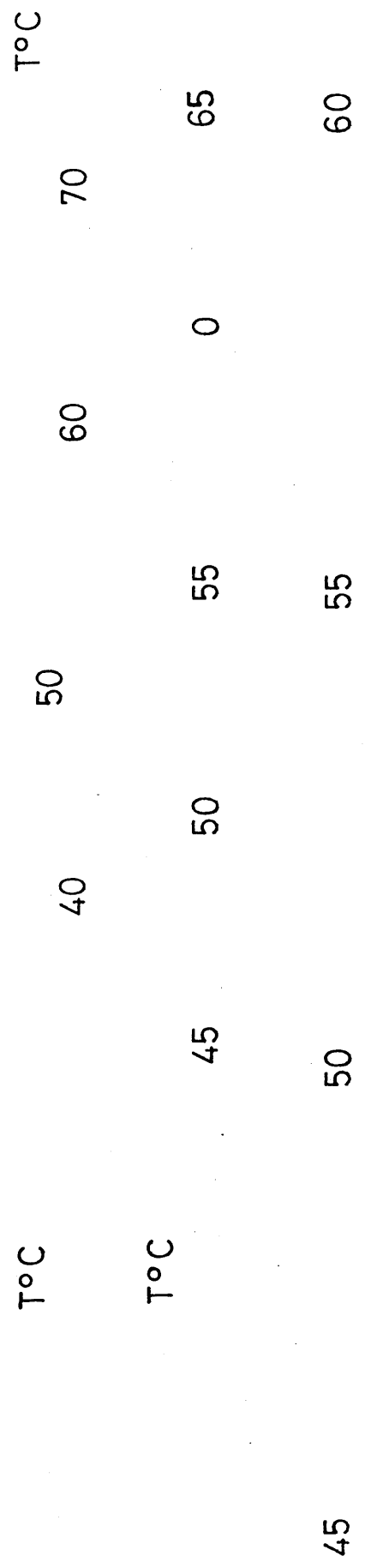
Por otro lado en las fusiones calorimétricas es de hacer notar que los valores de la temperatura de fusión obtenidas no son comparables con los dilatométricos, ya que se registran todos a una velocidad constante de calentamiento, 8° c/min. en casi todos los casos, condiciones que, están muy lejos de las usadas con el dilatómetro, más próximas al equilibrio. De todas formas las curvas de fusión coinciden con las dilatométricas, en el aumento del punto de fusión con la temperatura de cristalización y con el peso molecular como se puede ver en las figs.(5,6) para los pesos moleculares 17000 y 41000.

$M\eta = 4000$   
 $T_c = 38^\circ\text{C}$

↑  
Exo

16°C/min.  
8°C/min.  
4°C/min.

fig. 4



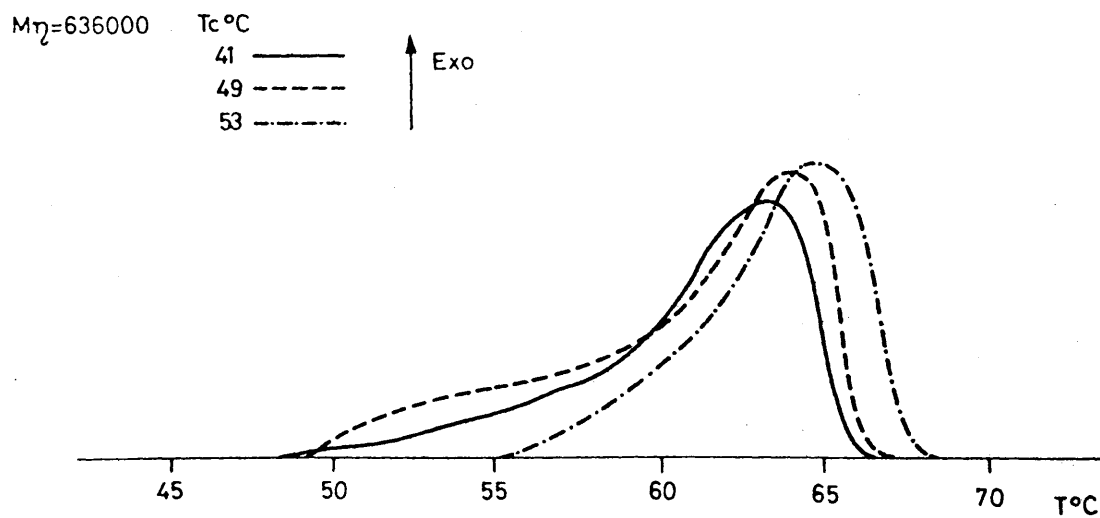
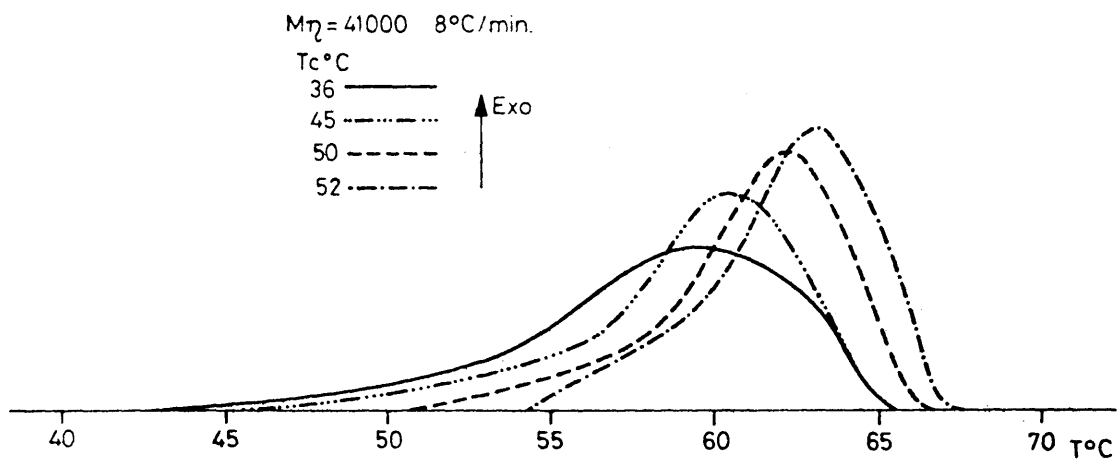


fig. 5

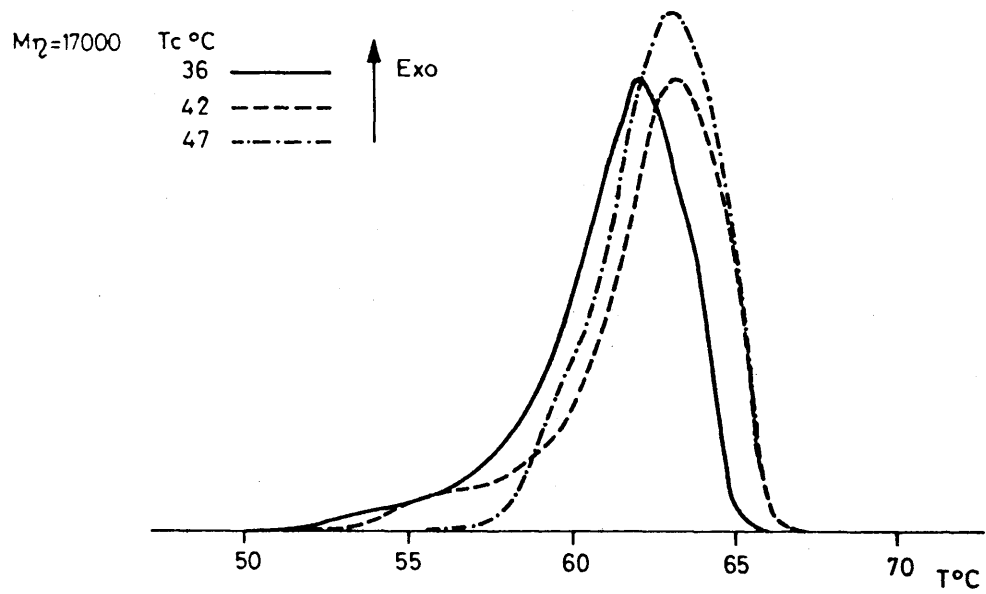
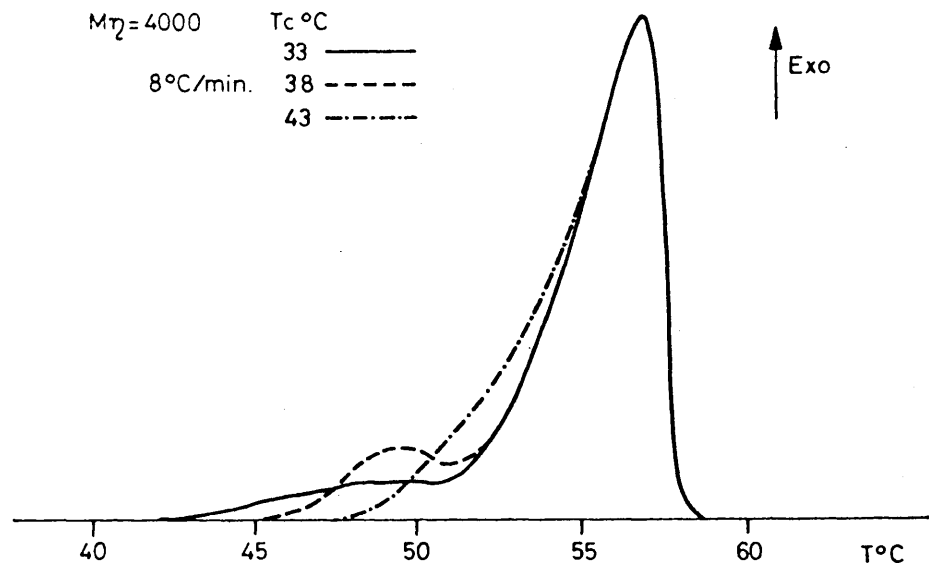


fig. 6

Es de hacer notar la influencia considerable de la velocidad de calentamiento en la temperatura de fusión, como se ha indicado anteriormente y se puede observar en la fig. (4) que reúne algunos termogramas de fusión de la muestra M=4000, después de cristalización a 38°C y fundida a tres velocidades distintas. Las curvas son del mismo tipo, es decir presentan un "hombro" a una temperatura más baja que el pico fundamental en los tres casos, pero que está más próximo éste a mayor velocidad de calentamiento. En cuanto al valor del punto de fusión, se observa que el máximo del termograma aparece a 56,5°C cuando se registra a 4°C/min. y aumenta hasta 61°C cuando se usan 16°C min. como velocidad de calentamiento menos intenso que el otro, es un hecho casi general en polímeros y ha sido atribuido a condiciones experimentales de medida o a heterogeneidad de tamaños de entidades cristalinas. Este aspecto fundamental será discutido posteriormente. Sin embargo, es necesario señalar aquí que la aparición e intensidad de primer pico dependen de la temperatura de cristalización y del peso molecular.

Para pesos moleculares inferiores a 17.000, aparecen dos hombros tanto más marcados cuanto menor es la temperatura de cristalización Fig.(6). Cuando el peso molecular es superior o igual a 17.000, aparecen un solo pico de fusión cualquiera que sea la temperatura de cristalización, y aumentando al aumentar esta para una programación de calentamiento dada (8°C/min.). La fig. (5) ilustra estos resultados para las fracciones de peso molecular 17.000, 41.000 y 636.000.

Los hombros o picos endotérmicos que se obtienen en la zona de bajos pesos moleculares, aunque no contribuyen significativamente al calor de fusión, son perfectamente detectables y deben representar la fusión de cristalitos menos estables.

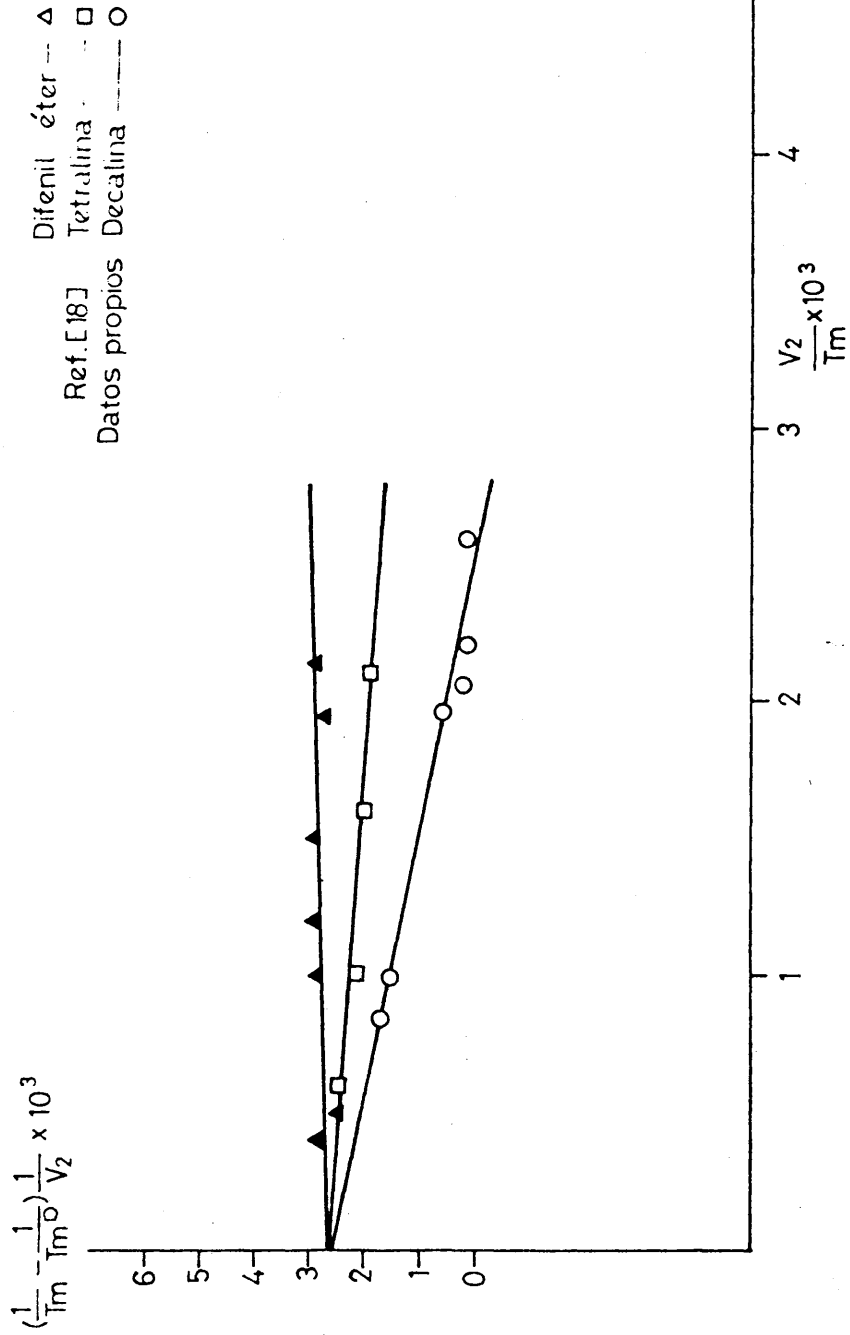


fig. 7

El hecho de que la aparición de dichos hombros ocurra en esta zona de pesos moleculares, puede ser consecuencia de cierta heterogeneidad de tamaños en la propia fracción que daría lugar, a los grandes subenfriamientos de cristalización a una cierta heterogeneidad de tamaños en los cristalitos.

Cuando la temperatura de cristalización aumenta y se imponen condiciones más restrictivas a la nucleación y crecimiento, tal homogeneidad de tamaños es más completa y el hombro de la curva de fusión tiende a desaparecer.

Por otra parte las áreas de estos termogramas son iguales o crecientes con la temperatura de cristalización, lo cual indica que la fracción es suficientemente estrecha en peso molecular, ya que al ser una medida proporcional al grado de cristalinidad este aumenta con la  $T_c$ , es decir, no quedan los pesos moleculares menores en estado fundido y actuando como diluyentes. Hay que señalar que los datos dilatométricos y calorimétricos, en fusión y cristalización, coinciden apreciablemente, cuando se expresan en función de la cristalinidad alcanzada o en función del área bajo la curva de fusión.

La fig.(8) representa dicha cristalinidad en función de  $T_c$ , para tres fracciones representativas ( $M_n$  4.000, 17.000 y 632.000), donde la concordancia es excelente dentro de las limitaciones experimentales.

Cuando la determinación de las temperaturas de cristalización se realiza después de cristalización isotérmica a baja transformación (es decir, al 5,10% de cristalinidad total), las curvas de fusión que se obtienen son aparentemente más difusas. Sin embargo el cambio en volumen específico en un intervalo de temperaturas mucho más estrecho y depende fuertemente de la temperatura de cristalización en la región de subenfriamientos lo más pequeños posibles. Evi-

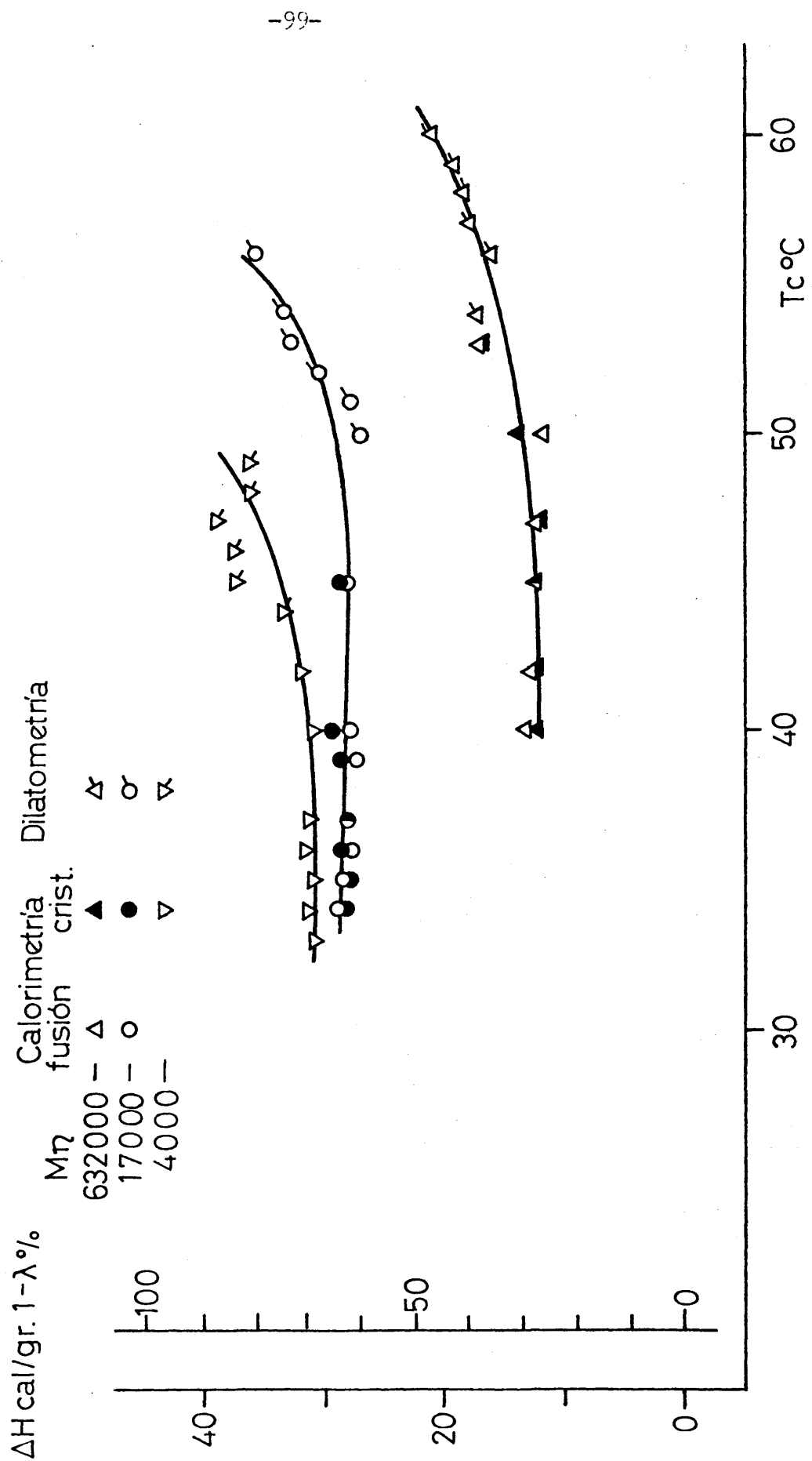


fig. 8

dentemente, las condiciones de experimentación permiten aproximarse a condiciones de equilibrio en tiempo de cristalización alcanzables y razonables. Por ejemplo, se ha registrado la fusión de muestras cristalizadas a una  $T_c=62^\circ\text{C}$ , que es la mayor temperatura de cristalización registrada hasta la fecha en este sistema, y, que exige unos 2 meses para desarrollar alrededor de un 5% de cristalinidad. Algunas de estas curvas se pueden ver en la fig.(2).

La determinación de la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico para cadenas de longitud infinita o finita ha eludido, como comentamos en el apartado II.1. de esta Memoria, toda determinación experimental directa, por lo que el método experimental utilizado ha sido la extrapolación de los valores de  $T_m$  frente a  $T_c$  a la línea que representa la relación  $T_m=T_c$ .

Si se realiza dicha representación y se extrapolan los valores después de cristalización isotérmica se obtienen líneas rectas con pendientes inferiores a 0,5, como predica la ecuación II-9. La fig.(9) muestra estos resultados para diversas fracciones, con indicación de los valores en equilibrio obtenidos, sin embargo, la ecuación II-9 sólo es aplicable a bajos grados de transformación (11) en las que los tamaños del cristal en equilibrio y del núcleo estable son los mismos, (y por consiguiente las energías interfaciales puestas en juego). A estos bajos niveles, se eliminan las complicaciones inherentes al crecimiento posterior de los cristalitos.

Cuando se analizan las relaciones  $T_m-T_c$  a baja cristalinidad, se observan dos tramos perfectamente detectables en las fracciones de peso molecular superior a 17.000.

En el primer tramo, de pendiente muy inferior a 0,5, las temperaturas de fusión son inferiores a las que se obtienen a cristalización isotérmica total. En el segundo tramo, a subenfriamientos

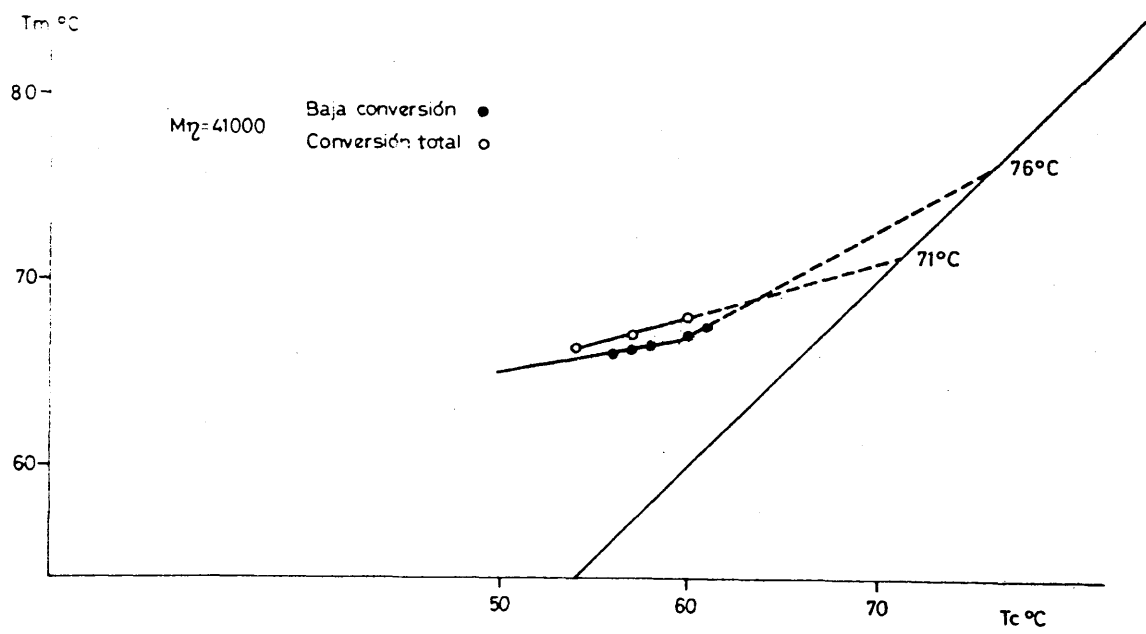
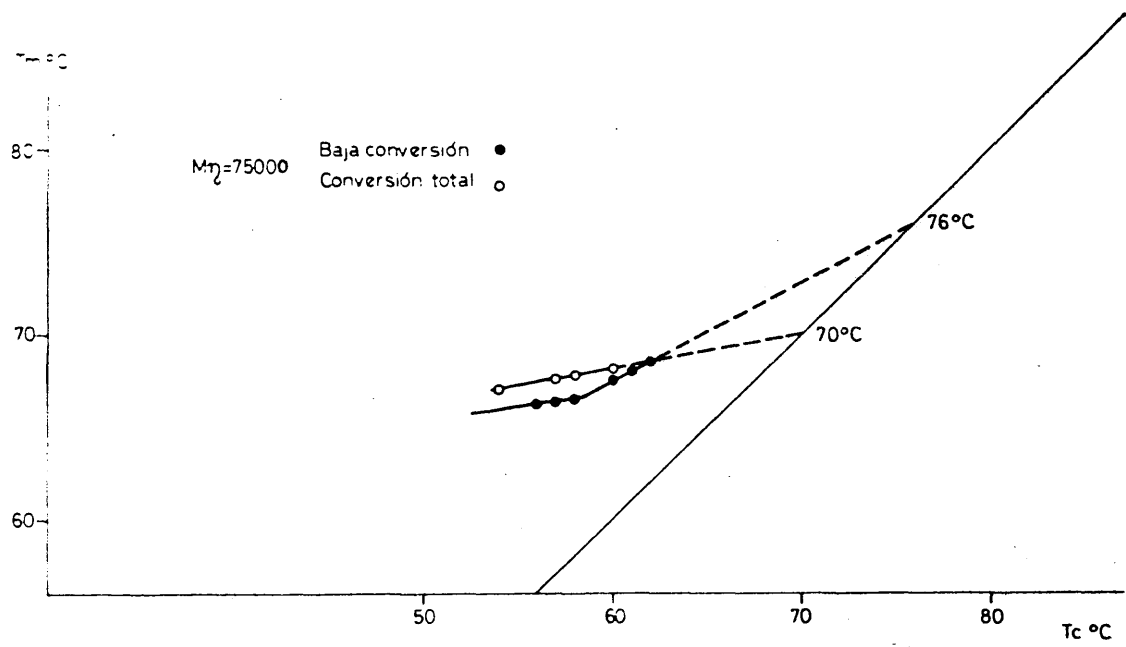


fig. 9

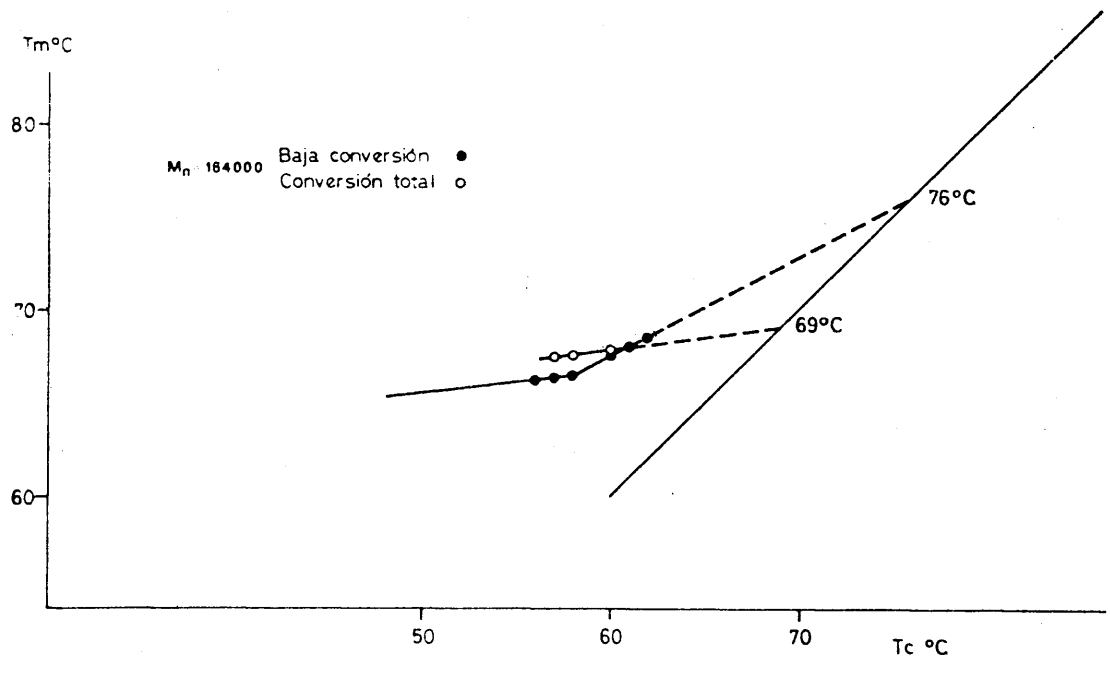
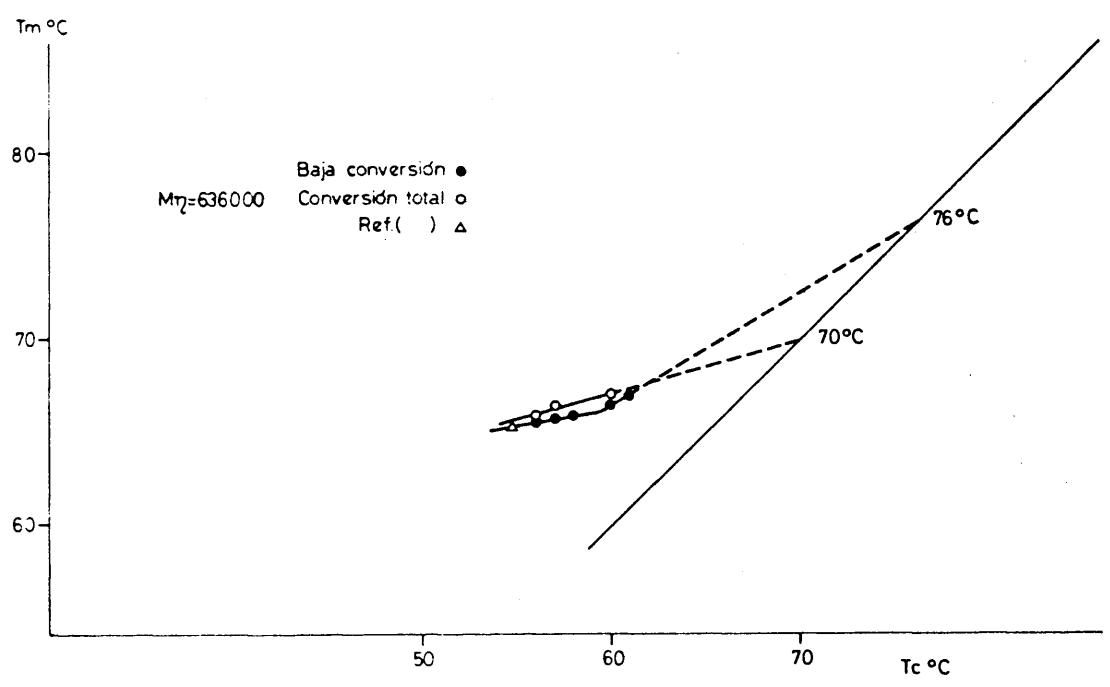
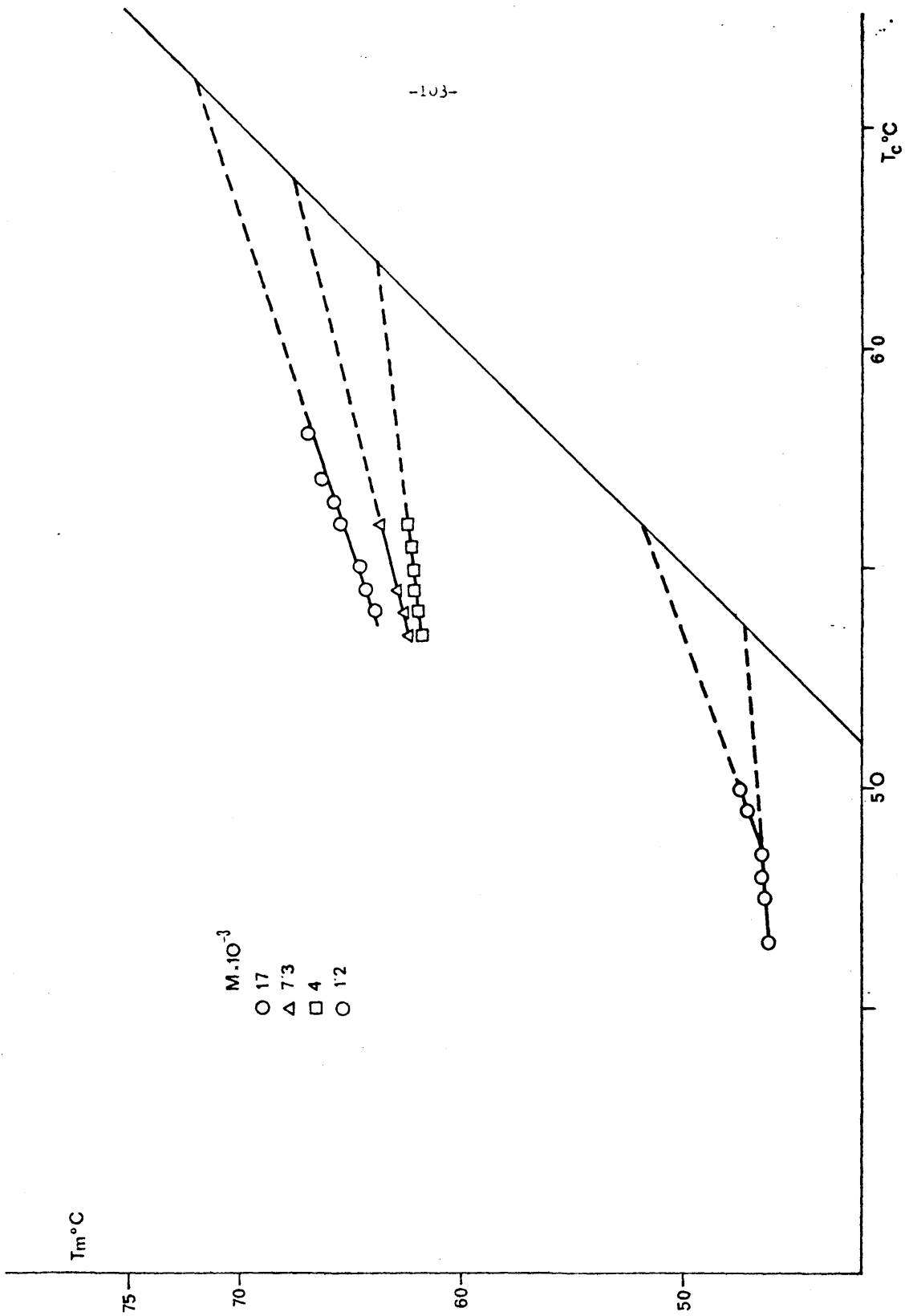


fig. 10



mas pequeños, la pendiente corresponde aproximadamente a 0,5, y las temperaturas de fusión son mas altas fig.(9)

Por otro lado, a pesos moleculares inferiores a 17.000 aparece una única recta, que es la misma para cristalización total o cristalización al 5%, como ha sido demostrado en polietileno(11) fig. 10.

Los resultados de Booth publicados durante la redacción de este trabajo han mostrado resultados equivalentes(17). La pequeña variación de  $T_m$  con  $T_c$  en la primera región muestra indirectamente la pequeña variación en esta región del tamaño del núcleo con  $T_c$ . Cuando el subenfriamiento es más pequeño los valores de la energía libre interfacial necesaria para nucleación son más grandes así como el tamaño de las entidades cristalinas formadas. Realmente podría hablarse de una curva mejor que de dos tramos que corresponden a la variación de  $\xi$  con la temperatura de cristalización  $T_c$ ; cuanto mayor es esta más grande es el cristal, y por tanto con mayores temperaturas de fusión.

Las temperaturas de fusión en equilibrio para la fracción de mayor peso molecular ( $M=632.000$ ) puede considerarse como la correspondiente a peso molecular infinito y corresponde para la cristalización a baja cristalinidad a  $76^{\circ}\text{C}$ , en tanto que a alta cristalinidad corresponde a  $70^{\circ}\text{C}$ .

Los valores citados previamente en la bibliografía corresponden a  $68,5^{\circ}\text{C}$  (25) y  $69^{\circ}\text{C}$  (19,20) coincidente con el valor de  $70^{\circ}\text{C}$  a alta cristalinidad.

Sin embargo, era previsible (21,22) valores más altos para dicha  $T_m^0$ . Aplicando un tratamiento similar al nuestro, Booth y col.,(17) han determinado durante el desarrollo de esta investiga-

ción una temperatura de fusión en equilibrio de  $76^{\circ}\text{C}$  para una fracción de peso molecular 35.000.

Teniendo en cuenta las limitaciones del método, puede aceptarse una temperatura de fusión en equilibrio de  $76^{\circ}\text{C}$ , aunque no pueden descartarse valores ligeramente superiores.

La influencia del peso molecular en la temperatura de fusión, puede analizarse en la fig.(11) donde se incluyen datos de otros autores (17,18) para un intervalo de pesos moleculares más restringido.

En la citada figura se puede ver la disminución de la temperatura de fusión debido a la longitud finita de la cadena como predice la ecuación II-6 hasta alcanzar un valor límite a pesos moleculares de unos 20000, en que se hace independiente del peso molecular.

Esta conclusión es independiente de que se utilicen las temperaturas de fusión en equilibrio obtenidas a alta o baja transformación. La diferencia es aproximadamente de 6 grados en la zona de altos pesos moleculares, y coincide con resultados análogos obtenidos en otros sistemas (23)(24).

Finalmente, hemos de analizar y discutir los resultados obtenidos para la entalpía de fusión para el cristal perfecto, de fundamental importancia en el análisis de la cinética de cristalización y del coeficiente de temperatura de la misma. Utilizando la depresión de la temperatura de fusión en el sistema polímero-diluyente, es posible obtener este parámetro como quedó descrito en el apartado II-3.

Elegido el sistema poli(óxido de etileno)-decalina la representación de  $(1/T_m - 1/T_m^{\circ})$ , frente a  $V_1/T_m$  conduce a una línea recta de cuya ordenada en el origen puede determinarse,  $\Delta H_u$  y de

la pendiente el parámetro de interacción B.

la fig.(7) representa los datos obtenidos conjuntamente con los indicados por Mandelkern(12) en otros dos disolventes y que son los únicos existentes en la bibliografía.

El valor de  $\Delta H_u$  coincide apreciablemente y corresponde a 1.900 cal/mol. de unidad que se repite, equivalente a 45 cal/grs. El parámetro de interacción B corresponde a 2,1 cal/cc. siendo mucho mayor que en el caso del difenil éter -0,5 cal/cc. y ligeramente más alto que en el caso de la tetralina (1,5 cal/cc) que han sido determinados previamente, lo que era de esperar de la simple fórmula química de los tres disolventes y la del polímero.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- L.A. Wood; Rubber Chem. Techn. 36, 103 (1963)
- 2.- L. Mandelkern; "Crystallization of polymers" McGraw Hill Book, N.Y. 1964
- 3.- L.A. Wood, N. Bekkedahl; J. Appli. Phys. 17, 362 (1946)
- 4.- R. Chiang, P.L. Flory; J.Am. Chem. Soc. 83, 2857 (1961)
- 5.- J.G. Fatou, L. Mandelkern; L. Phys. Chem. 69, 417 (1965)
- 6.- P.J. Flory; J. Chem. Phys. 10, 51, (1942)
- 7.- P.J. Flory; J. Chem. Phys. 17, 223, (1949)
- 8.- P.J. Flory; A. Vry; J.Am. Chem. Soc. 85, 3548 (1963)
- 9.- J.D. Hoffmann, J.J. Weeks; J. Res. Ntl. Bur. Std. 664, 13 (1962)
- 10.- L. Mandelkern, J.M. Price, M. Gopalan, J.G. Fatou; J. Polym. Sci. Part A 2, 4, 385 (1966)
- 11.- M. Gopalan, L. Mandelkern; J. Polymer Sci. B, 5, 925 (1967)
- 12.- L. Mandelkern; J. Appl. Physics, 26, 443 (1955)
- 13.- J.G. Fatou, J.M. Barrales-Rienda; J. Polymer Sci. A2, 7, 1755 (1969)
- 14.- B. Ke; "Organic Analysis" Interscience (1964)
- 15.- E. Pella; J. Ther. Anal. 3, 229, (1971)
- 16.- W. Wendlandl; "Thermal Methods of analysis" Interscience (1964)
- 17.- C. Booth et al.; J. Polymer Sci. B, 8, 731 (1970)
- 18.- Y. Godovsky et al.; J. Polymer Sci.(USSR) C. 38, 1,(1972)
- 19.- W. Braun et al.; Kolloid Z. 215, 10 (1967)
- 20.- J.N. Hay, M. Sa'ir, R.L.T. Stephen; Polymer 10, 187, (1969)
- 21.- L. Mandelkern, N.L. Jain, H. Kim; J. Polymer Sci. A2, 6, 165,(1968)
- 22.- H. Kim. L. Mandelkern; J. Polymer Sci A2, 6, 695 (1968)
- 23.- J. G. Fatou; Eur. Polymer J. 7, 1057, (1971)
- 24.- I. Kischenbaum et al.; J. Appl. Polymer Sci. 8, 2723, (1964)
- 25.- P.A. Spegt et al.; Makromol. Chem. 107, 29, (1967)

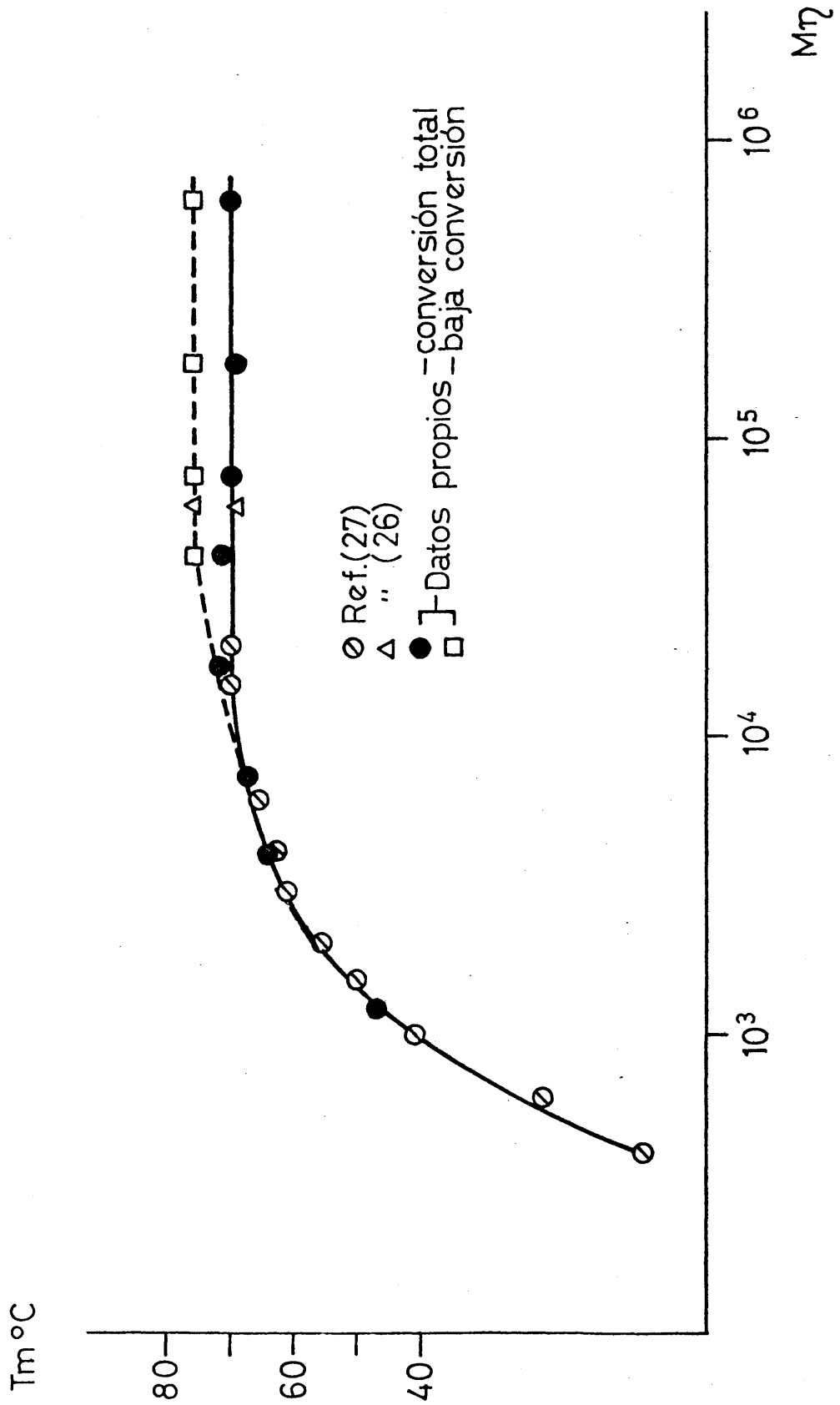


fig. 12

COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMICA.-

### III.1.- COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION ISOTERMICA.

Un hecho común a la cristalización de polímeros es la enorme dependencia que la velocidad de cristalización presenta con respecto a la temperatura de cristalización  $T_c$ , y por tanto del subenfriamiento del sistema. A temperaturas muy próximas al punto de fusión, que corresponde a bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización es muy lenta, cuando  $T_c$  disminuye la velocidad de cristalización vuelve a hacerse muy pequeña (1).

Este efecto tan marcado de la temperatura sobre la velocidad del proceso, debe ser explicado en función del coeficiente de temperatura de los dos procesos fundamentales que tienen lugar, la nucleación y el crecimiento.

Refiriéndonos a la nucleación la velocidad estacionaria por unidad de volumen y tiempo puede expresarse por la ecuación de Turnbull y Fischer dada por (2):

$$\dot{N} = N_0 \exp (-E_D - \Delta F/RT) \quad \text{III-1}$$

donde  $E_D$  es la energía libre de transporte necesaria para mover una cadena en la interfase líquido-sólido,  $\Delta F$  es la energía libre.

Es evidente que para expresar la dependencia de la velocidad de nucleación con la energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable hay que postular un modelo de núcleo.

Cuando un polímero se subenfria a partir del estado fundido, las fluctuaciones de energía libre en la masa dan lugar a orientaciones favorecidas de las cadenas, originando núcleos que sólo son estables cuando alcanzan un determinado tamaño crítico. La energía libre de nucleación vendrá dada por la diferencia entre las energías

libres superficiales del modelo de núcleo y la energía libre de fusión, de acuerdo con la expresión de equilibrio:

$$\Delta F \text{ nucleación} = \Delta F \text{ superf.} - \Delta F \text{ fusión} \quad \text{III-2}$$

Ambas magnitudes fueron calculadas por métodos termodinámico estadísticos por Flory (3)(4). Refiriéndonos a la fusión esta viene determinada por la suma de contribuciones de los cristalitos y por la mezcla de los segmentos cristalinos con los amorfos, considerando que los extremos de cadena pueden tratarse como irregularidades estructurales y ser excluidas del retículo cristalino.

Con estas consideraciones el cambio de energía que acompaña a la fusión puede expresarse por:

$$\frac{\Delta F}{xN} = (1-\lambda)(h_u - Ts_u) + RT \left( \left( \frac{z(1-v_2)}{z_D v_2} + \frac{1}{x} \right) \ln(1-v_2(1-\lambda)) - \mu \right. \\ \left. - (1-v_2)^2 \frac{1-\lambda}{1-v_2 - v_2\lambda} + \frac{1-\lambda}{\xi} \left( \ln v_2^D + \ln \frac{x-\xi+1}{x} \right) \right)$$

III-3

donde el parámetro  $\underline{D}$  es definido por  $(\gamma - 1/zd) \exp(1 - (h_e/RT))$  y  $\frac{1-\lambda}{x}$  es la fracción del polímero en estado cristalino,  $\underline{v_2}$  fracción en volúmen del polímero en el volúmen total polímero-diluyente,  $\underline{x}$  es el número de unidades estructurales por molécula de polímero,  $\underline{N}$  el número de moléculas del polímero,  $\underline{T}$  es la temperatura,  $\underline{R}$  la constante de los gases,  $\underline{\xi}$  la longitud (media) de un cristalito en número de unidades,  $\underline{z}$  es el número de segmentos de la unidad estructural,  $\underline{z_D}$  la razón de los volúmenes de un segmento y el molar del diluyente,  $\underline{h_u}$  la entalpía de fusión por unidad cristalina, y  $\underline{s_u}$  es  $Kz \ln(\gamma - 1/e)$  y  $\underline{\mu}$  un parámetro que da cuenta de la energía de interacción polímero disolvente.

Para calcular el primer término de la ecuación III-2 y desarrollar una teoría adecuada de nucleación es necesario suponer un modelo de núcleo.

Si se supone un núcleo cilíndrico, formado por  $\xi$  unidades de longitud y  $\rho$  secuencias cristalinas en sección, se obtiene en ausencia de diluyente (1):

$$\Delta F = 2\pi^{1/2} \rho \xi^{1/2} q_u - RT \ln D - \xi \rho \Delta f_u - RT (N \ln \lambda - \rho \ln(x - \xi l/x))$$

III-4

donde  $q_u$  es la energía libre interfacial lateral por molécula,  $D$  se redefine como  $\exp(-2\sigma_e/RT)$ , con  $\sigma_e$  el exceso de energía libre interfacial por cadena que emerge de la cara del cristalito normal a la dirección de las cadenas y  $\Delta f_u$  la energía libre de fusión por unidad que se repite para una cadena de peso molecular infinito.

Para pesos moleculares muy elevados  $x \rightarrow \infty, \xi \ll x$ , con lo que la ecuación III-4 queda reducida a:

$$\Delta F = 2\pi^{1/2} \rho \xi^{1/2} q_u - 2\rho \sigma_e - \xi \rho \Delta f_u \quad \text{III-5}$$

Esta función presenta un punto de silla para las condiciones:

$$\left( \frac{\delta \Delta F}{\delta \xi} \right)_\rho = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\delta \Delta F}{\delta \rho} \right)_\xi = 0$$

Las coordenadas de este punto de silla corresponden a las dimensiones críticas del núcleo y viene dadas por:

$$\xi^* = 4 q_e / \Delta f_u \quad \rho^* = 4\pi \frac{q_u^2}{\Delta f_u^2} \quad \Delta F = 8\pi \frac{\sigma_u^2}{\Delta f_u^2} \sigma_e / \Delta f_u^2$$

III-6

Si se establece la aproximación  $\Delta f_u = \Delta H_u \Delta T / T_m$ , en don-

de  $\Delta H_u$  es la entalpía de fusión,  $T_m$  la temperatura de fusión y  $\Delta T$  el subenfriamiento

$$\xi^* = \frac{4 \sigma_e T_m}{\Delta H_u \Delta T} \rho^* \frac{4 \pi \sigma_u^2}{\Delta H_u^2} \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^2 \quad \text{y} \quad \Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_e \sigma_u^2}{\Delta H_u^2} \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^2 \quad \text{III-7}$$

Por otro lado, si se supone un núcleo diferente del anterior, tal como el obtenido por deposición sobre la cara de un cristal presente en el sistema, la ecuación III-4 para este tipo tiene la expresión: (1)

$$\Delta F = 2 \xi \sigma_u + 2 \rho \sigma_e - \xi \rho \Delta f_u + \frac{RT}{x} \xi \rho - \rho \ln \frac{x - \xi + 1}{x} \quad \text{III-8}$$

La aproximación de peso molecular infinito y la condición de equilibrio dan como dimensiones de este núcleo crítico

$$\xi^* = \frac{2 \sigma_e}{\Delta f_u} \quad \rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u} \quad \Delta F^* = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{\Delta f_u} \quad \text{III-9}$$

que pueden expresarse:

$$\xi^* = \frac{2 \sigma_e}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T} \quad \rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T} \quad \Delta F^* = \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{\Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T} \quad \text{III-10}$$

Según las expresiones anteriores  $\Delta F^*$  es proporcional a  $T_m^n / (\Delta T^n)$ . En cualquiera de ambos casos, siendo  $n = 1$  ó  $2$  según que el modelo de núcleo sea bidimensional o tridimensional.

Refiriéndonos de nuevo a la ecuación de Turnbull y Fisher puede deducirse que la velocidad de nucleación se hace 0 tanto en el cero absoluto como en  $T_m$ , presentado un valor máximo a una tempe-

ratura intermedia. A temperatura muy próximas a  $T_m$ , la velocidad de nucleación presenta un coeficiente de temperatura negativo muy grande, como consecuencia de la variación del término  $(T_m / \Delta T)^n 1/T$ , si la  $T_c$  disminuye la velocidad de nucleación aumenta y llega a alcanzar un máximo, por debajo del cual el coeficiente de temperatura de la nucleación se hace positivo como consecuencia del predominio de la energía de transporte  $E_D$ .

En cuanto al coeficiente de temperatura del proceso de crecimiento su estudio ha podido realizarse mediante la medida de velocidades de crecimiento de esferulitas por microscopía, encontrándose un máximo en la velocidad de crecimiento de estas estructuras con un coeficiente de temperatura análogo al de la nucleación. Para homopolímeros la velocidad lineal de crecimiento en las proximidades de la temperatura de fusión cumple la relación general (1):

$$\ln G = \ln G_0 - K \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad \text{III-11}$$

en la que  $G$  es la velocidad de crecimiento y  $n$  tiene el mismo significado anterior.

Finalmente, el establecimiento del coeficiente de temperatura para la velocidad total de cristalización puede expresarse por una ecuación análoga

$$\ln K = \ln K_0 - K' \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad \text{III-12}$$

Esta ecuación puede expresarse en función del tiempo necesario para alcanzar un tanto por ciento determinado de la transformación. Para el 10% de la misma la ecuación vendría dada como

$$\ln(t_{0,1})^{-1} = \ln(t_{0,1})_0^0 - K \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad \text{III-13}$$

A subenfriamientos pequeños el término dominante corresponde a la función de subenfriamiento y un diagrama de ln Ks frente a  $(T_m / \Delta T)^2$  debe corresponder a una línea recta.

Muchos sistemas poliméricos cumplen esta relación que ha permitido el análisis cualitativo de la cinética, aunque presenta fuertes limitaciones; las dos fundamentales son que no tiene en cuenta el tamaño finito de la cadena y la dificultad en obtener las temperaturas de fusión en equilibrio. Estos aspectos serán discutidos mucho más ampliamente cuando realicemos el análisis de nuestros resultados experimentales.

III.2.- TEORIAS DE NUCLEACION PARA TAMAÑO FINITO.

Las ecuaciones expuestas anteriormente son, en sentido estricto sólo aplicables a polímeros de tamaño molecular infinito y han sido revisadas por Mandelkern, Fatou y Howard (5)(6) sobre modelos de cadena de peso molecular finito.

En un sistema de  $N$  moléculas con  $x$  unidades, ordenadas de forma que delimiten un núcleo cilíndrico con una sección de  $\rho$  secuencias y  $\xi$  unidades de longitud, el cambio de energía libre viene determinado por

$$\Delta F = 2(\pi\rho)^{1/2} \xi \sigma_u - \rho RT \ln D - \xi \rho \Delta f_u - RT \left\{ N \ln \left( 1 - \frac{\xi \rho}{xN} \right) - \rho \ln \left( \frac{x - \xi + 1}{x} \right) \right\} \quad \text{III-14}$$

en la que los parámetros tienen el mismo significado que en la ecuación III-3, en esta ecuación es de destacar que los dos últimos términos son los que introducen el efecto de la cadena finita.

Dado que sólo son de interés pequeños valores de la cristalinidad, el primero de los términos  $\ln(1 - \rho \xi / x N)$  puede desarrollarse en serie, con lo que se llega a una ecuación

$$F = 2(\pi\rho)^{1/2} \xi \sigma_u - 2\rho \sigma_e - \rho \xi \Delta f_u - \rho RT \ln \frac{x - \xi + 1}{x} \quad \text{III-15}$$

que también describe una superficie con un punto de silla, cuyas coordenadas determinan las dimensiones de un núcleo de tamaño crítico. Estas dimensiones vienen dadas por

$$\rho^{*1/2} = \frac{2\pi^{1/2} \sigma_u}{\Delta f_u - RT/x - RT/(x - \xi + 1)} \quad \text{III-16}$$

$$\frac{\xi^*}{2} \left[ \Delta f_u - \frac{RT}{x} - \frac{RT}{x-\xi+1} \right] = 2\sigma_e - RT \ln \left( \frac{x-\xi+1}{x} \right) \quad \text{III-17}$$

y por consiguiente

$$\Delta F = \pi^{1/2} \rho^{*1/2} \xi^* \sigma_u \quad \text{III-18}$$

Esta última ecuación es idéntica a la obtenida para polímeros de peso molecular infinito. Si  $\xi$  es muy grande y  $\xi^* \ll x$  las ecuaciones anteriores se reducen a las obtenidas en la aproximación de peso molecular infinito.

Sin embargo, si tales condiciones no se cumplen, existen diferencias apreciables en las dimensiones críticas del núcleo dependiendo del peso molecular y de las condiciones de cristalización. Para especificar la dependencia de las dimensiones críticas y  $\Delta F^*$  con los citados parámetros es necesario postular la dependencia de  $T_m$  sobre el peso molecular.

Mandelkern, Fatou y Howard (6) han extendido el tratamiento al caso de la nucleación por la deposición monomolecular de secuencias de cadena. El cambio de energía libre que acompaña a la formación de un núcleo de este tipo, de  $\xi$  unidades de longitud y  $\rho$  secuencias de anchura viene dada por

$$\Delta F = 2\xi \sigma_u + 2\rho \sigma_e - \rho \xi \Delta f_u + \xi \rho \frac{RT}{x} - \rho RT \ln \frac{x-\xi+1}{x} \quad \text{III-19}$$

de forma equivalente al tratamiento anterior, los dos últimos términos delimitan las contribuciones debidas a la cadena finita.

En el punto de silla, las coordenadas críticas son:

$$\rho^* = \frac{2 \sigma_u}{\Delta f_u - RT/x - RT/(x-\xi^*+1)} \quad \text{III-20}$$

$$\xi^* = \frac{2 \sigma_e - RT \ln \{(x-\xi^*+1)/x\}}{\Delta f_u - \frac{RT}{x}} \quad \text{III-21}$$

$$\Delta F^* = \frac{2 \sigma_u \{2 \sigma_e - RT \ln \{(x-\xi^*+1)/x\}\}}{\Delta f_u - RT/x} = 2 \sigma_u \xi^* \quad \text{III-22}$$

cuando  $x$  queda reducido a los resultados clásicos dada por III.9.

Para el modelo de cadena finita a  $T = T_m$  el valor de  $\rho^*$  se hace infinito, pero no ocurre así con  $\xi^*$ . Puesto que  $\Delta F^*$  según III.22 depende sólo de  $\xi^*$  no será infinito a  $T=T_m$ . Esta conclusión es contraria a la obtenida para peso molecular infinito y muestra teóricamente la posibilidad de formar núcleos a  $T_m$ , como consecuencia de que la barrera termodinámica no es infinita a esa temperatura.

El análisis del coeficiente de temperatura de la nucleación puede realizarse con estas expresiones. Este tratamiento representa un método directo, ya que no requiere más que la estipulación de la temperatura de fusión en equilibrio para peso molecular infinito, su puesto conocido el calor de fusión. Volveremos a insistir sobre estos puntos al comentar nuestros resultados experimentales.

### III.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

El método usual para el análisis del coeficiente de temperatura ha sido representar una función de velocidad, la constante total del proceso, o el tiempo necesario para que ocurra un tanto por ciento de la transformación frente a la función de subenfriamiento.

Como ha quedado indicado anteriormente la ecuación III-13 conduciría a líneas rectas si se especifican las temperaturas de fusión en equilibrio en función del peso molecular. Esto requiere métodos de extrapolación descritos en el capítulo II. Su determinación presenta serias dificultades y constituye un límite del método.

Por otra parte el mecanismo operativo de la nucleación o crecimiento no es directamente deducible a partir de datos cinéticos; la única aproximación posible es considerar los valores del exponente  $n$  de la ecuación de Avrami. Puesto que dicho exponente es en nuestro caso un número entero  $n = 3$  puede suponerse en principio una nucleación homogénea y crecimiento bidimensional. Por tanto la ecuación de velocidad de cristalización puede escribirse en la forma

$$\ln (t_{o,l})^{-1} = \ln (t_{o,l})^{-1} - \frac{E_D}{RT} - \frac{4 \sigma_e \sigma_u}{R \Delta H_u} \frac{T_m}{\Delta T T}$$

Considerando que  $E_D$  es constante en el intervalo de temperaturas que corresponden a los datos dilatométricos, es posible obtener de una representación  $\ln(t_{o,l})^{-1}$  frente a la función  $T_m / \Delta T \cdot T_c$  el valor de la pendiente. La fig. (1) muestra estos resultados para muestras fracciones. En la zona de altos pesos moleculares las pendientes de las rectas son practicamente iguales, pero a medida que el peso molecular disminuye dichas pendientes son cada vez me-

nores. Este hecho es general e independiente del valor asignado a la temperatura de fusión en equilibrio, aunque se modifiquen ligeramente en el intervalo de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , que puede considerarse la incertidumbre de la determinación de  $T_m$  en equilibrio. Por otro lado en el intervalo de subenfriamientos analizados por calorimetría se cumple la linealidad de la función, con resultados similares a los descritos para dilatometría.

Considerados literalmente estos resultados, el cambio de pendiente con el peso molecular debe corresponder a cambios en el factor  $\propto \sigma_u / \Delta H_u$ , es decir, en cualquiera de las magnitudes que intervienen en él. El calor de fusión puede considerarse prácticamente constante e independiente del peso molecular, con lo que el cambio de pendiente corresponde a cambios en el producto  $\propto \sigma_u$ .

Por otra parte, la energía interfacial lateral  $\sigma_u$  es mucho más pequeña que  $\sigma_e$  y puede considerarse independiente del peso molecular. Con estas consideraciones la variación de pendiente corresponde a variación de la energía libre interfacial en la cara 001 del cristal. El valor de  $\sigma_u$  puede fijarse arbitrariamente y, en principio considerarlo igual a 50 cal/mol, valor que se ha venido usando en el análisis cinético del polietileno tanto a partir de datos dilatométricos (7) como en el análisis de crecimiento esferulítico (8). Otros valores de  $\sigma_u$  podrían asignarse sin cambiar las conclusiones finales obtenidas. El valor de  $\sigma_e$  según las consideraciones precedentes cambia desde 5600 a 1800 cal/mol.

Si se considera un crecimiento tridimensional las conclusiones finales obtenidas son análogas. La fig.(2) muestra la función  $\ln(t_{o,1})^{-1}$  frente a  $(T_m / \Delta T)^2 \chi_1 / RT$ , cumpliéndose la linealidad en el intervalo de subenfriamientos analizados y puede verse la variación de las pendientes de estas rectas que son tanto menores cuan-

to menor es el peso molecular. Las pendientes corresponden en este

caso a  $\frac{\delta\pi \quad \sigma_e \quad \sigma_u^2}{\Delta H u^2}$  y por consideraciones análogas a las ante-

riores, el cambio de pendientes corresponde al cambio en  $\sigma_e$ . Por tan to y a partir del análisis del coeficiente de temperatura no es posible determinar el mecanismo de la nucleación, ya que ambas relaciones dan cuenta de los resultados experimentales.

Estos resultados son análogos a los encontrados en otros sistemas poliméricos y especialmente a los hallados en polietileno, sistema exhaustivamente analizado en un gran intervalo de pesos moleculares (9).

El cambio en  $\sigma_e$  con el peso molecular tiene su origen en la naturaleza de la interfase del cristal. Cuando el peso molecular es pequeño, el modo de cristalización debe corresponder a cadenas extendidas, con una interfase menos distorsionada, y por tanto con un valor  $\sigma_e$  más pequeño. A medida que el peso molecular aumenta, el tamaño del cristalino es mucho menor que la longitud de la cadena, dando lugar a un modelo de cadena plegada con entrada no-adyacente que origina una interfase de mayor energía libre interfacial.

Con las consideraciones precedentes, podemos entrar en el análisis del coeficiente de temperatura de la nucleación mediante las ecuaciones propuestas por Mandelkern, Fatou y Howard, (5,6) que requieren exclusivamente fijar  $T_m^0$  para el cálculo de las ecuaciones implícitas, tanto para nucleación bidimensional como tridimensional.

Supuesta la primera ecuación que da el valor crítico  
II-21  $\xi^*$  es una ecuación implícita que ha de resolverse por tanteo, habiéndose utilizado el siguiente método de cálculo:

Sustituyendo  $\Delta f_u$  por la aproximación habitual  $\Delta H(T_m^0 - T)/T_m^0$  y si  $\xi^*$  se supone igual a  $\frac{K}{x}$  donde  $K$  es un número entre 0 y 1, la ecuación III-21 se puede poner:

$$\frac{\Delta H_u(T_m^0 - T_c)}{T_m^0} x - R T_c \ln(1 - k - (1/x)) = 2 \xi - RT \ln(1 - k - (1/x))$$

Para cada valor de  $x$  y  $T_c$  el miembro de la izquierda es una recta de un diagrama  $f(k)$  frente a  $K$  que pasa por el origen. El miembro de la derecha es una curva logarítmica que crece desde un valor próximo a  $\xi_e$  para  $k = 0$ . El punto de intersección de estas dos curvas nos da el valor de  $k$  y por tanto el de  $\xi^*$ , pudiéndose luego calcular los restantes valores  $\rho^*$  y  $\Delta F^*$ .

El método de iteración fué el siguiente:

Se da el valor  $k = 1$  y se calculan los valores de los dos miembros en valor absoluto; si no coinciden se reduce  $k$  a la mitad y se vuelven a calcular y comparar los valores. En caso de que no coincidan puede ocurrir que las diferencias de los valores tengan el mismo signo, en cuyo caso se continua reduciendo  $k$  a la mitad, o que tengan signo distinto con lo que el nuevo  $k$  es la media de los dos anteriores. Se puso como condición de salida que las dos últimas diferencias de  $\xi^*$  fuese menor que una centésima. Conocido el valor de  $\xi^*$  se calculan los valores de  $\rho^*$  y el de la energía libre  $\Delta F^*$  necesaria para la formación de un núcleo de tamaño crítico.

Esto se ha realizado mediante un programa FORTRAN IV procesado en el Centro de Cálculo Electrónico y según el diagrama de flujo siguiente:

$T_m, \Delta H_u$   
 $X_1, T_c$   
 $\sigma_e, \sigma_u$

E

$K1 = 1$   
PAR1, PAR2

NO

$PAR1 - PAR2 <$   
 $0,01$

SI

$DIF1 = PAR1 - PAR2$

$K2 = K1/2$

PAR1, PAR2

$CHI = KX$   
 $RRO = f(\sigma_e)$   
 $EGL = Z \cdot \sigma_u + CHI$

NO

$PAR1 - PAR$   
 $< 0,01$

SI

$X, T_m, \sigma_e, \sigma_u$   
CHI, RRO, EOL  
EGT

$DIF2 = PAR1 - PAR2$

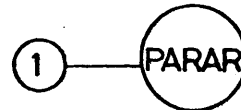
$DIF1 \times DIF2$

$> 0$

$K1 = K2$   
 $DIF1 = DIF2$

$< 0$

$$K2 = \frac{K1 + K2}{2}$$



Antes de entrar en la discusión de los resultados obtenidos es posible estipular una serie de condiciones en cuanto a los valores de  $\sigma_e$ . La primera situación sería aquella representada por la variación de  $\sigma_e$  con el peso molecular de acuerdo con las pendientes obtenidas en la función  $T_m/\Delta T$   $RT$  aún dentro de los errores que pueden ser previstos para el caso de las fracciones de bajo peso molecular.

Por tanto puede calcularse con el programa anteriormente descrito el valor de  $\Delta F^*/RT$  utilizando para la fracción de mayor peso molecular un valor de  $\sigma_e = 5600$  siendo  $\alpha_u = 50$  cal/mol. Todas las fracciones con pesos moleculares comprendidas entre 636000 y 17000 dan lugar a líneas rectas con pendiente menos uno como corresponde a lo previsto por la ecuación III-22. Las tres fracciones de más bajo peso molecular 7300, 4000 y 1200 dan lugar también a líneas a correspondientes valores menores de  $\Delta F^*/RT$  con pendientes mayores en valor absoluto. Este resultado no se altera cualquiera que sean los valores asignados a  $\sigma_e$  (y sus correspondientes a  $\sigma_u$ ). La figura (3) muestra los resultados para la situación  $\sigma_e = 5600$ ,  $\alpha_u = 50$  y  $\sigma = 1500$ ,  $\alpha_u = 177$ .

El primer par de valores corresponden a los asignados al caso del polietileno (10) y los segundos se han tomado haciendo la aproximación, totalmente empírica y adoptada por Booth (11)

$$\alpha_u \approx 0,1 \quad H_u.$$

En ningún caso es posible obtener una única función de  $\log(t_{o,1})^{-1}$  frente a  $\Delta F^*/RT$  para las fracciones de bajo peso molecular, estipulando bien la constancia de  $\sigma_e$  o bien su variación de dicho parámetro disminuyendo según lo hace el peso molecular. Estos resultados demuestran que en la region entre 636000 y 17000

no existe prácticamente variación en  $\sigma_e$  y coincide con los resultados reportados en polietileno ya que corresponde a la región en la que el tamaño crítico del núcleo es mucho más pequeño que la longitud de la cadena extendida, existiendo una morfología de cadena plegada. Por el contrario, las fracciones de bajo peso molecular presentan una discrepancia total con los resultados obtenidos en otros sistemas (7,10). Para que exista una función única de  $\Delta F^*/RT$  con pendiente -1 es necesario asignar a  $\sigma_e$  valores en esta zona de pesos moleculares, superiores a los que corresponden a las fracciones de mas alto peso molecular. La fig. (4) muestra los resultados suponiendo valores de  $\sigma_e=2000$  para las fracciones de 7300, 4000 y 1200, siendo  $\sigma_e$  para el resto de las fracciones igual a 1500 cal/mol. Resultados análogos han sido publicados por Booth y col. (11) en el análisis del crecimiento esferulítico. Sin embargo, estos resultados son opuestos en los que se encuentran en el análisis de cristales maduros de POE en los que  $\sigma_{ec}$  varía con el peso molecular y que han sido justificado por el aumento de la dificultad para disipar las cadenas que emergen de la interfase cuando el peso molecular aumenta. Tambien son diferentes de lo que ocurre en otros sistemas. El análisis del crecimiento esferulítico de polietileno, poliisopreno y polisiloxanos (8) y el análisis de la cristalización en bloque de PE(5,6) ha mostrado que  $\sigma_e$  aumenta al aumentar el peso molecular en la región de 100 a 1000 unidades. ~~La~~ explicación de estas diferencias, que se ~~mantienen~~ como veremos en el capítulo IV, en el análisis del crecimiento esferulítico puede explicarse sobre las siguientes consideraciones:

En primer lugar todo el desarrollo teórico esta basado en la teoría de Flory-Huggins y exige que la distribución de con-

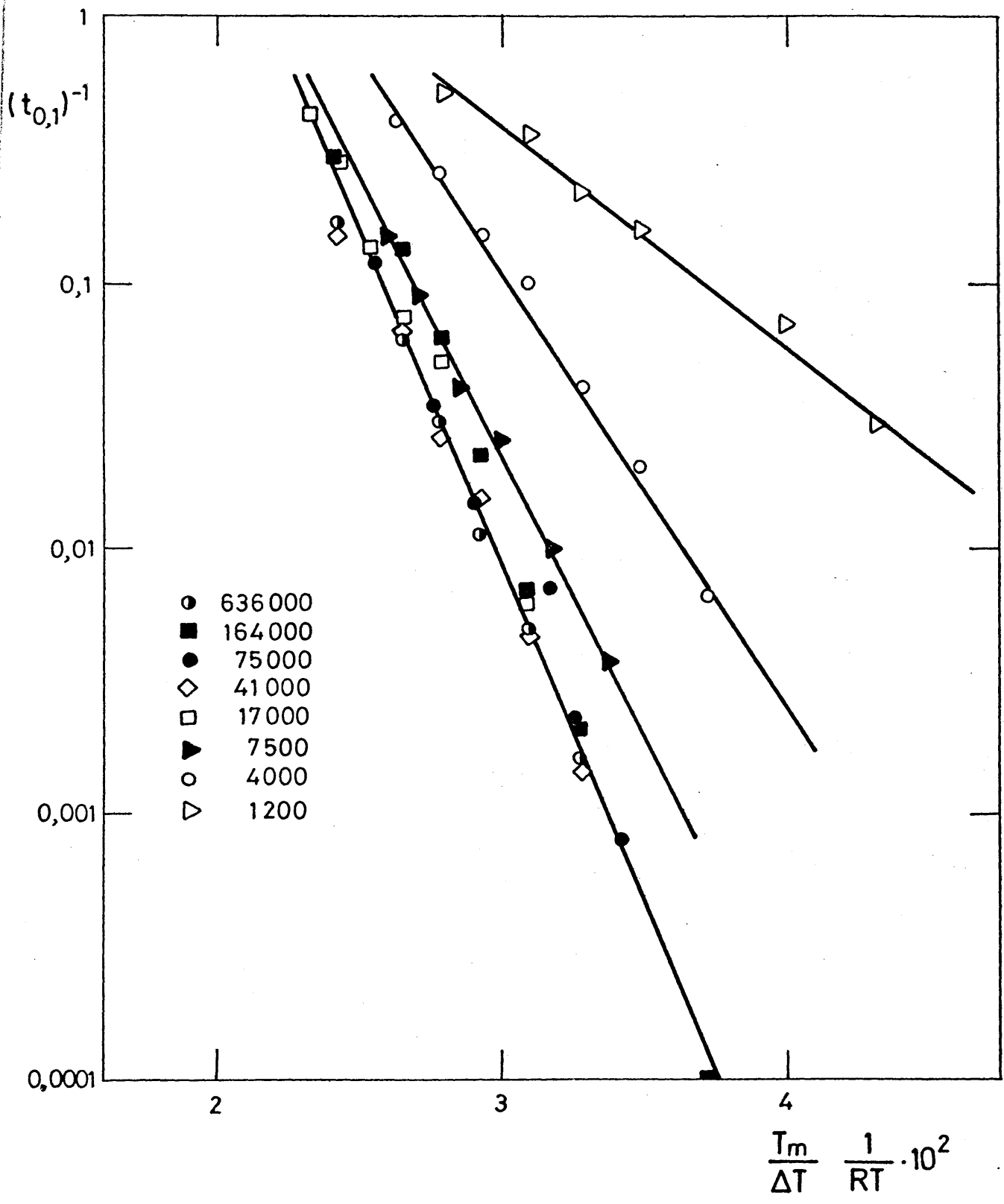
figuraciones sea gaussiana, lo que sólo se cumple a partir de un valor del número de enlaces de la cadena. Esto corresponde para el POE a  $N=530$  (12) valor muy superior al que corresponde a la fracción de peso molecular 7300.

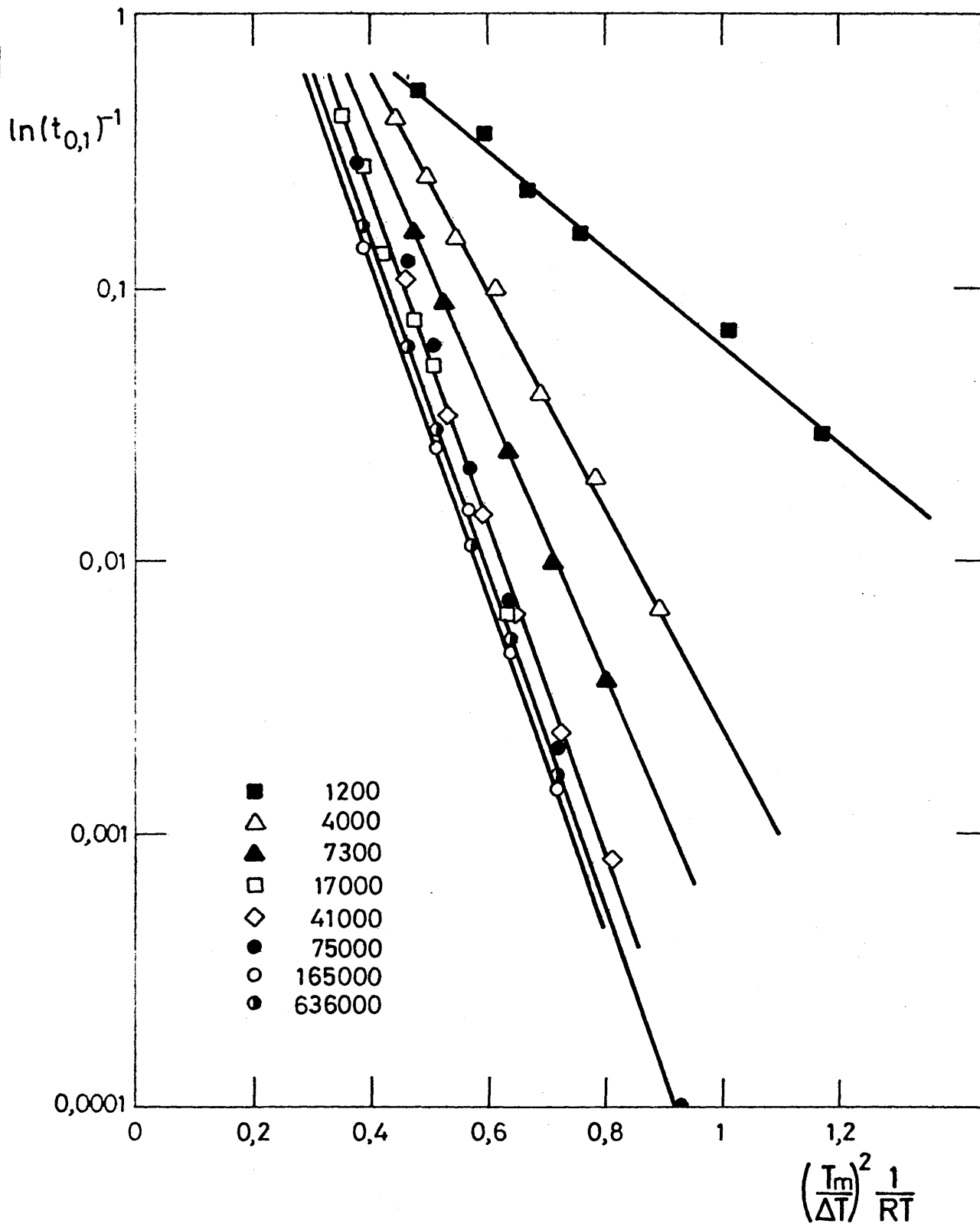
Por otro lado, aún tratándose de fracciones, el peso molecular determinado debe corresponder a una distribución de pesos moleculares y la incertidumbre en este parámetro y en esta región, así como la existencia de irregularidades estructurales, no analizables por las técnicas convencionales de caracterización, afectan fuertemente el comportamiento de cristalización. El análisis de la estructura laminar de POE de bajo peso molecular, realizado por Skonlios et al. (13) ha mostrado que a los mas bajos subenfriamientos y pesos moleculares comprendidos entre 4000 y 1200 existe un fraccionamiento durante la cristalización como consecuencia de la distribución de tamaños moleculares en la muestra, dando lugar a laminillas de distinto espesor. A subenfriamientos grandes sólo existen estructuras de espesor constante, en tanto que a subenfriamientos pequeños, las colas de bajo peso molecular quedan en estado líquido. Cuando este sistema se subenfriaba da lugar a laminillas de menor espesor correspondientes a dichas colas de bajo peso molecular. El espesor de las laminillas, el número de pliegues de la cadena y el grado de cristalinidad son funciones de la  $T_c$ , dando lugar a una variación discontinua de estos parámetros, indicación de que los extremos de cadena no estan localizados dentro de dichas laminillas. En la zona de bajos pesos moleculares, la existencia de grandes cilios conduciría a un aumento de la  $\rho_c$ .

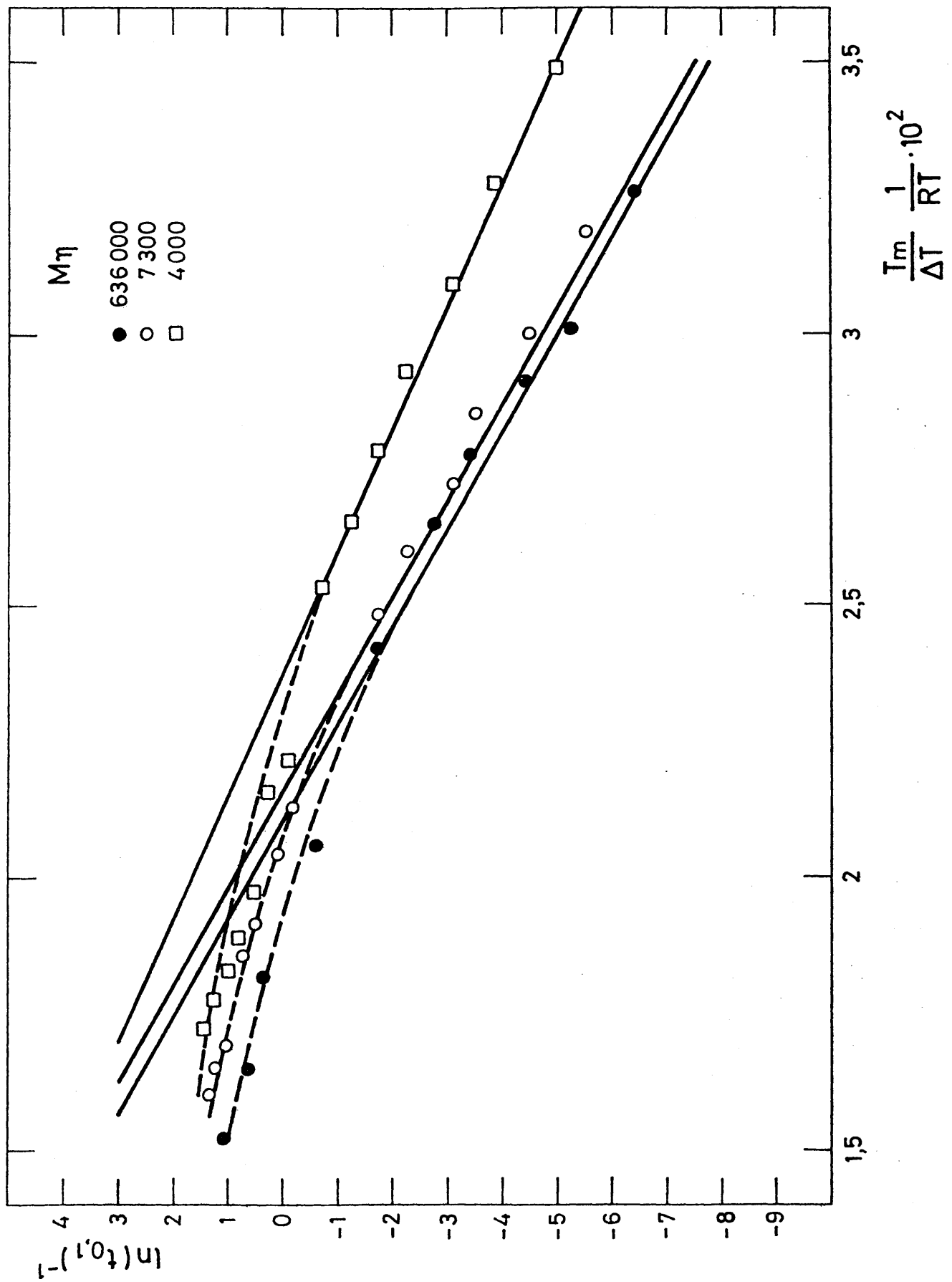
El examen por rayos X para una fracción de peso molecu-

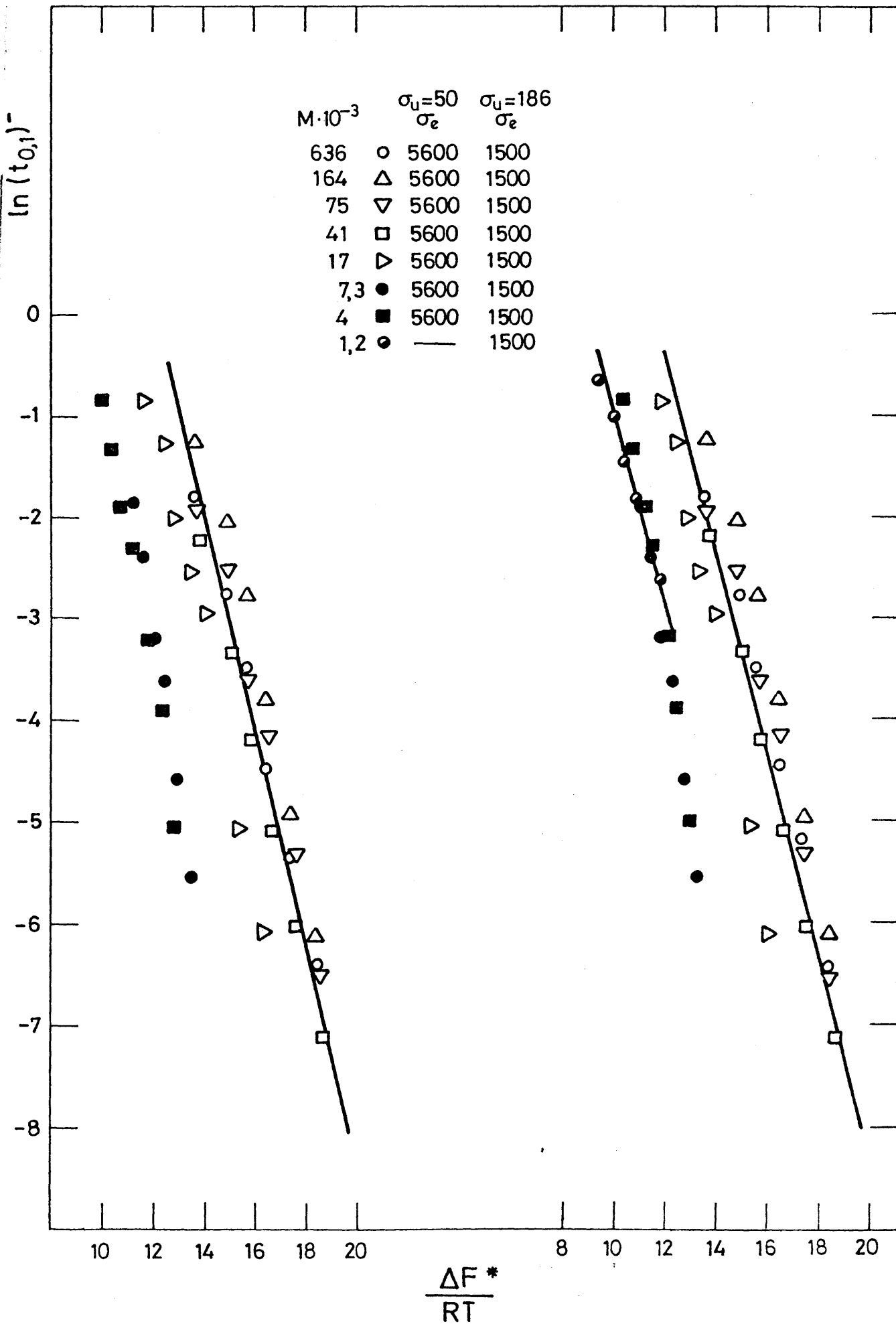
lar M=12650 ha mostrado que los espaciados corresponden a fracciones 1, 1/2, 1/3, 1/4, ... de la longitud de la cadena extendida, o lo que es lo mismo que la cadena esta completamente extendida o se pliega 1, 2, 3 etc. La pequeñísima polidispersidad existente en esta muestra daría lugar a la formación de cilios con el resto de la cadena en exceso de valor entero permaneciendo en la interfase. Esto daría lugar a una energía interfacial más alta en esta región de pesos moleculares, lo que explica nuestros resultados experimentales.

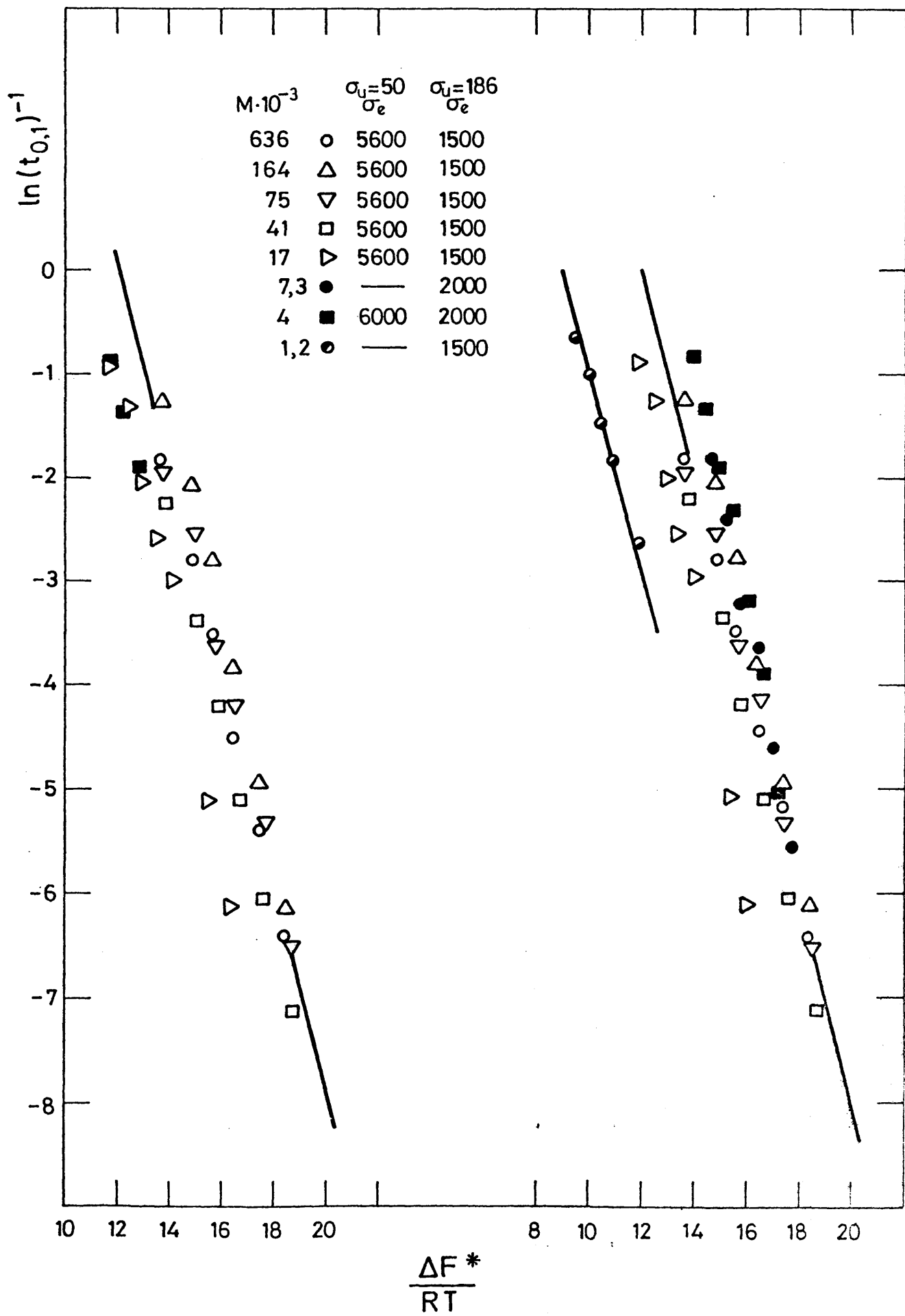
Finalmente vamos a comentar los resultados calorimétricos La fig.(5) muestra dichos resultados conjuntamente con los obtenidos a bajos subenfriamientos por dilatometría. La curvatura de la función  $\log(t_{o,1})^{-1}$  frente a  $T_m/\Delta T$ . RT literalmente considerada representaría un cambio de  $\sigma_e$  a grandes subenfriamientos con valores menores para este parámetro. Sin embargo en esta región la energía de transporte en la interfase cristal-líquido que puede considerarse constante en la región de  $\Delta T_{-->0}$  juega un papel fundamental en la velocidad total de nucleación a subenfriamientos relativamente grandes. El máximo en la velocidad de cristalización que ha sido determinada experimentalmente en algunos sistemas (14) corresponde a la region en la que  $E_D$  es el factor condicionante de la cristalización. Los subenfriamientos alcanzados en este trabajo mediante la técnica calorimétrica permite la aproximación a dicho máximo dando lugar a la curvatura observada. Evidentemente es la primera vez que se publica en este sistema, ya que los trabajos previos de Booth (16) y Godovski (15) corresponden a subenfriamientos pequeños.











BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. Mandelkern; "Crystallization of Polymers". McGraw Hill Book  
N.Y. 1964
- 2.- D. Turnbull, J.G. Fisher; J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)
- 3.- P.J. Flory; J. Chem. Phys. 10, 51, (1942)
- 4.- P.J. Flory; J. Chem. Phys. 17, 223, (1949)
- 5.- L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard; J. Phys. Chem. 68, 3386  
(1964)
- 6.- L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard; J. Phys. Chem. 69, 956  
(1965)
- 7.- J.M. Barrales-Rienda, J.M.G. Fatou; J. Polymer Sci. A2, 7, 1755  
(1969)
- 8.- C. Devoy, L. Mandelkern; J. Polymer Sci. A2, 7, 1883 (1969)
- 9.- E.Ergoz, J.G. Fatou, L. Mandelkern; Macromolecules 5, 147, (1972)
- 10.- C. Bourland, L. Mandelkern; J. Polymer Sci. A2, 7, 1755 (1969)
- 11.- D.R. Beech, C. Booth, C.J. Pickles, RR Sharpe, J.R.S. Waring;  
Polymer, 13, 246, (1972)
- 12.- E. Riande. Resultados no publicados
- 13.- J. P. Arlie, P.A. Spegt, A.E. Skoulios; Makromol. Chem. 99, 160  
(1966)
- 14.- J.P. Arlie, P.A. Spegt, A.E. Skoulios; Makromol. Chem. 104,  
212 (1967)
- 15.- L.A. Wood; Rubber Chem. Techn. 36, 103 (1963)
- 16.- Y. Godovsky, G.L. Slonimsky, N.M. Garbar; J. Polymer Sci. Part C  
38, 1, (1972)
- 17.- D.R. Beech, C. Booth, I.H. Hillier, C.J. Pickles; Eur. Polymer  
J. 8, 799, (1972)

GRADO DE POLIMERIZACION = 14500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
6.0	0.16667	-1.7913	0.1359E 02	327.0	8890.0	88.9	0.8
16.0	0.06250	-2.7726	0.1486E 02	329.0	9779.8	97.8	0.9
33.0	0.03030	-3.4965	0.1560E 02	330.0	10295.0	102.9	0.9
66.0	0.01136	-4.4773	0.1642E 02	331.0	10867.4	108.7	1.0
210.0	0.00476	-5.3471	0.1733E 02	332.0	11507.4	115.1	1.0
620.0	0.00161	-6.4297	0.1836E 02	333.0	12227.4	122.3	1.1

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
6.0	0.16667	-1.7918	0.1354E 02	327.0	8858.3	23.8	3.0
16.0	0.06250	-2.7726	0.1481E 02	329.0	9745.2	26.2	3.2
33.0	0.03030	-3.4965	0.1554E 02	330.0	10258.1	27.6	3.4
66.0	0.01136	-4.4773	0.1636E 02	331.0	10829.0	29.1	3.6
210.0	0.00476	-5.3471	0.1727E 02	332.0	11466.3	30.8	3.8
620.0	0.00161	-6.4297	0.1829E 02	333.0	12183.4	32.8	4.1

TABLA IV

GRADO DE POLIMERIZACION = 3750.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.  
 ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50.

10	1/E10	LOG(1/E10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RR
.4	0.29412	-1.2238	0.1362E 02	327.0	8908.4	89.1	0.
7.6	0.13158	-2.0281	0.1490E 02	329.0	9802.1	98.0	0.
6.0	0.06250	-2.7726	0.1564E 02	330.0	10319.8	103.2	0.
5.0	0.02222	-3.8067	0.1646E 02	321.0	10895.2	109.0	1.
4.0	0.01714	-4.9416	0.1733E 02	332.0	11538.7	115.4	1.
3.0	0.00217	-6.1312	0.1841E 02	333.0	12262.8	122.6	1.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.  
 ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

E10	1/E10	LOG(1/E10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RR
3.4	0.29412	-1.2238	0.1357E 02	327.0	8876.4	23.9	3.
7.6	0.13158	-2.0281	0.1484E 02	329.0	9766.8	26.3	3.
6.0	0.06250	-2.7726	0.1558E 02	330.0	10282.8	27.6	3.
5.0	0.02222	-3.8067	0.1640E 02	331.0	10855.9	29.2	3.
4.0	0.01714	-4.9416	0.1732E 02	332.0	11497.3	30.9	3.
3.0	0.00217	-6.1312	0.1835E 02	333.0	12218.1	32.8	4.

TABLA V

GRADO DE POLIMERIZACION = 1800.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
7.0	0.14286	-1.9459	0.1366E 02	327.0	8935.6	89.4	0.8
13.0	0.07692	-2.5649	0.1495E 02	329.0	9835.3	98.4	0.9
38.0	0.02632	-3.6376	0.1569E 02	330.0	10356.9	103.6	0.9
65.0	0.01538	-4.1744	0.1652E 02	331.0	10936.8	109.4	1.0
205.0	0.00488	-5.3230	0.1745E 02	332.0	11585.4	115.9	1.0
680.0	0.00147	-6.5221	0.1849E 02	333.0	12315.9	123.2	1.1

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
7.0	0.14286	-1.9459	0.1361E 02	327.0	8902.5	23.9	3.0
13.0	0.07692	-2.5649	0.1489E 02	329.0	9799.0	26.3	3.3
38.0	0.02632	-3.6376	0.1563E 02	330.0	10318.1	27.7	3.4
65.0	0.01538	-4.1744	0.1646E 02	331.0	10895.7	29.3	3.6
205.0	0.00488	-5.3230	0.1738E 02	332.0	11541.9	31.0	3.8
680.0	0.00147	-6.5221	0.1842E 02	333.0	12269.5	33.0	4.1

TABLA VI

GRADO DE POLIMERIZACION = 925.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
9.2	0.10870	-2.2192	0.1374E 02	327.0	8986.5	89.9	0.8
29.0	0.03448	-3.3673	0.1504E 02	329.0	9897.8	99.0	0.9
68.0	0.01471	-4.2195	0.1580E 02	330.0	10426.4	104.3	0.9
165.0	0.00606	-5.1059	0.1664E 02	331.0	11014.9	110.1	1.0
430.0	0.00233	-6.0638	0.1758E 02	332.0	11673.7	116.7	1.0
1250.0	0.00080	-7.1309	0.1864E 02	333.0	12416.3	124.2	1.1

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
9.2	0.10870	-2.2192	0.1369E 02	327.0	8951.2	24.1	3.0
29.0	0.03448	-3.3673	0.1498E 02	329.0	9858.2	26.5	3.3
68.0	0.01471	-4.2195	0.1573E 02	330.0	10384.7	27.9	3.5
165.0	0.00606	-5.1059	0.1657E 02	331.0	10970.0	29.5	3.7
430.0	0.00233	-6.0638	0.1751E 02	332.0	11625.5	31.3	3.9
1250.0	0.00080	-7.1309	0.1857E 02	333.0	12364.7	33.2	4.1

TABLA VII

GRADO DE POLIMERIZACION = 386.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
2.3	0.43478	-0.8329	0.1192E 02	323.0	7698.5	77.0	0.7
3.5	0.28571	-1.2528	0.1237E 02	324.0	8015.3	80.2	0.7
7.4	0.13514	-2.0015	0.1286E 02	325.0	8359.5	83.6	0.7
13.0	0.07692	-2.5649	0.1340E 02	326.0	8734.6	87.3	0.8
19.0	0.05263	-2.9444	0.1398E 02	327.0	9145.2	91.5	0.8
160.0	0.00625	-5.0752	0.1534E 02	329.0	10094.2	100.9	0.9
450.0	0.00222	-6.1092	0.1613E 02	330.0	10647.0	106.5	1.0

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
2.3	0.43478	-0.8329	0.1186E 02	323.0	7660.2	20.6	2.6
3.5	0.28571	-1.2528	0.1231E 02	324.0	7974.9	21.4	2.7
7.4	0.13514	-2.0015	0.1279E 02	325.0	8316.3	22.4	2.8
13.0	0.07692	-2.5649	0.1333E 02	326.0	8688.2	23.4	2.9
19.0	0.05263	-2.9444	0.1391E 02	327.0	9095.1	24.4	3.0
160.0	0.00625	-5.0752	0.1525E 02	329.0	10035.4	27.0	3.3
450.0	0.00222	-6.1092	0.1603E 02	330.0	10582.4	28.4	3.5

TABLA VIII

GRADO DE POLIMERIZACION = 166.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 5600.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 50.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
6.5	0.15385	-1.8718	0.1112E 02	320.0	7116.0	71.2	0.6
11.0	0.09091	-2.3979	0.1151E 02	321.0	7389.5	73.9	0.7
25.0	0.04000	-3.2189	0.1193E 02	322.0	7685.4	76.9	0.7
38.0	0.02632	-3.6376	0.1239E 02	323.0	8006.5	80.1	0.7
100.0	0.01000	-4.6052	0.1290E 02	324.0	8356.5	83.6	0.8
260.0	0.00335	-5.5607	0.1345E 02	325.0	8739.5	87.4	0.8

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
6.5	0.15385	-1.8718	0.1100E 02	320.0	7042.4	18.9	2.4
11.0	0.09091	-2.3979	0.1138E 02	321.0	7308.9	19.6	2.4
25.0	0.04000	-3.2189	0.1180E 02	322.0	7596.1	20.4	2.5
38.0	0.02632	-3.6376	0.1224E 02	323.0	7906.7	21.3	2.6
100.0	0.01000	-4.6052	0.1272E 02	324.0	8244.2	22.2	2.8
260.0	0.00385	-5.5607	0.1325E 02	325.0	8611.3	23.1	2.9

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 2000.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
6.5	0.15385	-1.8718	0.1469E 02	320.0	9398.5	25.3	2.4
11.0	0.09091	-2.3979	0.1519E 02	321.0	9754.2	26.2	2.4
25.0	0.04000	-3.2189	0.1574E 02	322.0	10137.9	27.3	2.5
38.0	0.02632	-3.6376	0.1634E 02	323.0	10553.2	28.4	2.6
100.0	0.01000	-4.6052	0.1698E 02	324.0	11004.4	29.6	2.8
260.0	0.00385	-5.5607	0.1769E 02	325.0	11496.0	30.9	2.9

TABLA IX

GRADO DE POLIMERIZACION = 90.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.  
ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
2.3	0.43478	-0.8329	0.1042E 02	317.0	6604.5	17.8	2.2
3.8	0.26316	-1.3350	0.1075E 02	318.0	6840.1	18.4	2.3
6.6	0.15152	-1.8871	0.1112E 02	319.0	7093.6	19.1	2.4
10.0	0.10000	-2.3026	0.1151E 02	320.0	7366.4	19.8	2.5
25.0	0.04000	-3.2189	0.1193E 02	321.0	7661.1	20.6	2.6
50.0	0.02000	-3.9120	0.1239E 02	322.0	7981.2	21.5	2.7
50.0	0.00667	-5.0106	0.1289E 02	323.0	8329.2	22.4	2.8

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 2000.  
ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RR
2.3	0.43478	-0.8329	0.1392E 02	317.0	8827.8	23.7	2.
3.8	0.26316	-1.3350	0.1438E 02	318.0	9144.6	24.6	2.
6.6	0.15152	-1.8871	0.1487E 02	319.0	9485.0	25.5	2.
10.0	0.10000	-2.3026	0.1539E 02	320.0	9852.1	26.5	2.
25.0	0.04000	-3.2189	0.1597E 02	321.0	10250.0	27.6	2.
50.0	0.02000	-3.9120	0.1659E 02	322.0	10681.0	28.7	2.
50.0	0.00667	-5.0106	0.1726E 02	323.0	11151.1	30.0	2.

TABLA X

GRADO DE POLIMERIZACION = 27.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL BASAL = 1500.

ENERGIA LIBRE INTERFACIAL LATERAL = 186.

T10	1/T10	LOG(1/T10)	EGL/RT	TC	EGL	CHI	RRO
1.9	0.52632	-0.6419	0.9434E 01	306.0	5773.4	15.5	2.1
2.7	0.37037	-0.9933	0.1006E 02	308.0	6198.1	16.7	2.4
4.3	0.23256	-1.4586	0.1042E 02	309.0	6441.7	17.3	2.5
6.2	0.16129	-1.8245	0.1083E 02	310.0	6712.8	18.0	2.7
14.0	0.07143	-2.6391	0.1132E 02	312.0	7375.5	19.8	3.3

SIGE ALTO

TABLA XI

CRECIMIENTO ESFERULITICO EN POLI(OXIDO DE ETILENO).-

#### IV.- CRECIMIENTO ESFERULITICO EN POLI(OXIDO DE ETILENO)

##### IV.1.- Microscopia de polímeros cristalinos

Los polímeros cristalinos investigados por microscopía óptica presentan características peculiares y comunes como consecuencia de su carácter macromolecular. En primer lugar, hemos de señalar que un gran número de polímeros cristalizan bajo diferentes formas de estructuras moleculares Geil (1), Keller (2) (3) e Ingram y Peterlin(4) han indicado un gran número de distintas superestructuras entre las que cabe destacar los monocristales poliméricos, las dendritas, dendritas y esferulitas. La existencia de unas u otras formas viene condicionada por el modo en que se desarrolla la cristalización del sistema y, fundamentalmente, de las condiciones térmicas y cinéticas.

La morfología más típica de los polímeros cristalizados a partir del estado fundido corresponde a las esferulitas que presentan simetría radial y una fuerte birrefringencia, de modo que, observados por microscopía con luz polarizada presentan una cruz de Malta típica.- (1,2,5)-

Las esferulitas son cuerpos cristalinos que se desarrollan a partir de estructuras submicroscópicas por ramificación a partir de un núcleo, de modo que su morfología se origina de estructura fibrilares, aunque otras subestructuras pueden dar lugar a esferulitas. Si se acepta un mecanismo de ramificación, el crecimiento esferulítico comenzará por un agregado cristalino complejo que radia estructuras cristalinas en todas direcciones.

Independientemente del modo en que tenga lugar dicho crecimiento, este es función del subenfriamiento del sistema siendo tanto más rápido cuando mayor es aquél.

de Malta ya citada o bien aparecer como una serie de círculos concéntricos claros y oscuros alternantes, dependiendo del mayor o menor paso de la hélice. En general, los dos tipos más comunes de esferulitas corresponden a estructuras en bandas o en estructuras radiales con birrefringencia positiva o negativa. Las diferentes morfologías observadas dependen, de la propia estructura del polímero, de su peso molecular y distribución, de la historia térmica bajo la que se desarrolla la cristalinidad, la viscosidad del medio, de la posible presencia de diluyentes o disolvente (2,3,9).

El efecto de la estructura y del peso molecular es muy marcado, no sólo en cuanto a morfología sino también en cuanto a la velocidad de crecimiento de estas estructuras habiéndose observado en varios sistemas (2)(3),(8).

El factor más importante, sin embargo, es la historia térmica del sistema y la temperatura de cristalización del mismo como ha sido demostrado en los casos de las poliamidas y poliésteres (8) y puede ser consecuencia del distinto modo de ordenación submicroscópica o por la posibilidad de cristalización en diferentes sistemas o modificaciones cristalinas, como es el caso de las propias poliamidas ya citadas o los ejemplos del polipropileno (11) y del poli(óxido de metileno)(12).

La viscosidad del medio puede ser origen de las diferentes estructuras encontradas (2)(3), ya esta a su vez depende del peso molecular, en los sistemas cristalizados a partir del fundido, o bien de la concentración de diluyentes o disolventes en sistemas diluidos. En presencia de estos últimos, su naturaleza química, las interacciones polímero-disolvente y la posibilidad de que el disolvente forme parte de la celdilla unidad, condicionan la morfología obtenida (10), siendo típico el fenómeno de inducción de la cristalización en siste-

mas no cristalizables a partir del fundido (9) o la influencia de trazas de humedad en la morfología del poli(adipato de etileno)(5).

Por otro lado, la velocidad lineal de crecimiento de las esferulitas a una temperatura dada es un proceso controlado por la nucleación del sistema. La velocidad de crecimiento  $\underline{G}$  puede expresarse por

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_D}{RT_c} - \frac{\Delta F}{RT_c} \quad \text{IV-1}$$

en la que  $G_0$  es una constante, y  $\underline{E_D}$  y  $\underline{\Delta F}$  son las energías para el transporte en la interfase líquido-cristal y la energía libre de nucleación respectivamente, definida como ha quedado indicado en el capítulo III.

Puesto que el crecimiento esferulítico representa la formación de cristalitos sobre núcleos ya formados, el modo de crecimiento se ha admitido como la deposición de las cadenas sobre las caras del cristal, por un mecanismo bidimensional que conduce, para peso molecular infinito a una función del tipo

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_D}{RT_c} - K \frac{T_m}{T_c(T_m - T_c)} \quad \text{IV-2}$$

Muchos sistemas han sido analizados de acuerdo con esta hipótesis, cumpliéndose la linealidad, a bajos subenfriamientos entre  $\ln G$  y  $T_m/T_c \Delta T$ .

Análisis previos, han demostrado en polietileno la gran influencia del peso molecular (13) y al análisis del crecimiento esferulítico en polietileno, poli(tetrametil p-sulfenileno(loxano) y poli(1,4 trans isopreno)(14), de acuerdo con la teoría de nucleación para cadenas de peso infinito,(16), siguiendo el tratamiento teórico des-

critico en el cap.III. ha demostrado que el crecimiento esferulítico es una función única de la energía libre de nucleación si se supone, en función del peso molecular, una variación de la energía libre interfacial en la base del cristalito.

#### IV.2.- MORFOLOGIA Y CRECIMIENTO ESFERULITICO EN POLI(OXIDO DE ETILENO)

El análisis de la morfología y el crecimiento del POE ha sido objeto de numerosos trabajos previos, aunque muchos de los resultados han sido obtenidos sobre muestras no fraccionadas o con distribuciones relativamente amplias, y, en general, en un intervalo de pesos moleculares relativamente pequeño.

El POE da lugar a partir del estado fundido, a esferulitas muy desarrolladas, y que alcanzan diámetros del orden de varios micras. Dichas esferulitas cuando se obtienen a subenfriamientos relativamente grandes, son circulares y presentan un borde nítido entre la esferulita y el fundido, aunque la habitual cruz de Malta no es tan clara como en otros sistemas. Si el subenfriamiento es pequeño se ha encontrado que la esferulita se deforma en los bordes, dando lugar a un sistema aparentemente fibrilar y deformado, siendo aparente la naturaleza dendrítica, de ramificación en el crecimiento de la esferulita (16,17).

Posteriormente (18) han encontrado dos tipos de esferulitas en este polímero que presentan distinta orientación radial. Kovacs y col.(19) han demostrado que cuando se utiliza un procedimiento de auto-siembra, el crecimiento del POE a partir del estado fundido tiene lugar en forma de monocristales laminares regulares idénticos a las laminillas que se obtienen cuando se cristalizan los polímeros a partir de disoluciones diluidas. La forma y el espesor de estas laminillas varían entre 100 y 500 Å, dependiendo de la temperatura de cristalización y del peso molecular.

El posterior crecimiento conduce a terrazas en espiral generadas por dislocaciones, de modo que los cristales degeneran gradualmente durante el crecimiento en hedritas y esferulitas.

Esto da lugar a una técnica de "autodecoración" originada por los defectos sobre la superficie que sirven como núcleos para una posterior cristalización al subenfriar, dando lugar a la aparición de esferulitas en los bordes e incluso en la superficie de los cristales previamente formados.

Por otra parte el crecimiento esferulítico en este sistema ha sido analizado sobre muestras no fraccionadas, estableciendo temperaturas de fusión en equilibrio no adecuadas (20,21,22) sin tener en cuenta la influencia del peso molecular utilizando técnicas de autosiembra para dar lugar a una concentración de núcleos constante Kovacs y col. han analizado el crecimiento de sus monocristales decorados. Finalmente y durante el transcurso de esta investigación Booth y col.(23) y Godovski y col.(24) han publicado sus resultados para fracciones de bajo peso molecular. Sus resultados adolecen de serias limitaciones. En primer lugar la temperatura de fusión previa es demasiado pequeña, lo que hace sospechar un fenómeno de autosiembra en el sistema. En segundo lugar no dan cuenta del tipo y la variación de la estructura en función del peso molecular. Por todas estas razones, se ha considerado de fundamental importancia el estudio de la morfología y la cinética del crecimiento esferulítico que cubren el más amplio intervalo indicado en la literatura, y que complementa el análisis cinético y termodinámico de la cristalización del POE.

### IV.3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### IV.3.1.- Aparatos

Se ha usado un microscopio Zetopan-Pol de la casa Reichert, que lleva incorporados un analizador y un polarizador giratorios. La longitud del tubo es de 150 mm. y se dispuso de distintos oculares y un objetivo apocromático de 10 aumentos y 7 mm. de distancia focal (25,26,27). Se trabajó en luz transmitida, con iluminación proporcionada por una lámpara de Hg de bajo voltaje (12 volt.)

El microscopio permite por desviación de la óptica, la obtención de microfotografías, las cuales se tomaron con una máquina Remica III y película Kodak Panatomic de 16 DIN y grano fino. La medida de la intensidad lumínica transmitida era realizada por un exposímetro Remiphot, que proporciona automáticamente la exposición necesaria para la fotografía.

Se utilizó también una platina calentable FP2 de la casa Metler, que se fija al estático del microscopio por dos grapas de sujeción, y que va conectada a una unidad de control de temperatura FP5 de la misma casa. Este sistema tiene una corrección automática del calor suministrado, controlado por la señal transmitida por un termopar embutido en la platina a la unidad de control, la cual mediante un circuito que incluye un sistema de cuarzo incrementa o disminuye la energía suministrada al conjunto de la platina por una resistencia de platino. La termostatación del conjunto se logra por la circulación de aire, forzada por un ventilador acoplado a la platina. La temperatura puede mantenerse constante con una oscilación de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  durante períodos del orden de una hora.

#### IV.3.2.- Calibrado

Para la determinación de los radios de las esferulitas se usó un micrómetro ocular, que se calibró (4) mediante una escala gradaada, grabada sobre un portaobjetos.

La platina calentable se calibró frente a distintas muestras patrones, determinando un punto de fusión, obteniéndose una exacta concordancia entre las temperaturas leídas y las encontradas en las tablas.

En cuanto a las condiciones de constancia de temperatura, se midió ésta por medio de un termopar Fe-constantan conectado a un galvanómetro de espejo y se registraron medidas a distintos tiempos observándose una variación de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  en todo el tiempo considerado. Comprobándose asimismo la linealidad de los programas de incremento de temperatura.

#### IV.3.3.- Procedimiento Operativo.

Las observaciones que se hicieron fueron de dos tipos:

- a) Microfotografías de las estructuras cristalinas a distintos tiempos y temperaturas de cristalización, así como en distintas condiciones de cristalización, que serán explicadas más adelante.
- b) La velocidad de crecimiento de estas entidades cristalinas a distintas temperaturas de cristalización.

Para ello se preparó una pequeña cantidad de muestra en un portaobjetos, la cual se fundía y cubría con un cubreobjetos de 0,18 mm. de espesor, dejando cristalizar después la muestra. Posteriormente se colocaba el conjunto sobre un calentador a  $110^{\circ}\text{C}$  y se mantenía a esta temperatura durante 5 minutos, transfiriéndose a continuación

a la platina calentable, previamente estabilizada a la temperatura de cristalización deseada. El micrómetro ocular se colocaba centrado con la esferulita con la ayuda de los mandos laterales y se registraba el radio de la esferulita a distintos tiempos.

#### IV.4.- RESULTADOS Y DISCUSION

Refiriéndonos en primer lugar a la morfología de las esferulitas obtenidas, ésta depende del peso molecular, de la  $T_c$  y de los tratamientos térmicos posteriores.

Cuando el peso molecular es superior a 17000 y a la cristalización tiene lugar a subenfriamientos relativamente pequeños las esferulitas son de simetría radial y fibrilares, mostrando una cruz de Malta no tan marcada como en otros polímeros, sin delimitación de sus brazos como consecuencia de que el eje principal de la indicatriz no es totalmente paralelo a la dirección de uno de los planos de polarización aunque no esté muy alejado de ella. La figura (1) ilustra el crecimiento de la fracción de peso molecular  $M=636000$  para una  $T_c$  de  $52^\circ\text{C}$  en función del tiempo.

Por el contrario, cuando el peso molecular es inferior a 17000, por ejemplo  $M=4500$  y para una  $T_c$  elevada ( $50^\circ\text{C}$ ) aunque la iniciación y el crecimiento posterior esferulítico es similar a medida que la esferulita crece aparece una deformación de la misma, pasando de una forma inicial fig.(2) a estructuras poligonales como puede apreciarse en la fig.(3).

Este cambio de morfología es consecuencia del subenfriamiento relativo de las esferulitas, ya que en la zona de bajos pesos moleculares el subenfriamiento relativo es mucho menor que en la zona de altos pesos moleculares, y coincide con los datos previos de Price (17).

A tiempos prolongados de cristalización y en aquellos casos en que no hay impedimento entre esferulitas, el crecimiento en

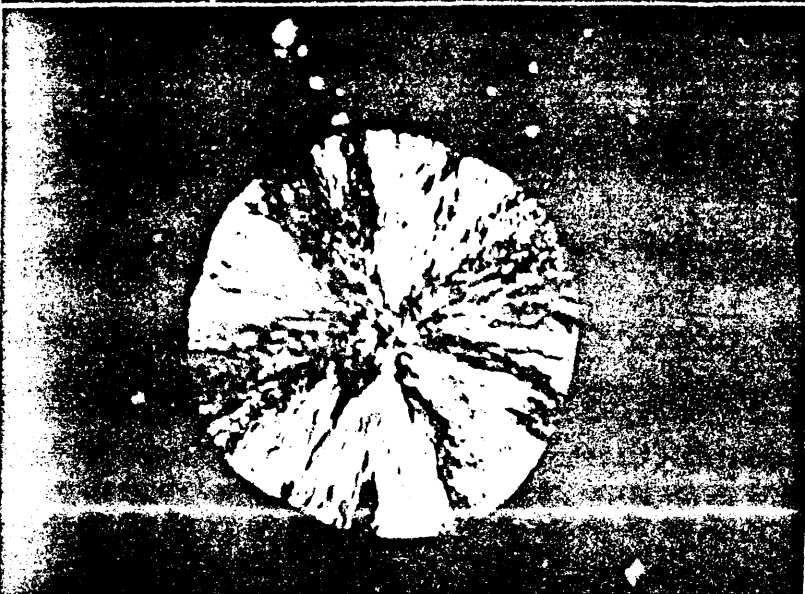
$$M = 636 \times 10^3$$

$$T_c = 52^\circ \text{C}$$

$$t = 2'5''$$



$$t = 3'10''$$



$$t = 4'25''$$

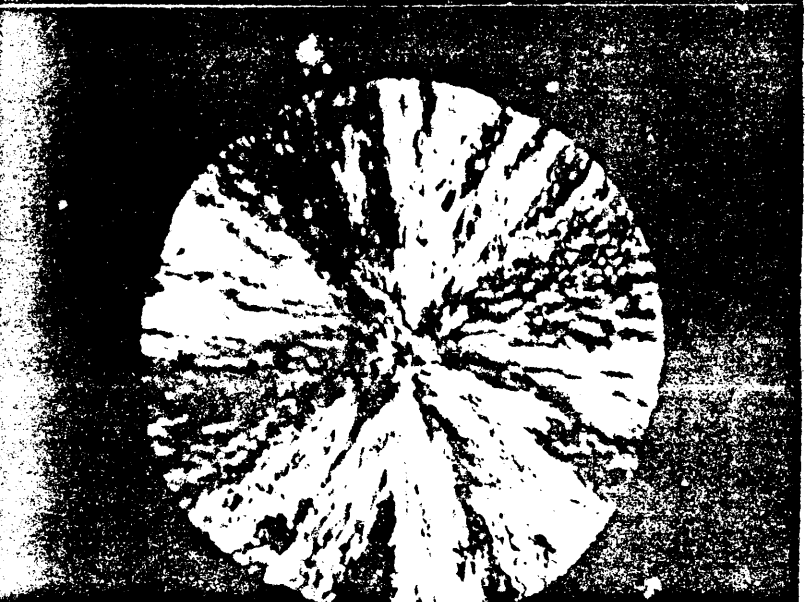


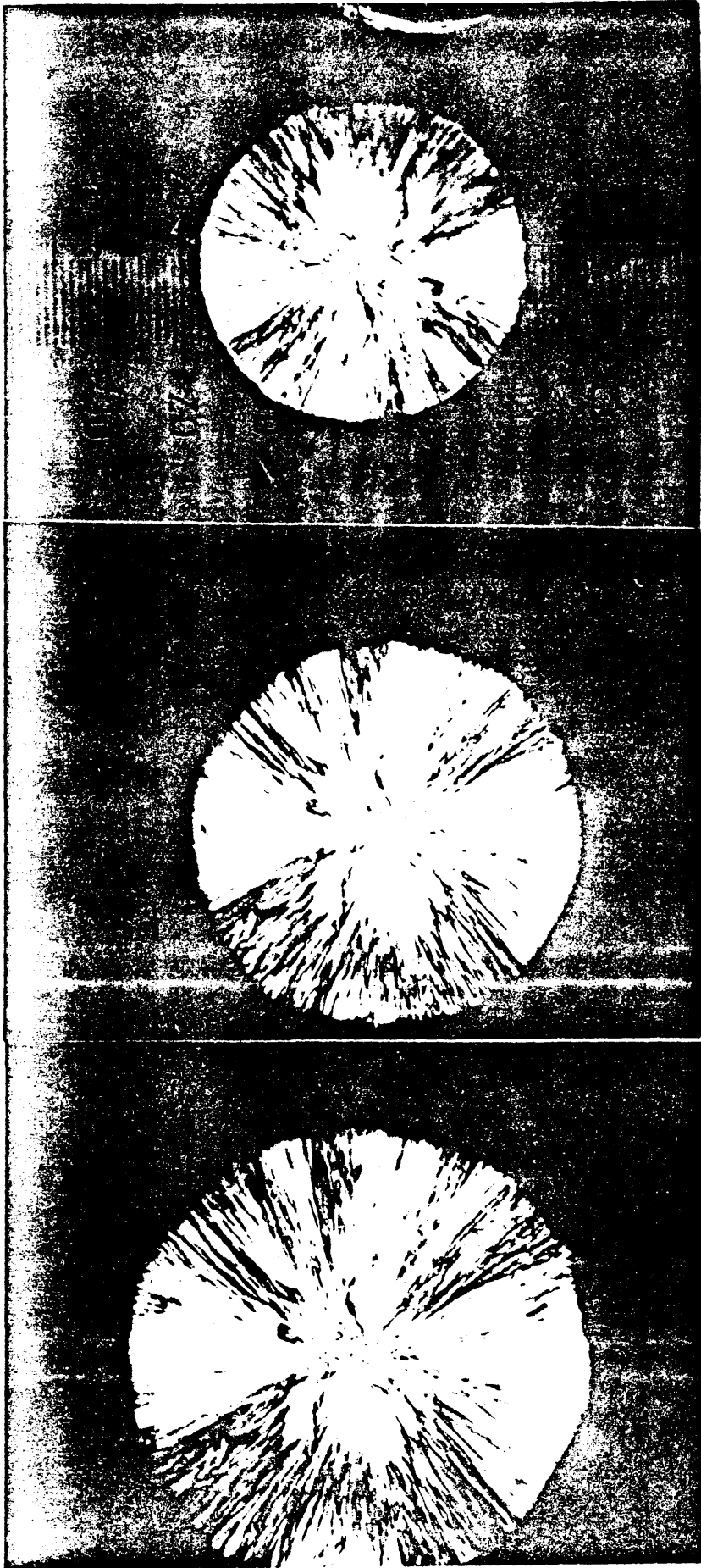
fig 1

forma dendrítica es manifestado plenamente fig.(4) pudiéndose apreciar claramente una textura de tipo pluma, con un eje central y ramas laterales con un ángulo prácticamente constante. Hay que hacer notar que la extrema sensibilidad del crecimiento con la temperatura y la baja conductividad térmica de este polímero da lugar a un retraso de la velocidad de crecimiento. Las ramas laterales observadas son debidas a alineaciones diferentes de los cristalitas con respecto a los planos de polarización.

Un ejemplo más espectacular de este cambio de morfología se pueden ver en la figura (5), donde se presentan las estructuras obtenidas por cristalización isotérmica de una fracción de peso molecular 8000 a dos temperaturas de cristalización. La forma poligonal se obtuvo al cristalizar a 50°C la parte central de la misma presenta una zona de extinción oscura que no se observaba en los casos anteriormente presentados, lo que puede interpretarse como del tipo originado a partir de un monocristal en forma de aguja (2). Este tipo de variación de la morfología ilustra de nuevo la influencia de la temperatura de cristalización sobre la misma.

Cuando el tiempo de cristalización es mucho mayor la deformación conduce a una morfología de tipo estrella, como puede apreciarse en la fig.(5).

Otra consideración interesante se refiere a la influencia del tratamiento térmico después de cristalización. Un ejemplo lo constituye la modificación de la morfología en la fracción de peso molecular 17000 que después de cristalización isotérmica a 52°C fue subenfriada a -20°C. En la fig.(6) se puede ver que hasta un determinado radio la textura es radial, observándose después una circunferencia



$M = 4.5 \times 10^3$

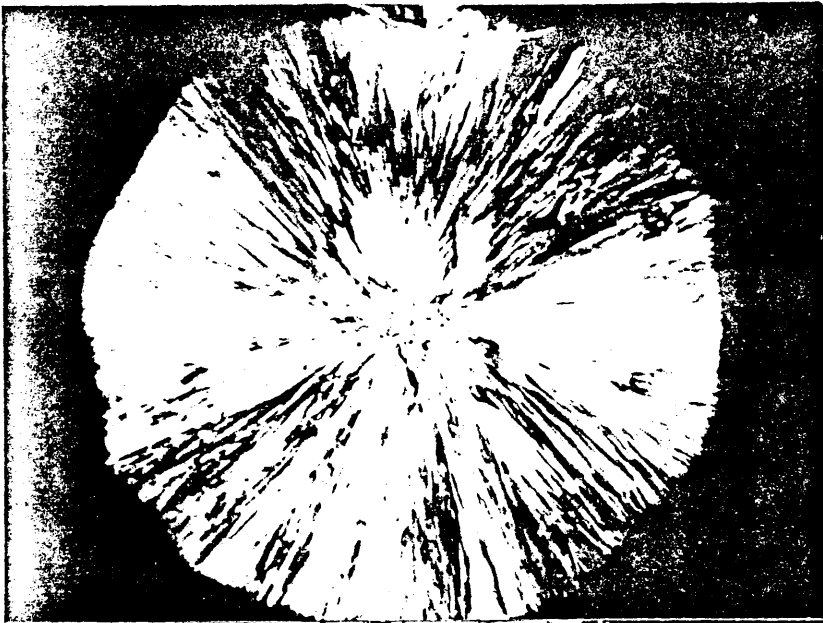
$T_c = 50^\circ C$

$t = 20'30''$

$t = 23'35''$

$t = 27'25''$

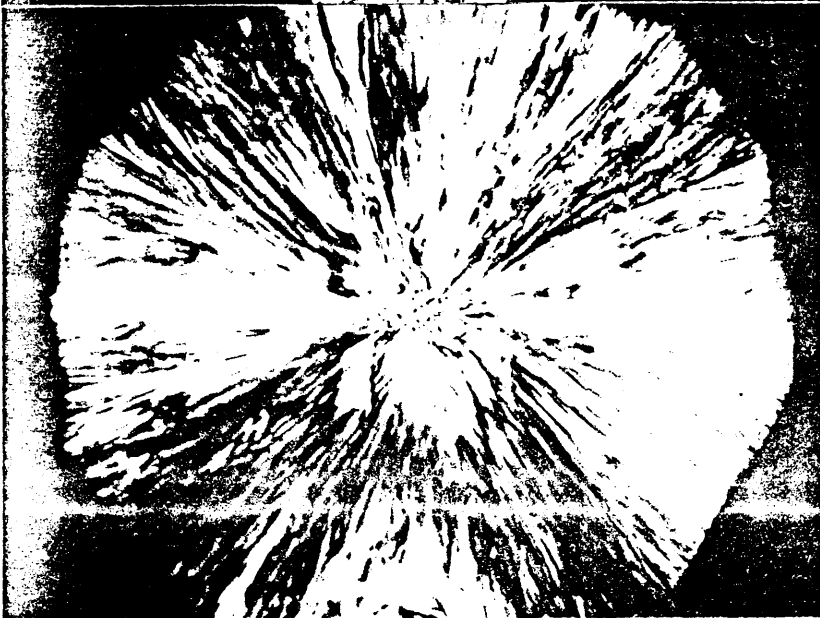
fig 2



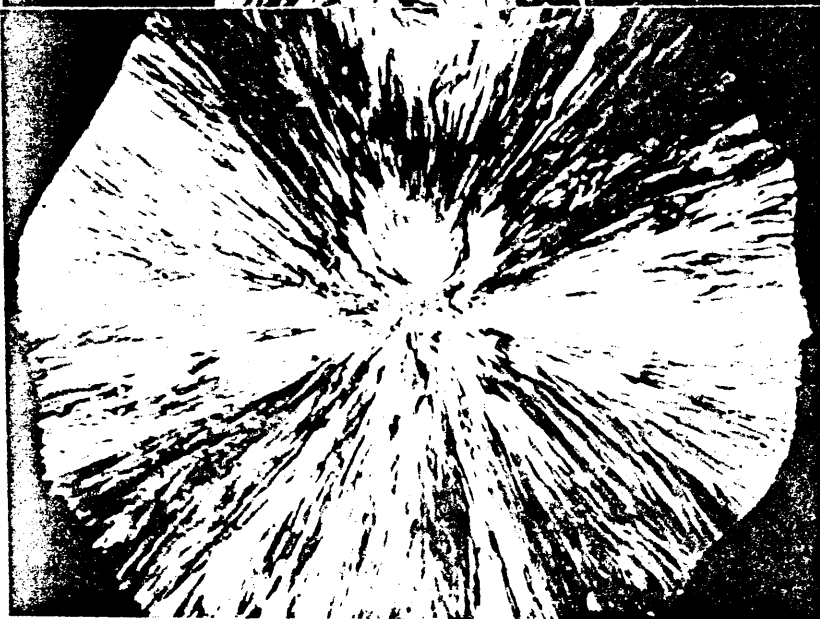
$$M = 4.5 \times 10^3$$

$$T_C = 50^\circ$$

t = 32'



t = 35'



t = 36'30''

fig 3

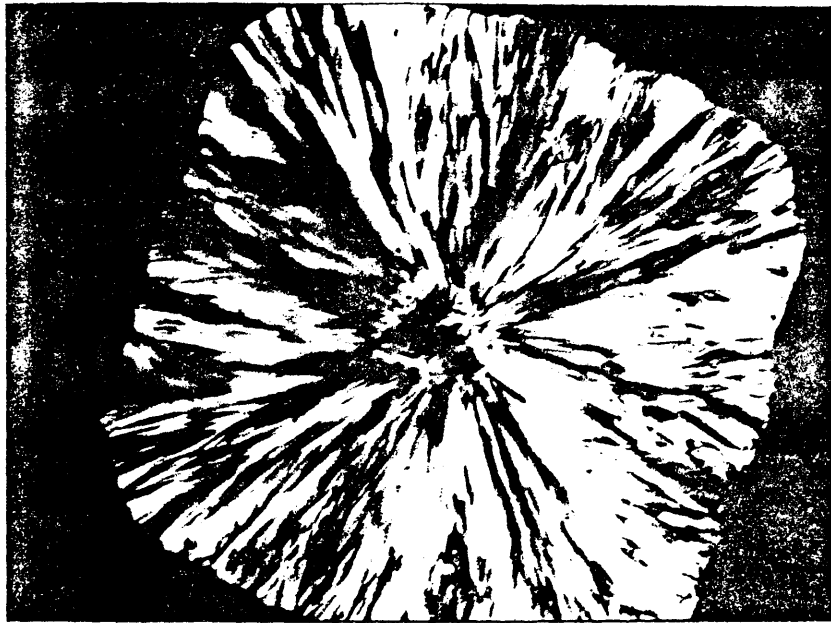


$$M = 4.5 \times 10^3$$

$$T_c \approx 50^\circ\text{C}$$

$$t = 60'$$

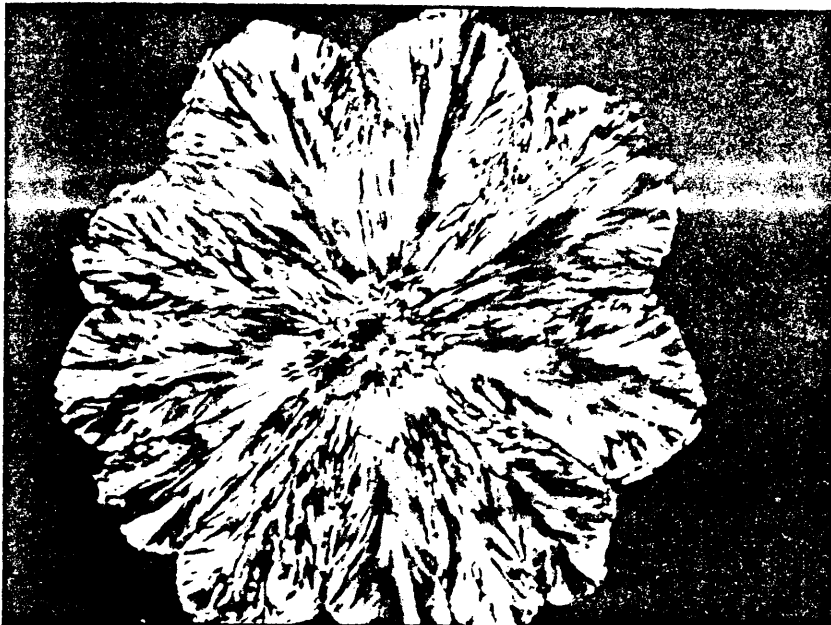
fig 4



$M = 8 \times 10^3$

$T_c = 50^\circ\text{C}$

$t = 19'30''$



$T_c = 52^\circ\text{C}$

$t = 118'22''$

fig 5

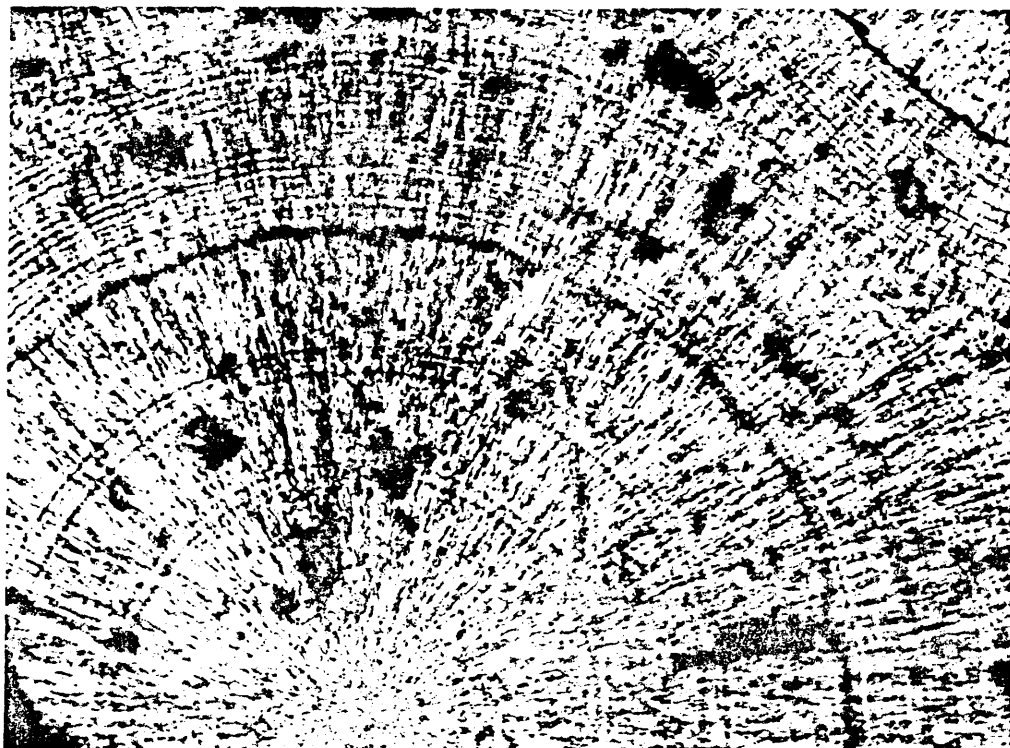


fig6

$$M = 17 \times 10^3$$

$$T_c = 52^\circ\text{C} \rightarrow -20^\circ\text{C}$$

más oscura que delimita el tamaño que alcanzó la esferulita hasta el momento en que se subenfrió. En la corona circular siguiente se observa una estructura de circunferencias claras y oscuras hasta cubrir completamente el campo. En la fotografía se puede observar asimismo parte de otras dos esferulitas que se desarrollaron hasta que su crecimiento fue impedido por el choque con la comentada. Como se indicó anteriormente la textura de la esferulita observada bajo luz polarizada depende del tipo de enrollamiento helicoidal de las cadenas poliméricas a lo largo de los radios, de forma que dependiendo del menor o mayor paso de la hélice, la indicatriz adopta una o varias orientaciones con respecto al plano de la luz polarizada, obteniéndose distintos tipos de extinción, a saber cruz de Malta, extinción radial en forma de zig-zag, circunferencias concentricas claras y oscuras alternantes etc. La explicación cinética es clara, ya que la velocidad de cristalización a  $-20^{\circ}\text{C}$  es mucho mayor que a un subenfriamiento tan pequeño como  $11^{\circ}\text{C}$  y las dimensiones críticas en equilibrio del cristalito  $\xi_c$ , directamente relacionada con el paso de la hélice, sufren un cambio muy brusco dando origen a las dos texturas observadas.

En segundo lugar, el principal objetivo del análisis microscópico que se ha llevado a cabo, corresponde al análisis del crecimiento esferulítico, y su comparación con los resultados, anteriormente descritos, obtenidos por dilatometría y calorimetría.

Antes de analizar dicho crecimiento, se realizaron experiencias sobre la influencia de las condiciones de fusión, previa a la cristalización.

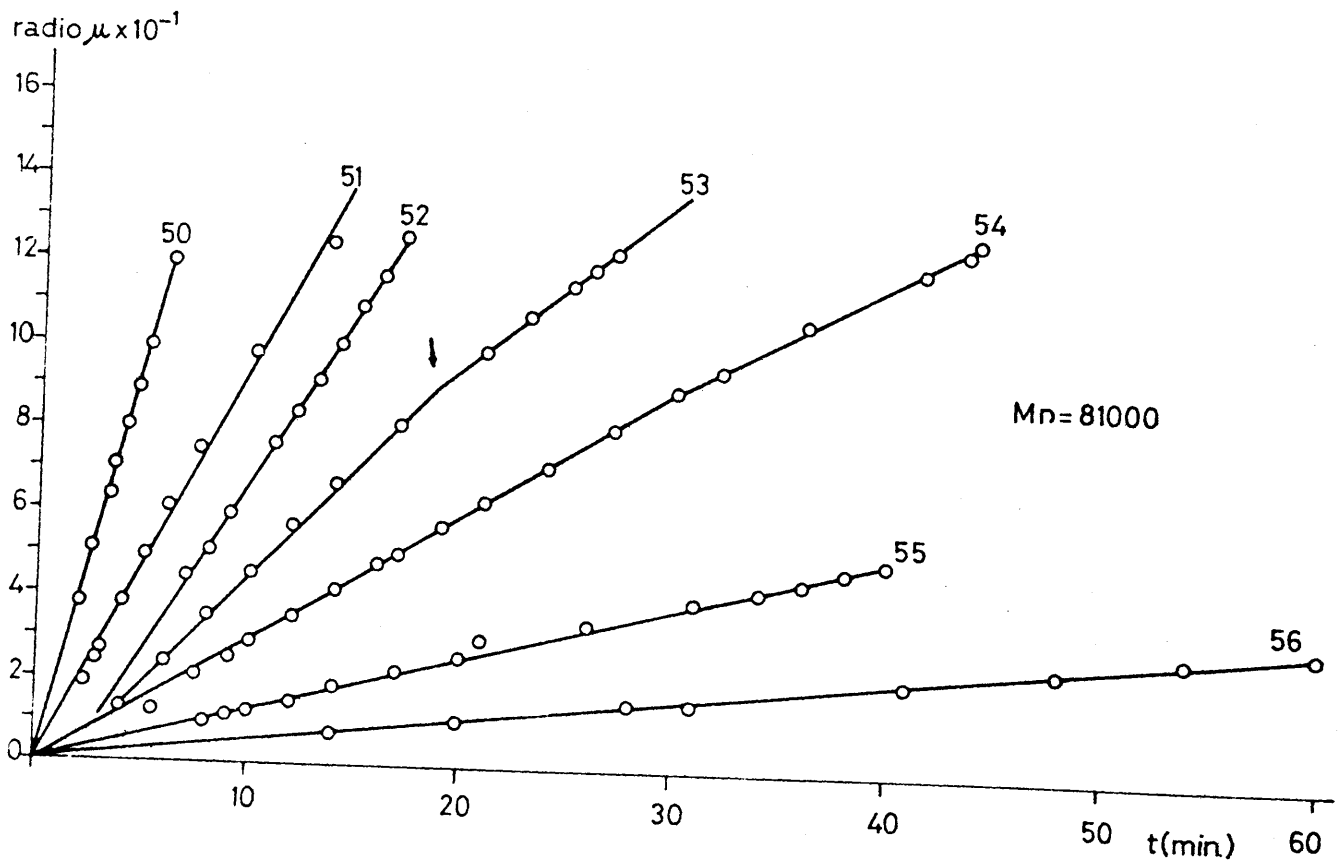
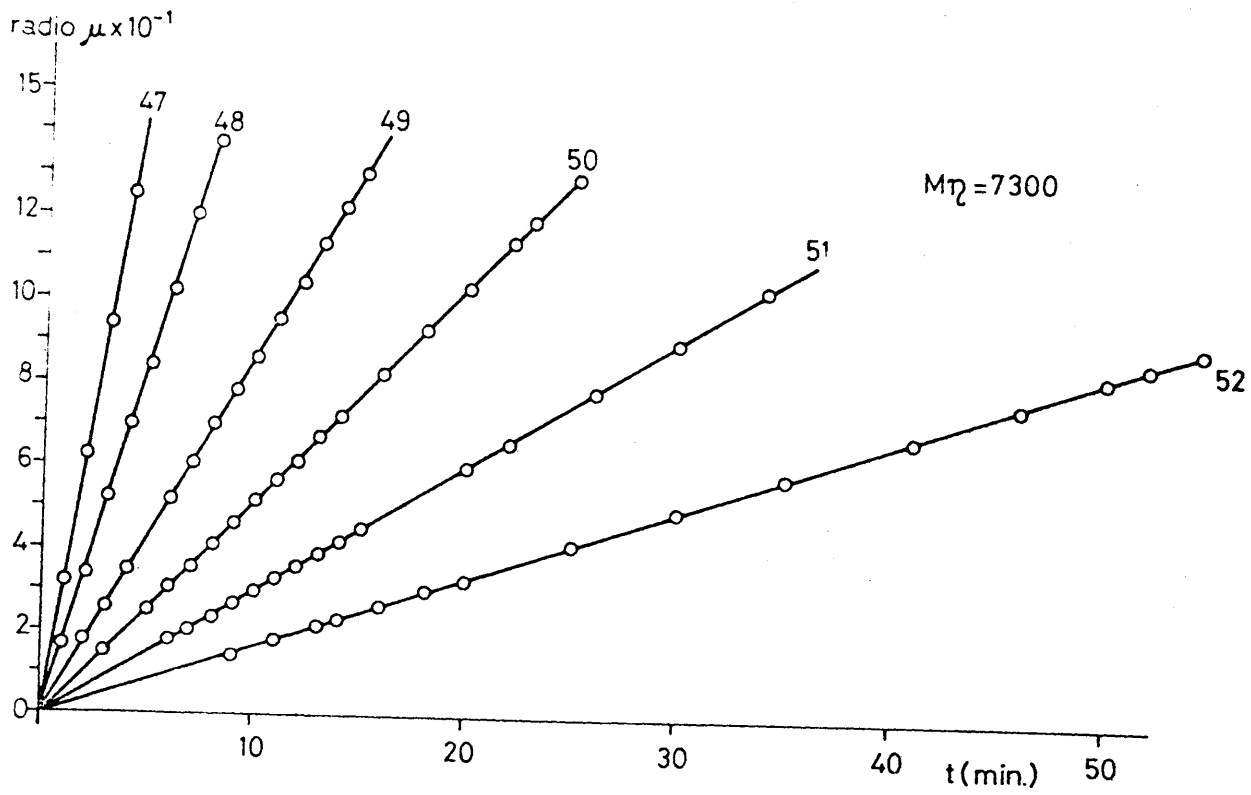
Cuando se reproduce en microscopía el tratamiento térmico previo a cristalización que se detalló en dilatometría se observan

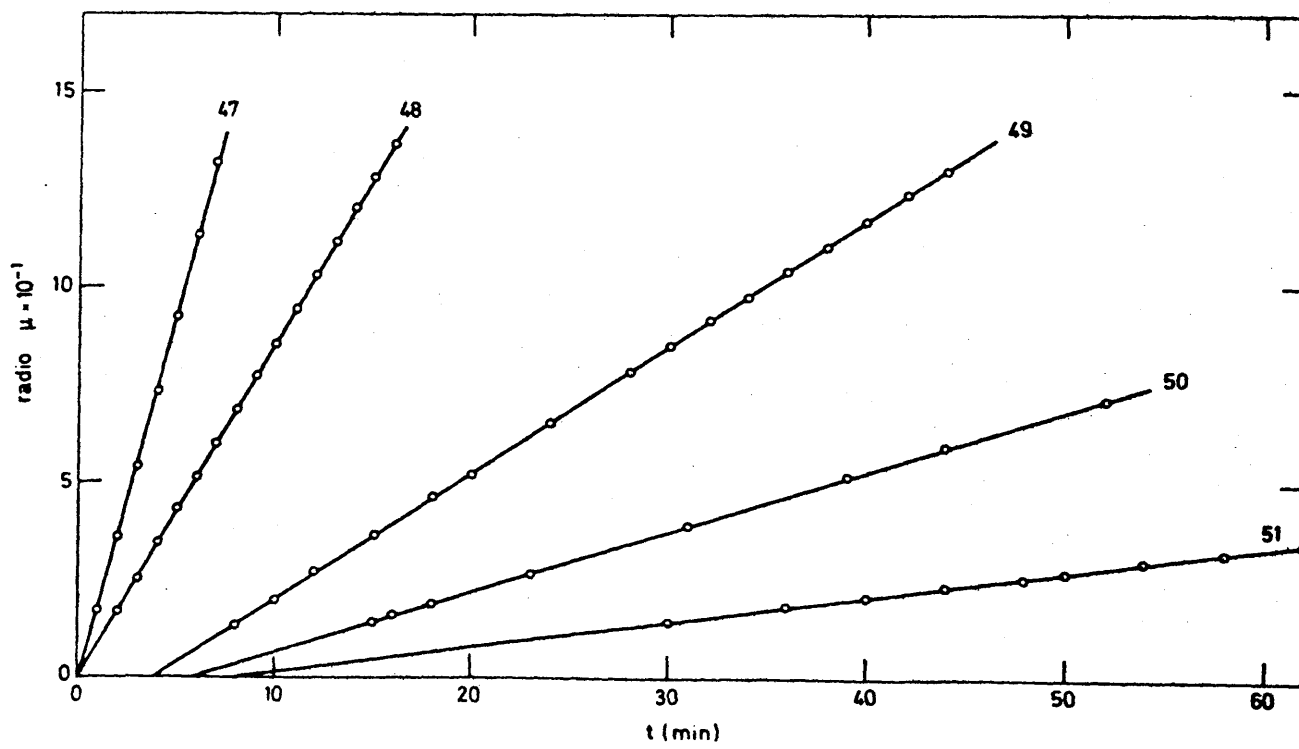
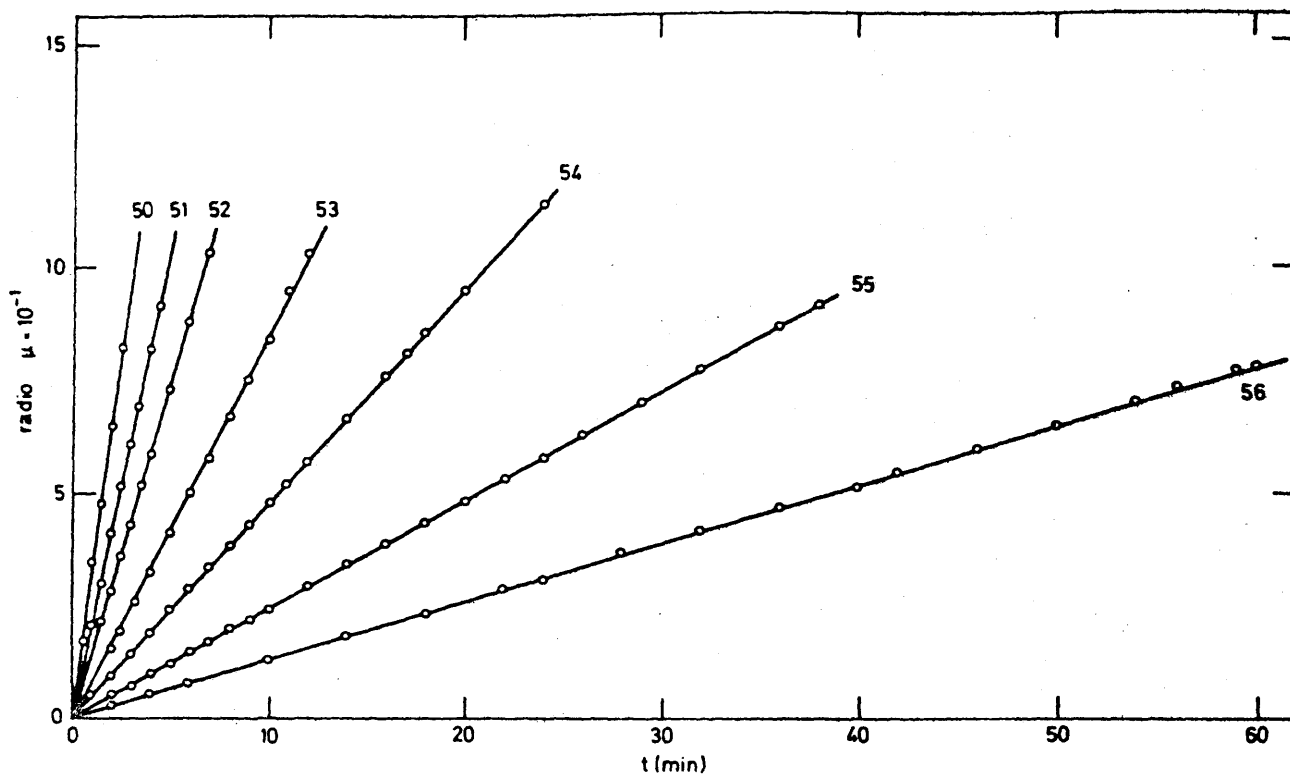
una serie de hechos. Si se calienta la muestra muy por encima de su fusión experimental durante 5 minutos y se deja cristalizar a una temperatura dada, se forma el núcleo de la esferulita y esta crece linealmente con el tiempo.

Cuando esta esferulita se lleva a fusión pero sólo pocos grados por encima de su temperatura de fusión, es decir, si las últimas trazas de birrefringencia desaparecen a  $66^{\circ}\text{C}$  ( $M_n = 636000$ ) y se continúa calentando hasta  $70^{\circ}\text{C}$ , pasando después de 5 minutos a la misma temperatura de cristalización anterior, la esferulita reaparece al mismo tamaño que tenía cuando desapareció. Lo mismo se observaba cuando se calentaba hasta  $80^{\circ}\text{C}$ . Si por el contrario se calentaba a temperaturas superiores a  $90^{\circ}\text{C}$ , al volver a cristalizar no aparece la esferulita completa, sino que se forma un núcleo que crece linealmente con el tiempo a la misma velocidad que en la primera experiencia.

También es de hacer notar que tanto si se obtiene la esferulita completa como si es el núcleo aparecen en la misma posición en el campo de observación en todos los casos. En todos los casos la birrefringencia desaparecía a la misma temperatura, de acuerdo con lo que ocurría en dilatometría en la que cualquiera que fuera el tratamiento térmico previo a cristalización, la temperatura de fusión era la misma. La morfología es asimismo independiente del tratamiento térmico previo, es decir viene determinada por la temperatura de cristalización.

Los valores del radio de la esferulita con respecto al tiempo están representados en las figs. (7,8) para los pesos moleculares 7300, 17000 y 50000. Se observa en estas figuras la linea-





lidad del crecimiento con el tiempo. En la fracción de 345000 se observa a la temperatura de cristalización de 55°C que a partir de cierto instante existe otra recta, de menor pendiente, es decir, que a partir de ese momento la velocidad del proceso es menor; debido a que en el desarrollo del proceso dos esferulitas habían entrado en contacto y se impedían mutuamente el crecimiento. Los resultados están recogidos en la tabla IV-1.

Es de hacer notar que para la fracción de menor peso molecular no se pudo obtener la cinética mas que a tres temperaturas de cristalización, ya que todos los intentos realizados para obtener la correspondiente isoterma a temperaturas superiores fracasaron, debido a que el fundido es muy fluido y no puede prepararse bien la muestra. Por otro lado las limitaciones técnicas, ya que no se puede trabajar con distancias focales inferiores a 7 mm. con la platina Metler, han impedido el realizar isotermas en un intervalo de temperaturas mayor.

En la fig.(9) se ha representado la variación de la velocidad de crecimiento esferulítico frente a la temperatura de cristalización. Se observa una ligera curvatura de las velocidades para todos los pesos moleculares representados. Asimismo se han incluido en la figura los resultados obtenidos por otros autores (23,24) observándose una buena concordancia de los datos, en los pesos moleculares comunes.

Por otra parte, aunque no se han realizado medidas cuantitativas al respecto, se observa que el número de núcleos que se forman es muy pequeño, tanto menor cuanto más alta es la temperatura de cristalización.

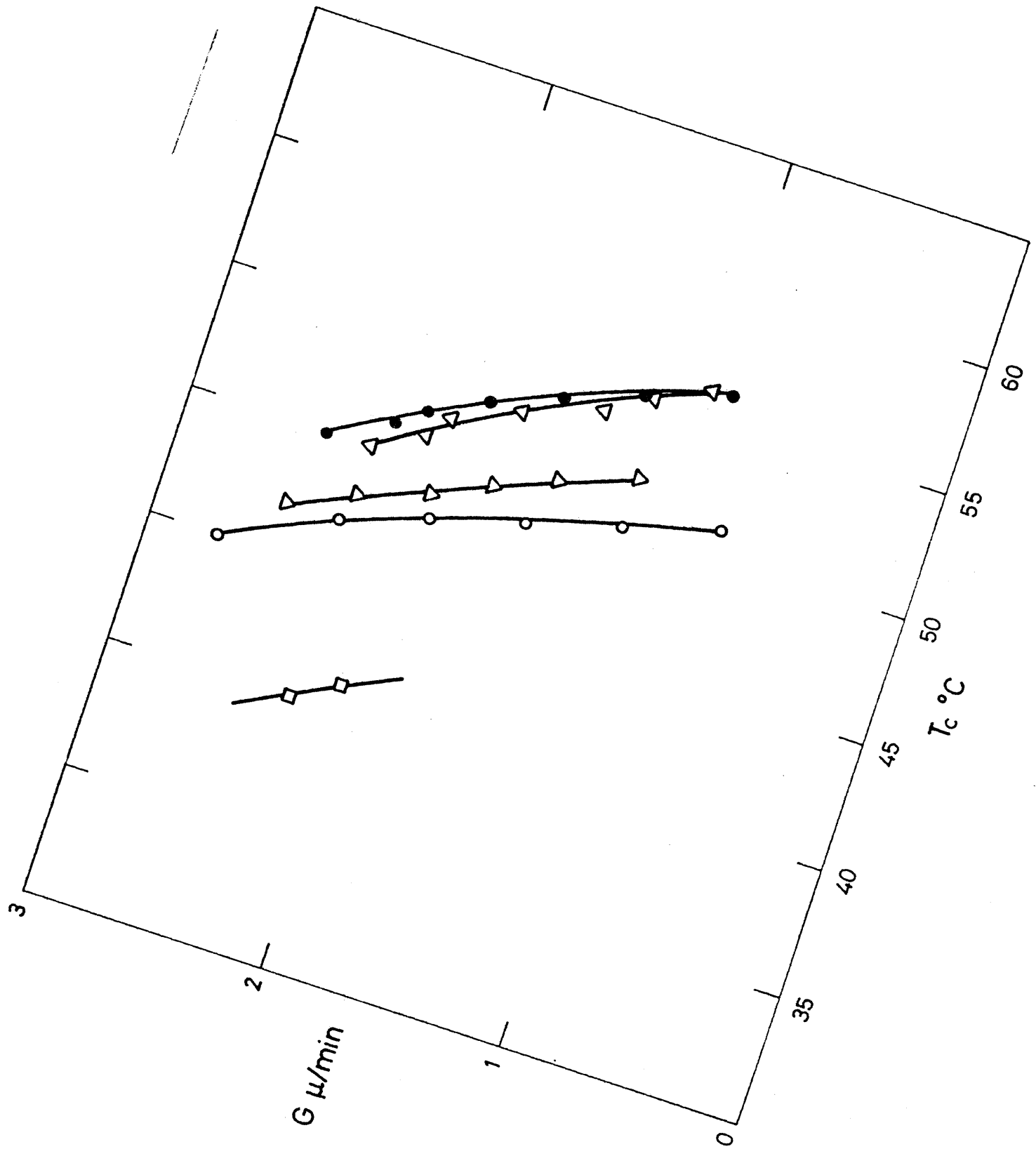


TABLA IV - 1

$T_c$ $^{\circ}C$ $\times 10^{-3}$	56	55	54	53	52	51	50	49	48	47	46	45	41	40	39
636	8'5	12'7	19'2	28'9	54'5	67'5	139								
345	7'5	14	28	48'7	84	116'1	191'8								
148	10'2	16'5	18'6	48	94'7	112	178'4								
80	6'5	11'6	29'2	47'8	82	96	200'9								
17	8'8	17'6	37'4	63'7	114'6	148'9	272'7								
8								8'6	169'5	313'5					
4						6'4	15'5	34'9	84,7	184'3		526			
1'2													114'7	183'5	197,5

Velocidad de crecimiento esferulítico en  $\mu$ /min a distintas temperaturas de cristalización

La variación de la velocidad de crecimiento con el peso molecular, se puede ver en la fig. (10), donde se observa que a partir de un cierto peso molecular la velocidad de crecimiento es independiente del mismo. La forma de esta gráfica es la misma que la de la representación de los  $t_{0,1}$  frente al peso molecular, que se presentó en el capítulo I.

La dependencia de la velocidad de crecimiento corresponde a la variación de la energía libre del proceso frente al peso molecular, que sigue siendo la fuerza directriz del proceso. Resultados análogos han sido publicados por Booth y colaboradores (23), observándose asimismo en los datos de estos autores que la velocidad de crecimiento es independiente del peso molecular, aún habiendo usado temperaturas de fusión previa inferiores a 100°C y obteniendo por tanto mayores velocidades de cristalización que las obtenidas en este trabajo como resultado del efecto de autosiembra, que fué ampliamente comentado en el capítulo I. Se puede, pues, afirmar que la naturaleza del crecimiento es del mismo tipo que la nucleación.

Si se analiza el coeficiente de temperatura del crecimiento, análogamente a como se hizo con la nucleación, representado el logaritmo de la velocidad directa de crecimiento  $\underline{G}$  frente a la función de subenfriamiento  $T_m / \Delta R RT$  utilizando como  $T_m$  los determinados en el capítulo II. Los datos experimentales para cada peso molecular están bien representados por líneas rectas, como se puede observar en la fig. (11). Las pendientes de estas líneas son proporcionales al producto de las energías interfaciales del cristalito  $\underline{c_e c_u}$ , observándose que las pendientes son tanto menores cuanto mayor es el peso molecular. Para los pesos moleculares mayores, las rectas son sensiblemente paralelas en tanto que para los menores tienen una

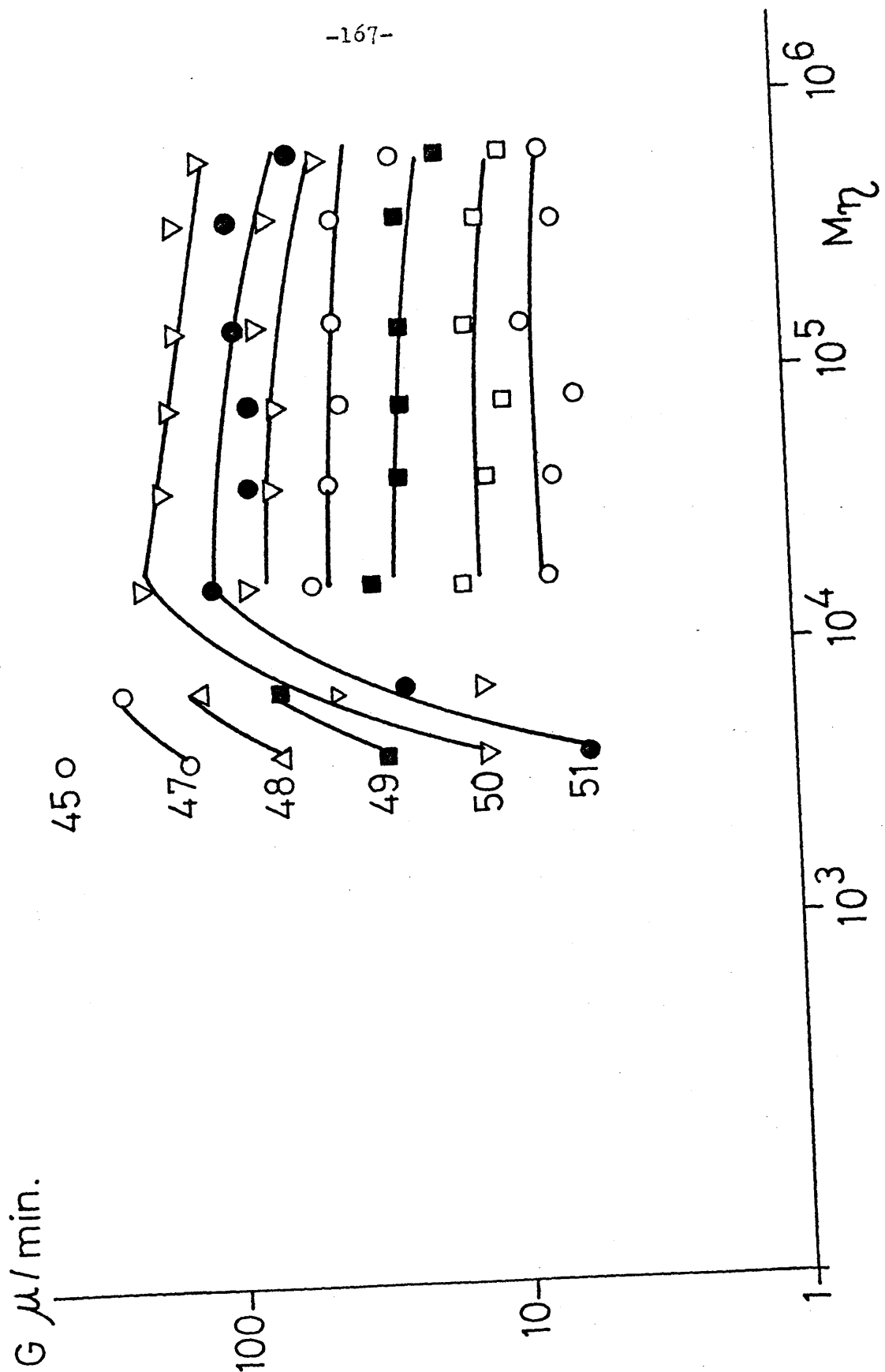


fig. 9

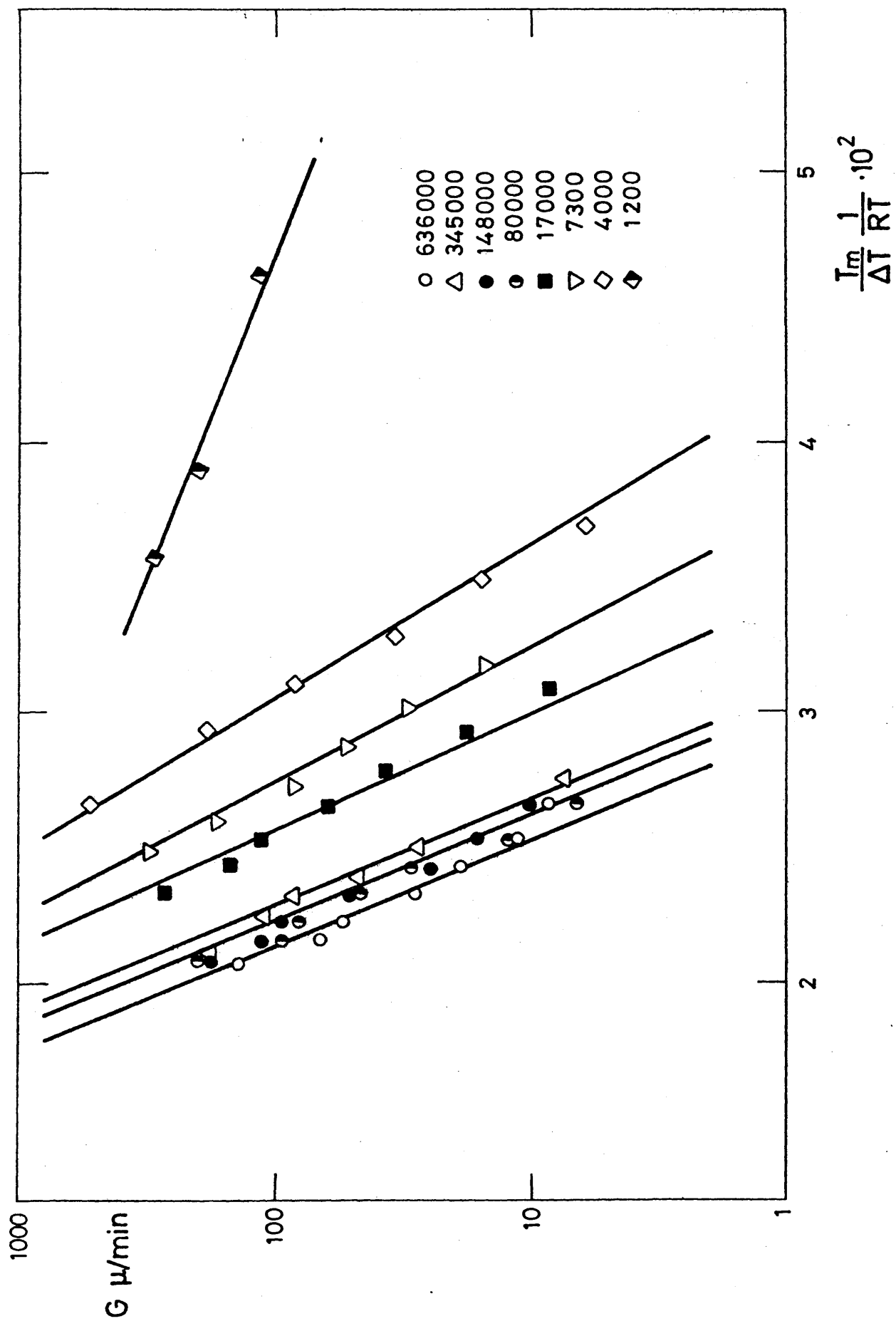
pendiente menor en valor absoluto.

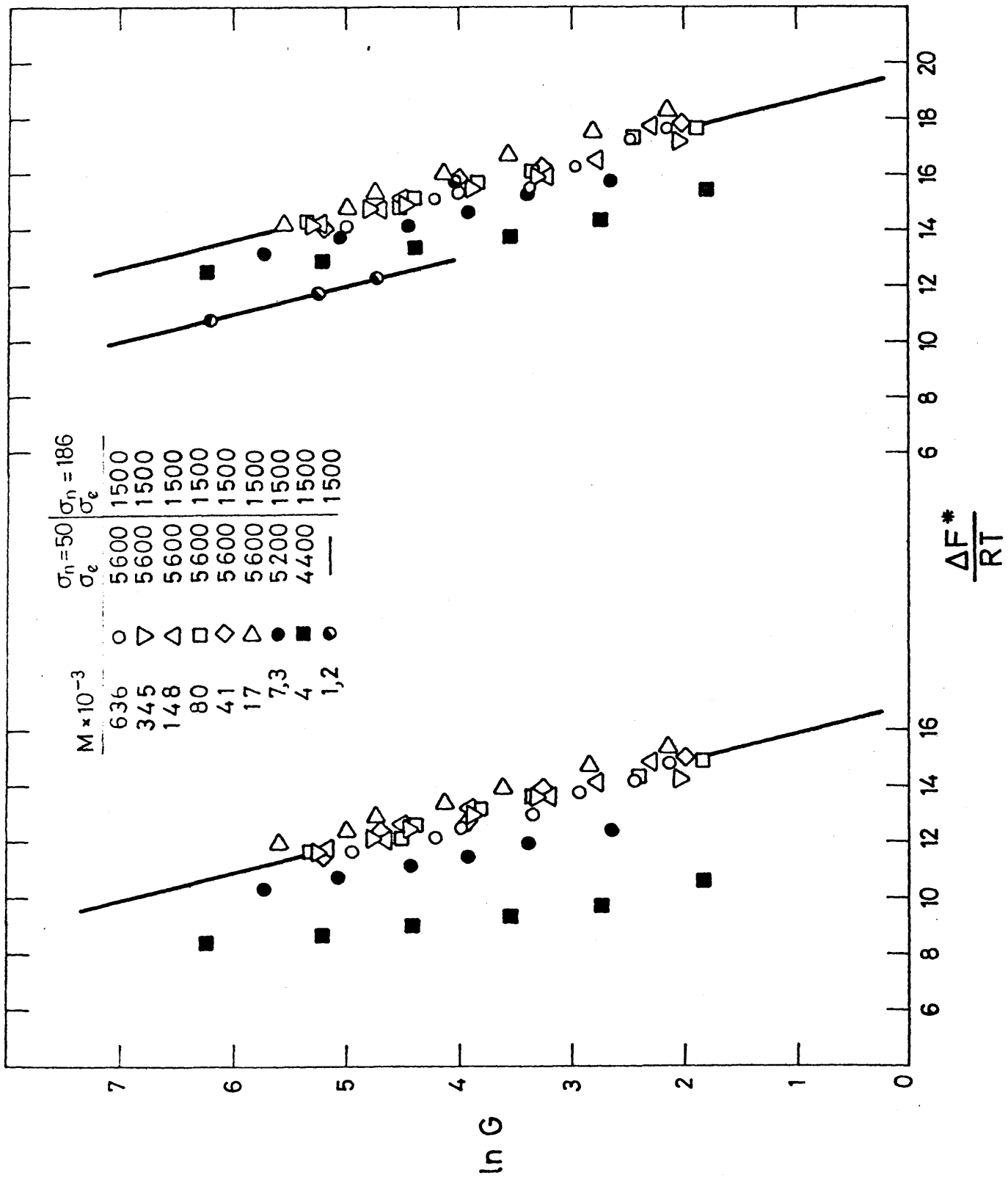
La obtención de líneas rectas en esta representación quiere decir que el proceso determinante de la cinética es la nucleación, es decir que cuando las fluctuaciones energéticas en la masa fundida alcanzan un valor crítico, se forma un núcleo de tamaño crítico que crece por deposición lateral de las cadenas de la zona amorfa circundante sobre las caras de este cristalito hasta alcanzar un tamaño de equilibrio  $\xi_e$ .

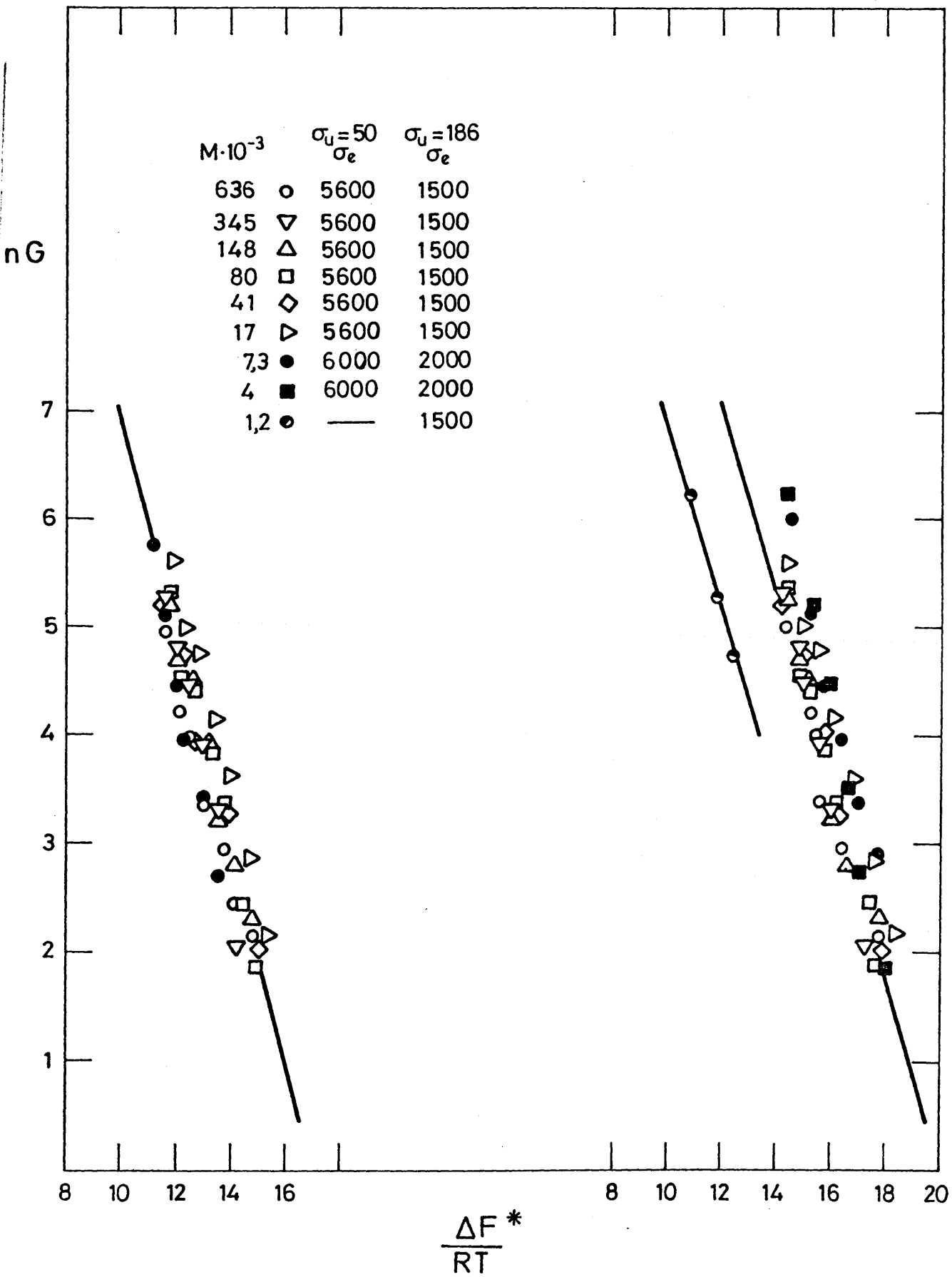
Los valores del producto  $\frac{c_e}{c_u}$  para los distintos pesos moleculares están representados en la fig. (12) donde se incluyen asimismo los determinados del análisis del coeficiente de temperatura en las experiencias realizadas por dilatometría. Estos valores coinciden satisfactoriamente, lo que indica que, independientemente de las distintas morfologías que se obtienen dependiendo de las condiciones de experimentación, la energía libre interfacial del núcleo y del cristalito maduro son esencialmente las mismas, con lo que se comprueba la hipótesis de  $\sigma_e \rightarrow \sigma_{en}$  utilizada en el capítulo II.

El coeficiente de temperatura del crecimiento puede analizarse de acuerdo con la ecuación IV-1 si se calculan los valores de  $\Delta F$  para nucleación bidimensional de acuerdo con la ecuación III-22 de (13,14).

De acuerdo con dicha ecuación, una representación de  $\log G$  (siendo  $G$  la velocidad de crecimiento esferulítico) frente a  $\Delta F^*/RT$  dará lugar a una línea recta de pendiente -1. Como en el caso de cristalización total discutido en el capítulo III la asignación de diferentes valores de  $c_e$  conduce a conclusiones similares, las fracciones de menor peso molecular un ligero aumento







del valor de  $\sigma_e$ . Si se utilizan los valores de  $\sigma_e$  que corresponden a la fig. (12) sólo las fracciones de 1700 a 636000 dan lugar a una línea recta de pendiente -1, demostrando la invariabilidad en esta región de la energía libre interfacial con el peso molecular. Las fracciones de menor peso molecular no da lugar a pendiente -1 como consecuencia de los factores discutidos en el capítulo precedente y fundamentalmente como consecuencia de que en la región en que

$\xi^* \sim x$  dicho tamaño crítico y la  $T_m$  son muy sensibles a la distribución de pesos moleculares de la fracción. Para que dichas fracciones entren dentro de la población de puntos de la fig. (13) es necesario asignar un valor de  $\sigma_e$  ligeramente superior para estas fracciones, estando en contradicción de nuevo con los resultados encontrados en otros sistemas.

En el análisis del crecimiento esferulítico se ha ignorado la posibilidad de cambio en el mecanismo de nucleación, que se pueden producir en la región de bajos pesos moleculares en la que se forma mas de un tipo de cristal maduro. Sin embargo la velocidad de cristalización no debe ser afectada por cambios en el mecanismo si estos tuvieran lugar.

Finalmente, hemos de discutir el aspecto más interesante y que corresponde a la comparación entre los datos dilatométricos y los de crecimiento esferulítico. Ha sido ampliamente establecido (15,19) que el crecimiento esferulítico tiene lugar por un mecanismo bidimensional. Por otro lado, no es posible establecer el mecanismo a partir de datos dilatométricos de cristalización en bloque, ya que representa un mecanismo inicial de nucleación seguido de un proceso de crecimiento, cuyos coeficientes de temperatura pudieran no ser similares. La utilización del análisis teórico a partir de

la energía libre de nucleación ha sido puesta en duda por estas consideraciones. Sin embargo, la exacta concordancia en el análisis de dicho coeficiente entre nuestros datos microscópicos y dilatométricos, demuestra que la utilización de dichas teorías a la cristalización en bloque es adecuada, y que cuando se asignan los valores de  $\sigma_e$  en función del peso molecular el proceso de cristalización viene descrito por la energía libre de nucleación.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- P.H. Geil; "Polymer Single Crystals", Vol.5. Polymer Reviews. Interscience N.Y. 1963
- 2.- A. Keller; J. Polymer Sci., 17, 291 (1955)
- 3.- A. Keller; "Morphology of Lamellar Polymer Crystals", in MTP International Review of Science. Physical Chemistry. Series one Vol. 8 Macromolecular Science. Editor, C.E. Bawn. Butterworths. London, 1972, pg. 105-158.
- 4.- P. Ingram, A. Peterlin, "Morphology" in Encyclopedia Polymer Science and Technology. Editors H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales. Interscience New York. Vol. 9 , 204 (1968)
- 5.- D. Keith, F.J. Padden; J. Polymer Sci. 39, 101 (1959)
- 6.- B. Wunderlich; "Macromolecular Physics" vol. I Academic Press. N.Y. 1973
- 7.- J. Saunders; J. Polymer Sci. Part B, 2, 755 (1964)
- 8.- L. Mandelkern; "Crystallization of Polymers". McGrawHill Book N.Y. 1964
- 9.- J.M. Barrales-Rienda, J.M.G. Fatou; Kolloid. Z. 244, 317 (1971)
- 10.- M. Valle; Tesina, Universidad Complutense Madrid, 1974
- 11.- F.J. Padden, H.D. Keith; J. Appl. Phys., 30, 1479 (1959).
- 12.- Z. Pelzbauer, A. Galeski; J. Polymer Sci. Part C. Polymer Symposia, 33, 23 (1972)
- 13.- L. Mandelkern, J. G. Fatou, C. Howard; J. Phys. Chem. 68, 3386 (1964)
- 14.- L. Mandelkern; J.G. Fatou, C. Howard; J. Phys. Chem. 69, 956 (1965)
- 15.- C. Devoy, L. Mandelkern; J. Polymer Sci. A2, 7, 1883 (1969).

- 16.- E.R. Walter, F.P. Reding; Ann Chem. Soc. Abstracts 14R, San Francisco 1958
- 17.- F.P. Price, R.W. Kilb; J. Polymer Sci. 57, 397 (1962)
- 18.- F.J. Baltá-Calleja, I. L. Hay, A. Keller; Kolloid Z, 209, 128 (1966)
- 19.- A.J. Kovacs. A. Gouthier; Kolloid Z. 250, 530 (1972)
- 20.- W.J. Barnes, W. G. Luetzel; J. Ann. Chem. Soc. 65 , 1742 (1961)
- 21.- N.L. Jain, F.L. Swinton; Ecer Polymer J. 3, 371 (1967)
- 22.- J.N. Hay, M. Sabir RLT.; Polymer (London) 187 (1968)
- 23.- C. Booth et al.; European Polymer J. 8, 799 (1972)
- 24.- Y.K. Godovski et al; J. Polymer Sci. Part C. USSR, 38, 1 (1972)
- 25.- Manual de Instrucciones. Reichert. Viene
- 26.- M. Langeron. Precis de Microscopie. Dunod. Paris.
- 27.- J.H. Magill; J. Polymer Sci. A2, 5, 89, (1967)
- 28.- J.H. Magill; J. Polymer Sci. A2, 7, 1187 (1969)

CONCLUSIONES.-

### CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación constituye una aportación original al estudio del estado cristalino en polióxido de etileno, habiéndose analizado los parámetros cinéticos y termodinámicos de la cristalización y fusión de este sistema en función del peso molecular, así como la morfología cristalina y el crecimiento esferulítico en el sistema cristalizado a partir del estado fundido.

Las conclusiones que pueden obtenerse a partir de los resultados experimentales y teóricos descritos en los capítulos precedentes son los siguientes:

- 1.- La cristalización del POE a partir del estado fundido, analizada por dilatometría sigue la forma general y característica de la cristalización de polímeros a los bajos subenfriamientos utilizados. El análisis de la influencia de la temperatura de fusión previa a la cristalización, pese a la controversia existente, demuestra inequívocamente que cuando se alcanza la temperatura de fusión termodinámica en equilibrio, las isotermas de cristalización son enteramente reproducibles y no dependen de dicha temperatura.
- 2.- El análisis de las isotermas de cristalización demuestra que siguen las ecuaciones de Avrami y G $\ddot{u}$ ler-Sachs sin que la introducción del factor de impedimento de unos centros sobre otros en la primera varíe las conclusiones obtenidas. El exponente de dichas ecuaciones corresponde a un valor único y entero igual a 3, que representa un mecanismo de nucleación y crecimiento homogéneo y

bidimensional. Valores fraccionarios encontrados anteriormente en la literatura, deben ser resultado de heterogeneidad de las fracciones, o de temperaturas de fusión alejadas de condiciones de equilibrio. Las explicaciones basadas en postular diversos mecanismos están en error.

- 3.- Los parámetros de velocidad de la cristalización para un subenfriamiento dado demuestran la gran influencia del peso molecular en la velocidad de cristalización. La dependencia de dicha velocidad reside en diferencias en la energía libre de nucleación y la energía de transporte en la interfase líquido cristal. Cuando las dimensiones críticas se reducen utilizando grandes subenfriamientos la influencia del peso molecular no es tan acusada.
- 4.- La extensión a grandes subenfriamientos, realizada por calorimetría, demuestra la influencia de la energía de transporte a estos subenfriamientos, dando lugar a la aparición de un máximo de velocidad de cristalización.
- 5.- La temperatura de fusión en equilibrio para el cristal de tamaño infinito debe analizarse a niveles de cristalinidad muy pequeños, para evitar las complicaciones inherentes al crecimiento. Dicha temperatura corresponde en este sistema a  $349^{\circ}\text{K}$ , con una entalpía de fusión de  $1980 \text{ cal/mol}$  de unidad que se repite. La temperatura de fusión para tamaño finito depende fuertemente del peso molecular en el intervalo comprendido entre 1200 y 17000.
- 6.- El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización, realizado en función de la energía libre de nucleación según la

teoría de Mandelkern, Fatou y Howard demuestra que la energía libre interfacial en la cara 001 del cristal no varía con el peso molecular cuando el tamaño crítico del núcleo es mucho menor que la longitud de la cadena, caso que ocurre en la región de pesos moleculares entre 17000 y 636000. Como consecuencia de las interfases distorsionadas los valores de las energías libres interfaciales son altos. En la zona de pesos moleculares comprendidos entre 1200 y 17000 aparecen valores para dicha energía ligeramente más altos que en la zona de altos pesos moleculares como consecuencia de los valores discretos de los tamaños de las entidades cristalinas, en la región en que  $\xi^* \rightarrow x$ , dando lugar a la existencia de grandes cilios en la interfase.

- 7.- La morfología de las esferulitas obtenidas en POE depende del peso molecular y de las condiciones de cristalización y tratamiento térmico. Para pesos moleculares altos y subenfriamientos pequeños la esferulitas son de simetría radial y de naturaleza fibrilar, en tanto que a pesos moleculares inferiores a 17000 el crecimiento es en forma dendrítica con deformaciones poligonales hasta morfologías tipo estrella. A tiempos prolongados de cristalización y en los casos en que no hay impedimentos entre esferulitas se observan texturas tipo pluma con un eje central y ramas laterales originadas por alineaciones diferentes de los cristalitos con respecto a los planos de polarización.
- 8.- La velocidad de crecimiento esferulítico es función del peso molecular, presentando un máximo de velocidad en la zona de pesos moleculares de 17000. El análisis del coeficiente de temperatura del crecimiento esferulítico bidimensional, condu-

ce a resultados análogos a los obtenidos a partir de datos de cristalización en bloque dilatométricos. La exacta concordancia entre ambos demuestra que se puede utilizar el análisis teórico a partir de la energía libre de nucleación para explicar el coeficiente de temperatura de la cristalización.