

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Óptica**



**TESIS DOCTORAL**

**Caracterización de laminados poliméricos de  
polietileno por métodos ópticos**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**José Miguel Boix Palacián**

Director:

Eusebio Bernabeu Martínez

**Madrid, 2001**

ISBN: 978-84-669-0388-2

Facultad de Ciencias Físicas.  
Departamento de Optica.  
Universidad Complutense de Madrid.



\* 5 3 0 9 5 4 5 4 8 3 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

# Caracterización de Laminados Poliméricos de Polietileno por Métodos Ópticos.

Memoria presentada para optar  
al grado de DOCTOR por  
**D. José Miguel Boix Palacián.**

Madrid, Diciembre de 1.994.



Por una parte a mi esposa Seve, pues sin su estímulo y comprensión no se hubiera terminado esta obra.

Por ótra, a mi hermano Manuel, ya que sin su ayuda al principio de mi vida discente, nunca hubiera podido iniciarla.



## Agradecimientos.

En primer lugar, mi mayor agradecimiento al Prof. Dr. D. Eusebio Bernabeu, Director del Departamento de Optica de la Universidad Complutense de Madrid y de la presente Tesis Doctoral, por haber depositado en mí su confianza al encomendarme la realización de la presente tarea, desde el momento que le comuniqué mi intención de iniciarla bajo su tutela. Así como por sus acertados consejos, tanto científicos como humanos, de forma que sin la inestimable ayuda prestada durante su desarrollo no hubiera sido posible la realización del presente trabajo.

Por otra parte, he de agradecer a la Profra. Dra. Dña. Alicia Larena y al Dr. D. Gabriel Pinto haber tenido la deferencia de proporcionarme las muestras de polietileno de baja densidad, así como datos fundamentales que han sido la base material sobre la que se inició esta investigación. Así mismo, como por su ayuda puntual en algunas de las técnicas utilizadas.

También mi sincero reconocimiento al Dr. D. Carlos Barba, Director del Centro de Microscopía Electrónica de la U.C.M., junto con todo el equipo de ese centro, por la ayuda prestada en los resultados de microscopia electrónica y óptica. Análogamente al Dr. D. Javier Martinez de Salazar, del Instituto Rocasolano del C.S.I.C. por sus sugerencias y por las facilidades prestadas en la utilización de los difractómetros de rayos X del citado instituto.

Igualmente al Dr. D. Hector Guerrero por su ayuda y pronta disposición en muchas de las puntuales necesidades de colaboración que se requieren en un trabajo de esta índole y al Dr. D. Luis Lorenzo Sanchez Soto por sus discusiones siempre certeras. De igual forma, al resto de los compañeros y amigos del Departamento de Optica que me han ayudado y acompañado durante todo el tiempo de su desarrollo.

No quiero terminar, sin expresar mi aprecio al Dr. D. Marcelo Aroca y a su compañero D. Alvaro Garriga por su formidable acogida, ayuda y trato durante mi estancia en los laboratorios de investigación de Repsol S.A. Así como al Dr. D. Pedro Cuesta del Centro de Cálculo Moncloa (U.C.M) por su agradable colaboración en el problema de cálculo informático incluido en el último capítulo de este trabajo.



# Indice

	<u>Pág.</u>
<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>2. Características morfológico - estructurales macroscópicas de laminados de polietileno.</b>	<b>6</b>
2.1 Características morfológico - estructurales.	8
2.1.1. Antecedentes.	8
2.1.2. Procesos de fabricación.	11
2.2 Pesos moleculares del polietileno.	14
2.2.1 Conceptos generales.	14
2.2.2 Relación entre los parámetros de la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero y sus promedios en número, peso, alto y ultra - alto.	19
2.2.3 Método experimental para la determinación de los pesos moleculares promedio y grado de ramificaciones (branching) del polietileno.	24
2.3 Análisis térmico : fusión y cristalización del polietileno.	42
2.3.1 Introducción.	42
2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	42
A) Nociones básicas.	42
B) Realización experimental.	45
2.4 La densidad en los polímeros semicristalinos : nuevo método de determinación del grado de cristalinidad.	
2.4.1 El concepto de cristalinidad.	50
2.4.2 Determinación del grado de cristalinidad por medidas de densidad.	51
2.4.3 Tratamiento de las medidas experimentales.	53
2.4.4 Cálculo del número de moléculas por unidad volumen y otras características del material.	61

<b>3. Respuesta óptica de laminados de polietileno.</b>	<b>64</b>
<b>3A. Reflecto - refractiva.</b>	<b>66</b>
3A.1 Medidas refractométricas.	66
3A.1.1 Introducción.	66
3A.1.2 Técnica refractométrica experimental.	67
3A.1.3 Fundamento básico de la técnica de refractometría para muestras ópticamente anisótropas.	78
3A.2 Estudio de la reflectancia difusa.	81
3A.2.1 Introducción.	81
3A.2.2 Cálculo de reflectancias.	82
3A.2.3 Evaluación de la reflectancia media difusa.	94
3A.3 Coeficiente de absorción. Estimación de pleocroismo.	102
3A.3.1 Introducción.	102
3A.3.2 Coeficiente de absorción y estimación del pleocroismo en sus líneas neutras.	103
<b>3B. Birrefringente y anisótropa.</b>	<b>111</b>
3B.1 Medida de birrefringencias.	111
3B.1.1 Polarización.	111
3B.1.2 Birrefringencia y anisotropía ópticas.	112
3B.1.3 Técnicas experimentales para la medida de la birrefringencia.	113
3B.1.4 Tratamiento de los resultados.	124
3B.1.5 Una interpretación teórica.	136
3B.2 Anisotropía óptica de laminados de polietileno.	158
3B.2.1 Fundamentos de la propagación para una onda electromagnética en un medio anisótropo.	158
3B.2.2 Aplicación al caso uniaxial positivo y negativo.	158
3B.2.3 Construcción y resolución práctica de un medio uniaxial según la posición de su eje óptico.	168
3B.2.4 Errores de las expresiones calculadas.	172
3B.3 Prospección de su estructura anisótropa mediante microscopía de polarización y de barrido.	174

3B.3.1	Introducción.	174
3B.3.2	Determinación de las direcciones lenta y rápida.	174
3B.3.3	Determinación de las características ópticas de los cristales biáxicos.	176
3B.3.4	Cálculo del tercer índice de refracción a través de las características ópticas.	184
3B.3.5	Estudio de las superficies de representación indicativa.	188
3B.3.6	Procedimiento de impactos.	194
3B.3.7	Fotografías con el microscopio de polarización.	195
3B.3.8	Estudio de las huellas de daños circulares por medio del microscopio electrónico de barrido.	204
	A) Introducción.	204
	B) Descripción de los resultados.	204

## **4. Expresión de Clausius - Mosotti generalizada y su conexión con la microestructura del polietileno. 212**

### **4.1 Expresión de Clausius - Mosotti generalizada a medios anisótropos. 214**

4.1.1 Introducción. 214

4.1.2 Planteamiento básico de la respuesta óptica. 214

4.1.3 La expresión de Clausius - Mosotti parametrizada en función del grado de cristalinidad. Aplicación a las medidas experimentales en la respuesta óptica. 217

4.1.4 Consideraciones estructurales. 220

4.1.5 Justificación teórica de las propiedades ópticas microscópicas por medio de los resultados experimentales. 222

4.1.6 Nuevos valores de las constantes estructurales deducidas para la expresión de Clausius - Mosotti generalizada. 225

4.1.7 Confirmación microestructural de la existencia de dos líneas neutras macroscópicas. 230

4.1.8 Complementos. 231

### **4.2 Situación intermedia : fronteras. Paracristalinidad. 235**

4.2.1 Resolución de la ecuación de Bruggeman especial. 235

4.2.2 Paracristalinidad en polietileno. 239

## **5. Características microestructurales en relación con la respuesta óptica. Un posible modelo óptico - microestructural. 252**

5.1 Birrefringencia inducida por vertido.	254
5.1.1 Fundamento físico.	254
5.1.2 Consecuencias estructurales.	257
5.2 Estudio microestructural del polietileno por técnicas de microscopía electrónica.	260
5.2.1 Introducción a la microestructura.	260
5.2.2 Orientación definitiva de los macrocristales en los films de polietileno.	262
5.2.3 Técnica de preparación de muestras.	263
5.2.4 Calibrado de la cámara del microscopio electrónico.	264
5.2.5 Análisis y caracterización de los resultados obtenidos por microscopía electrónica.	266
5.2.6 Indexado de los diagramas de difracción electrónica de las muestras de polietileno.	
5.3 Estudio microestructural del polietileno de baja densidad por difracción de rayos X.	282
5.3.1 Introducción.	282
5.3.2 Estudio por difracción de rayos X del PEBD.	284
5.3.3 Interpretación de los resultados.	289
5.4 Funciones de orientación.	296
5.4.1 Concepto de las funciones de orientación.	296
5.4.2 Resultado del tratamiento de datos.	300
5.5 Un posible modelo óptico - microestructural.	307
5.5.1 Introducción.	307
5.5.2 Descripción estructural. Paso Macro → Microestructural.	308
5.5.3 Modelo óptico - microestructural.	312
<b>6. Conclusiones.</b>	<b>319</b>
<b>7. Referencias Bibliográficas.</b>	<b>324</b>

**1**

# **Introducción.**

# Introducción

Los materiales poliméricos tienen su significación característica en el considerable grado de utilidad que prestan en ámbitos bien diversos, debido a sus propiedades específicas que los hacen fuertemente resistentes a los ataques de agentes químicos, atmosféricos y biológicos. Esto, unido al bajo costo de producción, hace que hoy sean elementos fundamentales en la industria, la construcción, la ingeniería civil, los bienes de consumo, la agricultura, etc.

Quizás una de las más importantes características proviene del hecho que sus propiedades físico - químicas puedan variarse con un cierto grado de opcionalidad, induciendo cambios no muy significativos en los procesos de fabricación. Ello es consecuencia de la acusada influencia que las configuraciones estructurales - incluso a nivel molecular - inducen en las propiedades macroscópicas. De tal manera, que gran parte de las aplicaciones industriales y comerciales concretas de estos materiales dependen del conocimiento adecuado de la correlación entre la estructura y sus propiedades.

Desde 1.959 el polietileno se ha convertido, en el polímero más abundantemente fabricado. Así la producción mundial de este producto ascendía en 1.993 a  $35.2 \cdot 10^6$  Tm. con un crecimiento esperado de un 5 % para el presente año. Una buena parte de su consumo  $\approx 40$  % de su producción se utiliza en U.S.A bajo forma de films o laminados, mientras que en Europa occidental su porcentaje alcanza el 52 % [1.1]. De ésta, las 3/4 partes de su producción, se destina su aplicación a servicios comerciales de empaquetado, incluidos bolsas, sacos y envoltorios para el comercio, fabricados industriales, textiles, alimentos congelados y perecederos [1.2].

Entre sus aplicaciones industriales fundamentales la de fabricación de tuberías y recubrimiento de cables eléctricos. Así como sus extensas aplicaciones en agricultura (invernaderos, cubiertas para los cultivos, forros de tanques, embalses y canales, etc.) y en construcción (barreras para la humedad, y material para protección de materiales y herramientas, etc.). En general, las características derivadas de su estructura le han hecho muy adecuado para uso protector, de soporte y recubrimiento.

También la industria óptica recurre a su empleo en la fabricación de polarizadores, protección de lentes oftálmicas orgánicas, filtros y divisores de haz, entre otros.

**El objetivo general** de este trabajo ha sido relacionar las propiedades ópticas macroscópicas de laminados de polietileno de baja densidad con sus características microestructurales, no suficiente bien conocidas como base de aquellas y que, en el

futuro, podrían dar origen a operaciones de ingeniería microestructural con este tipo de polímeros, al objeto de inducir la modificación en algunas de sus propiedades físicas, por medio del cambio en su orientación molecular o en su simetría cristalina, introducción de defectos o mediante otras operaciones de carácter físico - químico.

Como material de trabajo hemos contado con un conjunto importante de muestras de laminados de polietileno de baja densidad. De estos laminados eran conocidos previamente sus espesores, grados de cristalinidad, valores reflectométricos y otras propiedades físico - químicas que fueron objeto de estudio por A. Larena y G. Pinto [1.3], [3.23], [3.24].

Para alcanzar el objetivo de esta Tesis Doctoral hemos tenido que recurrir a un conjunto de técnicas de caracterización óptica, tales como: refractometría con luz polarizada, medidas de birrefringencia, difractometría de rayos X, microscopía de polarización óptica, electrónica y de barrido, etc., así como otras complementarias como son la determinación de pesos moleculares por GPC, calorimetría diferencial de barrido (DSC), medidas de densidad, fotodigitalización por densitometría de barrido (PDS), etc. que han sido necesarias para llegar a resultados conformes.

En sí mismo el manejo de estas técnicas han arrojado resultados de interés y han promovido interpretaciones y modelos que han sido tratados con la mayor suficiencia posible en este trabajo. Ello ha sido debido al estímulo de cubrir el objetivo propuesto. No obstante, algunas de ellas abren, tal vez, un futuro prometedor para el análisis de propiedades reológicas y que serán, por nuestra parte, objeto de consideración en un futuro próximo.

**La estructura de esta Memoria es la siguiente :**

El capítulo segundo está dedicado a la caracterización morfológico - estructural de este tipo de laminados poliméricos mediante la determinación de sus peso moleculares promedio, grado de ramificación, determinación de sus puntos de fusión y cristalización. La determinación del grado de cristalinidad por el método de densidades y su correlación con el grado de cristalinidad calculado mediante difractogramas de rayos X, nos ha permitido desarrollar un modelo propio para el cálculo de su porcentaje de paracristalinidad en el polietileno de baja densidad.

El capítulo tercero, el más extenso, se ocupa de la respuesta óptica tanto reflecto - refractiva como de birrefringencia y anisotropía. También contiene una prospección de su estructura por la utilización del microscopio de polarización y de barrido de unos daños por impacto producidos en estos laminados.

En el capítulo cuarto hemos desarrollado una extensión de la conocida fórmula de Clausius - Mosotti, para medios poliméricos anisótropos y en particular, para su aplicación al polietileno. El cálculo de nuevas constantes estructurales justifica la existencia a nivel microscópico de las llamadas líneas neutras. Se calcula también nuevos valores de su cuasicristalinidad, que resultan conformes con los establecidos anteriormente en el capítulo 2.

En el quinto y último capítulo, se parte de una descripción macroscópica de la birrefringencia de vertido - *d'écoulement* - que nos indica la existencia de un modelo tipo *sandwich*. Modelo corroborado posteriormente por nosotros mediante estudios de microscopía de polarización. Posteriormente, mediante microscopía electrónica nos hemos acercado a estructuras sucesivamente más microscópicas hasta la celda cristalográfica, cuya orientación hemos podido conocer por el cálculo de sus factores de orientación, basándonos en el análisis de diagramas de difracción de rayos X.

Con estos conocimientos se ha conseguido, finalmente, asentar un modelo óptico - microestructural que permite explicar las propiedades junto con los resultados estructurales y ópticos obtenidos a lo largo de su desarrollo.



**2**

**Características morfológico -  
estructurales macroscópicas  
de laminados de polietileno.**



## 2.1 CARACTERISTICAS MORFOLOGICO-ESTRUCTURALES

### 2.1.1 Antecedentes.

En este tema, nos ha parecido conveniente hacer una una especie de revisión histórica de las distintas teorías tendentes a explicar la naturaleza amorfo-cristalina de los polímeros en fase sólida.

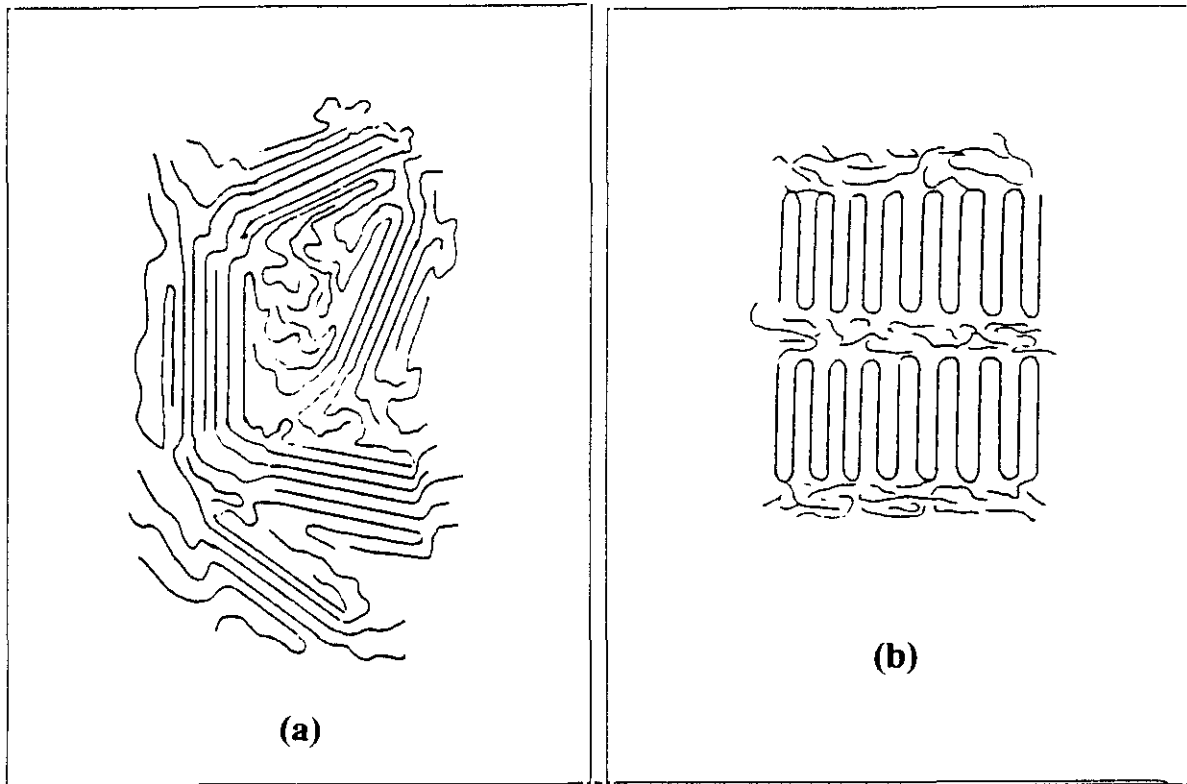
Cuando un material polimérico fundido es solidificado en condiciones adecuadas, sus macromoléculas pueden disponerse de forma ordenada dando una estructura típicamente semicristalina (pues posee también partes amorfas), como en el caso del polietileno, o bien pueden disponerse al azar formando un sólido completamente amorfo [2.1- 2].

En general, la razón principal que hace que un polímero tenga sus agregados moleculares dispuestos ordenadamente es la *regularidad de la cadena* [2.3 - 4], siendo por éllo polímeros cristalinos típicos aquellos cuyas moléculas son regulares, tanto química como geométricamente. Así, en el polietileno, aunque no se elimina del todo, disminuye el ordenamiento molecular si existen irregularidades como *ramificaciones de cadena*.

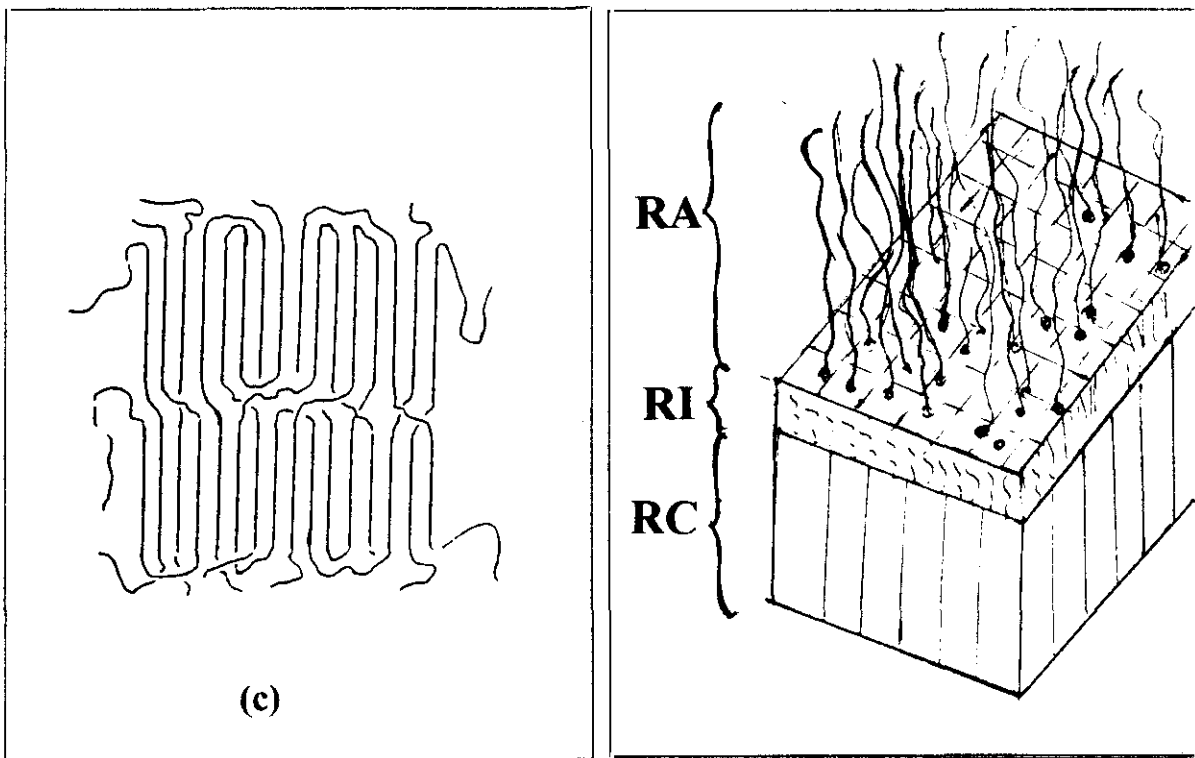
El estado cristalino que presentan los polímeros en estado condensado, tiene una naturaleza distinta de la correspondiente a los sólidos iónicos y moleculares formados por moléculas de bajo peso molecular [2.5], debido principalmente a que en los primeros *coexisten, en general, regiones de distinto grado de orden interno* de manera que se dan, simultáneamente, *características de sólidos cristalinos y de líquidos muy viscosos* (amorfos); es por lo que, a veces, se les denomina *semicristalinos*, y también porque, aunque existen polímeros totalmente amorfos, no pueden conseguirse polímeros totalmente cristalinos.

La coexistencia de regiones cristalinas y amorfas se demostró de forma concluyente por estudios de difracción de rayos X de muestras de distintos polímeros [2.6 - 7]. Otras pruebas adicionales de la coexistencia de fases de distinto grado de orden en polímeros vienen dadas por la medida de otras propiedades como son: densidad, absorción en el espectro infrarrojo, resonancia magnético nuclear, entalpía de fusión y microscopía electrónica [2.1- 2] y [2.8].

Un primer modelo, denominado *micelar* o de *micela con flecos* ("*fringed micellae*"), desarrollado en los años treinta [2.9], consideraba por estimación del tamaño de los microcristales deducidos de anchura de los anillos de difracción cristalinos que era mucho menor la longitud media de las moléculas, asumiéndose que la cadena polimérica habría de tomar parte en varias micelas [2.10 - 11]. En este modelo se llamaban "flecos" al material de transición entre las fases cristalina y amorfa. En los años cincuenta, esta teoría no fué capaz de dar una explicación satisfactoria del descubrimiento de la posibilidad de crecimiento de monocristales



**FIG 2.1** Tres modelos de organización molecular del polietileno : (a) micela con flecos, (b) plegamiento molecular con reentrada adyacente y (c) idem con reentrada no adyacente.



**FIG. 2.2** Representación esquemática de las regiones de los polímeros semicristalinos : (RC) cristalina, (RI) interfacial y (RA) amorfa.

obtenidos de disoluciones diluidas de gutapercha [2.12], polietileno [2.13], poliamidas [2.14] y otros polimeros [2.15 - 18].

Posteriormente se descubrió que los cristales aislados de los polimeros citados anteriormente, cuya forma, tamaño y regularidad dependen de las condiciones de crecimiento, estan formados por *plaquetas* o *láminas muy delgadas* ("platelets" o "lamellae") con longitudes del orden de unos pocos miles de Å y espesores comprendidos entre 70 y 200 Å. De forma contraria a lo esperado, la interpretación de medidas de difracción de electrones demostró que las moléculas se ordenan casi perpendicularmente a las láminas cristalinas (con el eje cristalográfico *c* perpendicular al plano de las láminas). Dado que las moléculas de polímero extendidas tienen longitudes mucho mayores de 200 Å, se hizo necesario llegar a un modelo en que dichas moléculas estuvieran plegadas sobre ellas mismas, que es el *modelo acordeón* o ("*folded chains*"), y situadas perpendicularmente a las láminas cristalinas [2.19 - 20].

El plegamiento molecular se demostró que es estereoquímicamente posible, debido al gran tamaño que poseen las macromoléculas y que, a su vez, les permite tener una gran flexibilidad interna para adoptar múltiples conformaciones. Un modelo de la *conformación que pueden adquirir las moléculas de polietileno en los pliegues de superficie de un cristal determinado*, fue enunciado por Reneker y Geil [2.21], mostrando que sólo unos cinco átomos de carbono de la cadena intervienen en cada pliegue. La naturaleza del plegamiento molecular en las laminillas cristalinas ha sido objeto de una amplia controversia [2.22], que aún no ha sido del todo resuelta.

Más adelante Keller [2.23] propuso el modelo de *plegamiento con reentrada adyacente*, según el cual las moléculas reentran en las laminillas en posiciones contiguas. Este modelo, del que existen pruebas estructurales y cinéticas, según Flory y Yoon [2.24] no permite explicar la velocidad de crecimiento de los cristalitas ni los resultados obtenidos en experimentos de dispersión de neutrones por mezclas de polimeros deuterados [2.25], que dichos autores justifican en función de un modelo de *plegamiento molecular irregular*, donde la entrada se produce en *posiciones no adyacentes*: Calvert [2.25] denomina a este modelo de "*cable de teléfono*". Flory y Yoon demostraron que para el polietileno reentran en posiciones adyacentes sólo del orden del 20% de las moléculas [2.26 - 27]. En la Fig. 2.1 (a), (b) y (c) se muestran esquemáticamente representados los tres modelos de organización molecular de polimeros cristalinos citados anteriormente.

Hoy el modelo mas aceptado para interpretar las propiedades de los polimeros cristalinos esta basado en éste último. Así Mandelkern [2.28] distingue en este tipo de polimeros tres regiones: *cristalina*, *interfacial* o también *superficie de plegado* y *amorfa* que se representan esquemáticamente en la Fig. 2.2.

Las regiones amorfas, según este modelo, estan formadas por segmentos de cadenas de polímero que abandonan una laminilla (o zona cristalina, formada por secuencias de cadena en conformaciones ordenadas), disponiéndose al azar y entrecruzándose, presentando una

morfología similar a la que poseen las moléculas en estado líquido o en disolución. Las laminillas, de esta manera, quedan unidas entre sí por moléculas interconectantes, *parcialmente orientadas*, y por los entrecruzamientos físicos que aparecen en las regiones amorfas, por lo que reciben también el nombre de *regiones interzonales* (o *amorfás parcialmente orientadas* o *amorfo-anisótropas*). En estas zonas ha de hacerse notar que, como en la naturaleza todo es continuo, también aquí, la transición entre regiones cristalinas y amorfas, no se da de manera abrupta, sino que aparecen regiones interfaciales en la base de las laminillas donde el orden se va disipando lentamente de más a menos, hasta convertirse en amorfo, estas zonas de transición se conocen como *paracristalinas*, *intercristalinas*, o *cuasicristalinas*.

En cuanto a los polímeros cristalizados a partir del estado fundido, el examen microscópico de la nucleización y crecimiento durante la cristalización isotérmica ha demostrado la existencia de una *organización estructural mayor*. Esta organización se presenta, sobre todo en algunas clases de polietileno, *en forma radial* con simetría esférica y un alto grado de organización intercristalina y ha recibido el nombre de *esferulitas* [2.29], o *lineal* llamadas *axialitas*, para el caso de polímeros altamente orientados [2.30].

## 2.1.2 Procesos de fabricación.

El polietileno se sintetizó por primera vez en los laboratorios de la Imperial Chemistry Industries (I.C.I) en 1.933, dentro de un programa de investigaciones relacionadas con los efectos de las presiones superiores a 1.000 Atm. sobre reacciones químicas [2.31], sometiendo gas *etileno* ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), junto con otros productos que no reaccionaron, a una presión de 1.400 Atm. y temperaturas de  $170^\circ$ , aproximadamente [2.32].

La reacción tuvo lugar por la presencia de trazas de oxígeno en el reactor. La producción comercial se inició en Inglaterra, en el año 1.939, destinándose inicialmente para el recubrimiento de cables de alta frecuencia destinados a equipos de radar [2.31].

Antes de exponer los métodos de obtención del polietileno, veamos *cómo se obtiene su monómero - etileno -*, cuyo punto de ebullición normal es de  $-104^\circ\text{C}$ .

### A) Deshidratación de etanol.

Calentando dicho alcohol con ácido sulfúrico o fosfórico al 95% de riqueza, hasta  $170^\circ\text{C}$ ., o bien haciendo pasar el vapor de alcohol sobre alúmina calentada a  $400^\circ\text{C}$ .

### B) Hidrogenación del acetileno.

Por reducción de acetileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) con sodio o litio en amoníaco líquido o por hidrogenación en presencia de catalizadores de paladio o bromuro de níquel.

### C) Cracking térmico de gas de petróleo o gas natural.

Es el método empleado usualmente para producir etileno en cantidades industriales. Se hacen pasar los hidrocarburos procedentes del gas natural o de subproductos gaseosos de las

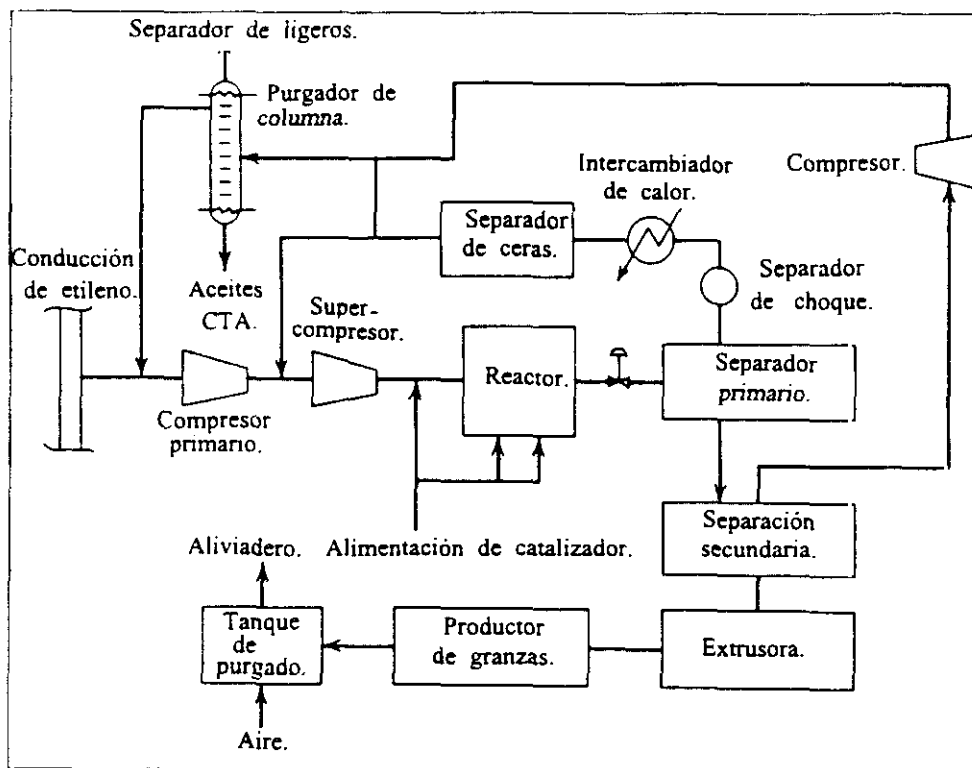
refinerías de petróleo o de carbón, por una cámara a elevada temperatura, produciéndose etileno, junto con otras moléculas de pequeño tamaño de las que puede separarse y purificarse por fraccionamiento.

Los procesos industriales más importantes de polimerización del etileno, que se diferencian por las condiciones de presión, temperatura y catalizadores empleados [2.1], [2.3] y [2.33-35], son:

### 1) Proceso a alta presión.

Fue el primer método que se utilizó para la producción de polietileno. Se comprime el etileno a presiones entre 1.000 y 3.000 Atm. y se mezcla con un iniciador de tipo radical (oxígeno, peróxido de benzoilo, peróxido de dietilo, o azocompuestos), calentándose entre 100 y 300°C. Debido al elevado calor de polimerización (25.4 Kcal/mol a 25°C.) se toman precauciones especiales para evitar explosiones y la descomposición del monómero. Se alcanza un rendimiento de un 20%, separándose a presiones más bajas el polímero y el etileno sin reaccionar que se recicla de nuevo. Así se obtiene un polietileno de baja densidad (LDPE) o en castellano (PEBD), caracterizado fundamentalmente por su alta elasticidad y flexibilidad, con una considerable transparencia y una densidad de  $\approx 0.92 \text{ gr/cm}^3$ .

En la Fig. 2.3 aparece un esquema de este proceso de fabricación.



**FIG. 2.3** Esquema del proceso de fabricación de polietileno a alta presión.

## 2) Proceso a baja presión.

En 1.953 Ziegler and Natta obtuvieron la polimerización del etileno en condiciones de presión y temperatura menos rigurosas que en el proceso anterior. Se emplean catalizadores organometálicos como el trietilaluminio y tetracloruro de titanio como cocatalizadores suspendidos en un hidrocarburo líquido (heptano, tolueno o fracciones de petróleo). La reacción se realizó en disolución o en suspensión, en ausencia de oxígeno y agua, a *presiones entre 1.5 y 2 Atm.* y a *temperaturas entre 60° y 70°C.* Se forma así polietileno como granos insolubles en la mezcla, recogiendo por filtración o centrifugación. El polietileno así obtenido es más duro y frágil que el anterior, siendo un *polietileno de alta densidad (HDPE)* y en castellano (**PEAD**), y una densidad de  $\approx 0.94 \text{ gr/cm}^3$ .

## 3) Proceso Phillips.

Se desarrolló en los mismos años que el anterior, por la empresa **Phillips Petroleum**. Se logran polietilenos aún más densos ( $0.96 \text{ gr/cm}^3$ ), duros y rígidos. La polimerización tiene lugar con catalizadores de óxidos metálicos (óxidos de cromo sobre alúmina o sílice), suspendidos en disolvente orgánico inerte. La reacción tiene lugar en disolución de ciclohexano o isooctano a *temperatura entre 120° y 160°C.* y *presiones de 30 a 60 Atm.* (se llaman polietilenos de media presión). El monómero puro se introduce por el fondo del reactor, produciéndose el polímero en la parte superior. El etileno sin reaccionar se elimina y el polietileno se separa por centrifugación.

## 4) Proceso Standart Oil.

Esta empresa desarrolló simultáneamente a los dos procesos anteriores, otro proceso para obtener polietileno de alta densidad, Se hace uso de catalizadores de óxido de molibdeno y alúmina, trabajando a *presiones de 35 a 100 Atm.* y *temperaturas entre 200° y 300°C.*

## 5) Procesos para obtener polietileno lineal de baja densidad.

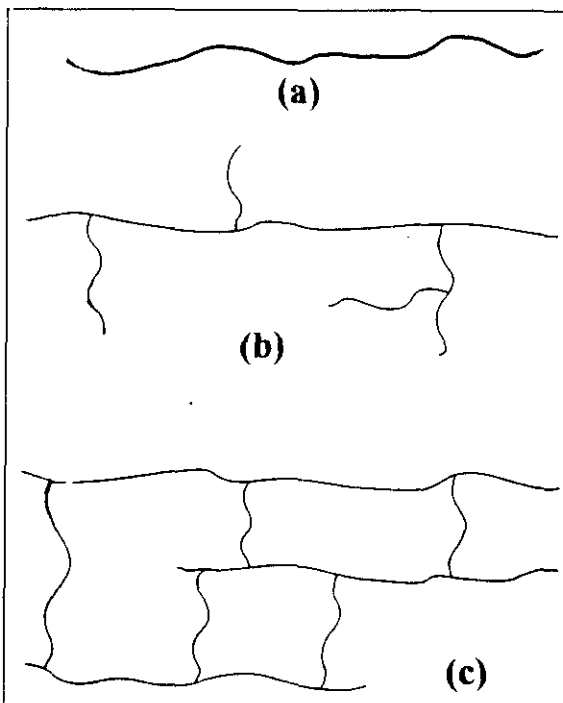
A finales de los años setenta, se inició la producción de polietileno con ramificaciones cortas y sin ramificaciones largas, que se denominó *polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)*, y en castellano (**PEBDL**), por copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas de cuatro a ocho átomos de carbono (principalmente 1-buteno y 1-exeno), utilizando *bajas presiones y catalizadores de Ziegler-Natta*. Los polietilenos así obtenidos *tienen características intermedias* entre las del PEAD y las del PEBD.

## 2.2 PESOS MOLECULARES del POLIETILENO.

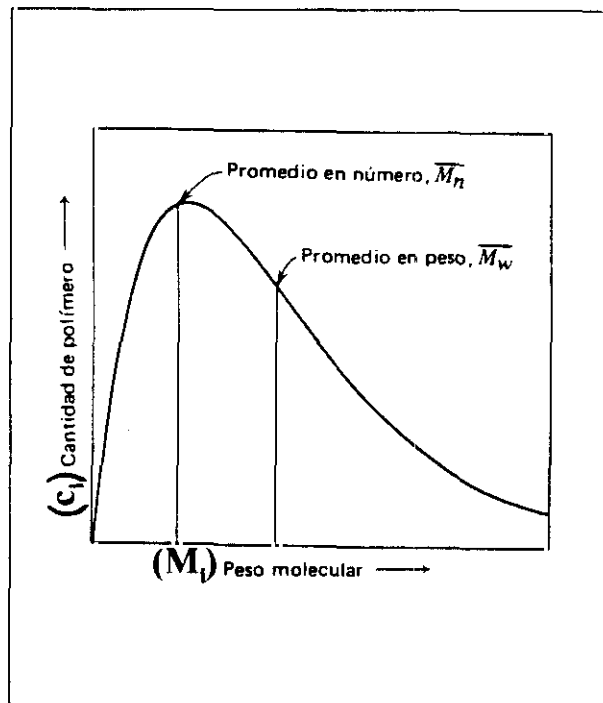
### 2.2.1. Conceptos generales.

Sabemos que todo polímero se trata de una compleja y gran molécula (gigante) construida, en principio, por la repetición o asociación de otras muchísimo más pequeñas o moléculas unitarias químicas simples - *los monómeros* - que, en nuestro caso, se trata del *etileno* ( $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ ).

También es conocido que los polímeros están formados por cadenas de distinta longitud, que, en algunos casos son *lineales* (Fig 2.4 a), como una cadena metálica la forman sus eslabones, pero en la mayoría de los casos, la complicación es mayor, siendo las cadenas *ramificadas* (Fig 2.4 b) o incluso con sus ramas interconectadas entre sí, formando cadenas *reticuladas* (Fig 2.4 c), formadas por retículos en tres dimensiones. El polietileno que estudiamos, a pesar de ser de *baja densidad* (LDPE), sus cadenas son muy variadas en su *número total de carbonos principales y reticuladas*, formando con ellas una *distribución estadística* en función del peso molecular de cada una de ellas (Fig. 2.5) "*casi*" normal, pues presenta "asimetrías" en uno o los dos extremos de su distribución, según comprobaremos con las medidas experimentales.



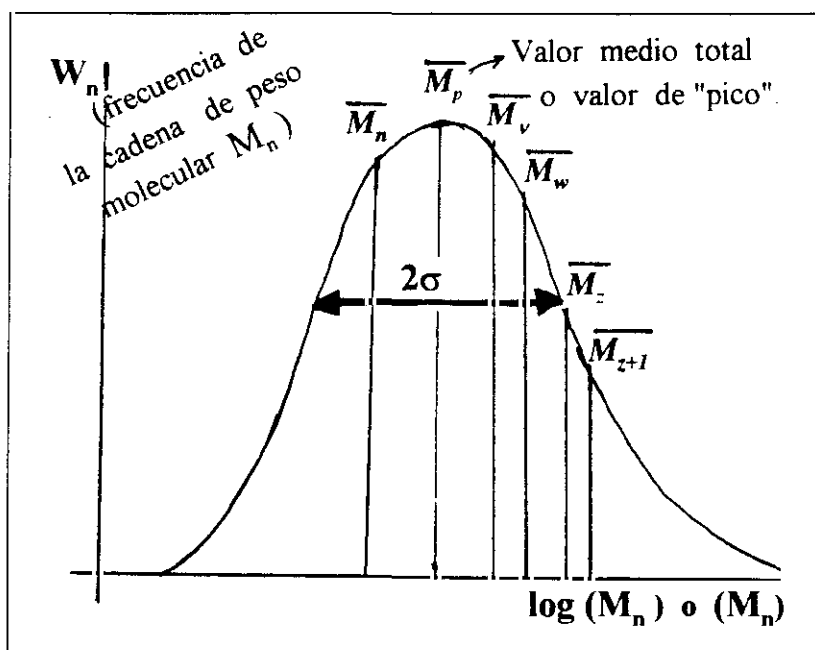
**FIG.2.4** Representación esquemática de polímeros (a) lineales, (b) ramificados y (c) reticulados.



**FIG. 2.5** Distribución estadística de un polímero semicristalino típico.

Al número de unidades o monómeros que se repiten en la cadena se designa por grado de polimerización (DP). Entonces, el peso molecular de una cadena es igual al producto de su grado de polimerización por el peso molecular del "monómero", que en nuestro caso es igual a un átomo de carbono con dos átomos de hidrógeno :  $-\text{CH}_2-$ , se supone en una posición no terminal, cuyo valor es de 14, aunque en el primitivo monómero había dos iguales.

Dado que en la generalidad de los casos existe una *única distribución estadística de los pesos moleculares de las cadenas* que forman cualquier muestra finita de polímero, Fig. 2.6, aunque pueden presentarse alguno cuya "granza" sea, a su vez, *mezcla de dos puras originales*, dándonos entonces una distribución bimodal (como nos ocurrirá en uno de nuestros casos experimentales). Pero, según qué *aspectos* o qué *propiedad físico-química* queramos destacar, nos aparecerán unos u otros de los *variados tipos de "valores medios" de peso molecular* que posee todo polímero y que vamos a intentar definir a continuación.



**FIG. 2.6** Distribución estadística del peso molecular de un polímero con todos los valores medios que pueden definirse .

### 1) Peso molecular promedio en número : $\overline{M}_n$ .

Si por algún método de los que más tarde explicaremos, conseguimos medir y luego representar la *frecuencia de cadenas de un número de moléculas definido de una masa conocida de polímero*:  $W_n$ , en unidades arbitrarias, *en función de su peso molecular (por cadena)* :  $M_n$  o bien *de su logaritmo decimal*,  $\log(M_n)$ , pues suelen ser valores bastante elevados, y su espectro es muy amplio normalmente (Fig. 2.6).

Pues bien las relaciones entre las propiedades coligativas y la masa molecular para disoluciones muy diluidas se basan en el hecho de que *la actividad del soluto en una solución se hace igual a su fracción molar cuando la concentración del soluto es lo suficientemente pequeña*. En efecto, los métodos de grupos teminales y la medida de las propiedades coligativas [descenso de la presión de vapor, elevación del punto de ebullición (ebulloscopia), disminución del punto de congelación (crioscopia) y variación de la presión osmótica (osmometría)] [2.35- 36], suministran el llamado *Peso molecular medio numérico*. Si definimos este peso molecular medio por

$$\bar{M} = \frac{\sum_i (c_i)}{\sum_i \left[ \frac{c_i}{M_i} \right]} = \frac{C}{\sum_i [N_i]} \quad (2.1)$$

siendo  $C_i$  igual a la concentración de cada especie polimérica  $i$  de la mezcla presente (cadena de orden  $i$  o formada por  $i$  monómeros como el mencionado anteriormente) y por la propiedad anteriormente enunciada, por unidad de volumen,  $C_i$  puede sustituirse por  $W_i$  y  $M_i$  su peso molecular como cadena, siendo  $N_i = \frac{C_i}{M_i}$  el número de moles de la cadena de orden  $i$  disuelta, o el número total de moles de soluto por unidad de masa de la muestra, será  $\sum_i [N_i]$ , ( $i = 1 \dots N$ ). Por otra parte, el peso total de la muestra es, análogamente, la suma de los pesos parciales de cada una de las especies moleculares o de cada uno de los distintos tipos de cadenas presentes en la muestra

$$W = \sum_i w_i = \sum_i N_i M_i, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.2)$$

Entonces, se puede definir como *peso molecular medio en numero*:  $\bar{M}_n$  (gr/mol), como el valor medio de peso molecular, por mol de la muestra, que expresa o resalta el número de especies moleculares (o cadenas) de mayor presencia numérica (los de mayor frecuencia) presentes en la muestra y que viene representado por

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum_i [N_i]} = \frac{\sum_i [N_i M_i]}{\sum_i [N_i]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.3)$$

y que, generalmente, queda en el lugar más próximo del valor máximo de la curva de distribución ponderal o de frecuencias (valor de "pico"):  $W_p$  (Fig. 2.6). Este promedio en número es muy sensible a los cambios en las fracciones ponderales en las cadenas de bajo peso molecular, y practicamente poco sensible a cambios similares en las cadena de alto peso molecular.

## 2) **Peso molecular promedio en peso** : $\bar{M}_w$ .

Aquí, igual que en el caso anterior, se puede definir como *peso molecular medio en peso* :  $\bar{M}_w$  como otro valor medio del peso molecular, por mol de la muestra, que expresa o

resalta el número de cadenas moleculares de mayor masa o concentración presentes en la muestra y que viene representado por :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i [c_i M_i]}{\sum_i [c_i]} = \frac{\sum_i [w_i M_i]}{\sum_i [w_i]} = \frac{\sum_i [N_i M_i^2]}{\sum_i [N_i M_i]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.4)$$

Este cambio de  $C_i = w_i$  lo hemos efectuado por la propiedad enunciada anteriormente, para el caso de bajas concentraciones del polímero disuelto (como se hacen habitualmente). Sus valores van intrínsecamente unidos a medidas efectuadas con un interferómetro o refractómetro diferencial [2.37]. Este promedio en peso es especialmente sensible a la presencia de especies o cadenas de alto peso molecular, al revés que el anterior. Otra magnitud de extraordinaria importancia y que relaciona éstos dos valores medios del peso molecular, es el *Índice de polidispersidad* del polímero

$$I_h = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}, \quad (2.5)$$

cuando el polímero es *monodisperso* (todas las cadenas poliméricas son iguales) :  $I_h = 1$ , de lo que inmediatamente se deduce que *ambos pesos moleculares medios son iguales*. También ocurre que  $\overline{M}_w$  es siempre mayor que  $\overline{M}_n$ , salvo en caso anterior especial.

### 3) Peso molecular promedio alto (" Zimm") : $\overline{M}_z$ .

Este valor medio está relacionado con los métodos de " equilibrio de sedimentación por ultracentrifugación " [2.38]. Se puede definir como *el peso molecular medio que resalta la distribución de los cuadrados de los pesos moleculares* y viene expresado por

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i [w_i M_i^2]}{\sum_i [w_i M_i]} = \frac{\sum_i [N_i M_i^3]}{\sum_i [N_i M_i^2]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.6)$$

que también es bastante usado, pero no en la proporción que los dos anteriores. También algunas veces se puede emplear otras dos definiciones del *Índice de polidispersidad*, que vamos a dar a continuación

$$I_h = \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} \quad \text{e} \quad I_h = \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_n}, \quad (2.7 \text{ a-b})$$

pero la más empleada es la que escribimos en (2.5).

#### 4) Peso molecular promedio ultra alto : $\overline{M}_{z+1}$ .

También, análogamente al anterior se suele definir otro *Peso molecular medio*, denominado *ultra alto*, que destaca la distribución ponderal de los "cubos" del peso molecular y viene expresado por

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i [w_i M_i^3]}{\sum_i [w_i M_i^2]} = \frac{\sum_i [N_i M_i^4]}{\sum_i [N_i M_i^3]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.8)$$

También conocido pero menos usual.

#### 5) Peso molecular promedio viscoso : $\overline{M}_v$ .

A partir de la predicción de Staudinger en 1.930 de que la viscosidad reducida de un polímero es proporcional a su peso molecular ha necesitado sólo una ligera modificación : la *viscosidad intrínseca* ha sido sustituida por la *viscosidad reducida* y se ha admitido que es *proporcional a una potencia del peso molecular*, cuyo exponente  $\alpha$  es un poco menor que 1.

La relación se expresa por la ecuación

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{C} \right]_{C=0} = \left[ \frac{(\ln \eta_r)}{C} \right]_{C=0} = K' [M_i]^\alpha, \quad (2.9)$$

donde  $\alpha$  y  $K'$  son las llamadas *constantes de Mark-Houwink*, y vienen dadas en función de los disolventes empleados así como del tipo de polímero que se trate. Las medidas de viscosidad intrínseca [2.38] conducen a la definición de un *peso molecular medio viscoso*, que viene expresado por

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i w_i M_i^\alpha}{\sum_i w_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.10)$$

donde observamos que  $\overline{M}_v$  depende tanto de  $\alpha$  como de la distribución ponderal de las cadenas moleculares. Si se conoce la distribución ponderal del peso molecular de las muestras con detalle suficiente para calcular  $\overline{M}_v$  a partir de un peso molecular medio que se haya medido, pueden evaluarse las constantes de la ecuación (2.9), sin más que sustituirlo en ella. Puesto que  $\overline{M}_v$  está más cercano a  $\overline{M}_w$  que a  $\overline{M}_n$  se puede sustituir, para este calibrado, de una forma menos precisa al que tratamos, por el promedio en peso. Cuando tratemos la parte de los resultados experimentales comentaremos sobre estas cuestiones

## 2.2.2 Relación entre los parámetros de la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero y sus promedios en número, peso, alto y ultra alto.

En este apartado vamos a exponer los *fundamentos matemáticos en que se asientan la obtención de los parámetros característicos de una curva de distribución de pesos moleculares* y resaltar la *relación existente entre los citados parámetros y los anteriormente definidos pesos moleculares promedio en número, peso, alto y ultraalto*, definidos en distintas zonas de la curva de distribución (Fig. 2.6), en orden creciente de magnitud. Antes de entrar en el desarrollo propiamente dicho, vamos a definir unos elementos fundamentales para conseguir nuestro propósito :

En estadística, se definen los *momentos centrales* y los *momentos respecto de la media* en una curva de distribución discreta como

$$\alpha_k = \frac{\sum_i [x_i^k f(x_i)]}{\sum_i [f(x_i)]}, \quad (i = 1...N), \quad (2.11)$$

$$\mu_k = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})^k f(x_i)]}{\sum_i [f(x_i)]}, \quad (i = 1...N) \quad (2.12)$$

siendo :  $\alpha_k$  el momento central respecto del origen.  
 $\mu_k$  el momento central respecto de la media.  
 $f(x)$  la frecuencia con que se repite el suceso  $x_i$ .

Designando a  $f(x_i) = f_i$  y  $N = \sum_i f_i$  ( $i = 1...n$ ) se tiene que  $f_i/N$  es la *frecuencia relativa o normalizada del suceso  $x_i$* , y por tanto, cuando  $N \rightarrow \infty$ , las frecuencias relativas convergen en la probabilidad del suceso  $x_i$ , es decir  $\lim (f_i/N) = P[x_i]$ . Si ahora llamamos a  $x_i = \xi_i$  la variable aleatoria ; se encuentran las conocidas expresiones

$$\alpha_k = \sum_{i=1}^N [(\xi_i)^k P(\xi_i)] , \quad (2.13)$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^N [(\xi_i - \bar{x})^k P(\xi_i)] , \quad (2.14)$$

que definen los *momentos centrales respecto del origen y respecto de la media* de la variable aleatoria, respectivamente.

Las curvas que se tratan en este estudio son las de *distribución de pesos moleculares de un polímero definidas genéricamente por  $f_i(M)$* , siendo  $f(M) = C_i$  la *concentración de la especie  $i$  (o frecuencia de la cadena  $i$ )*, de peso molecular  $M_i$  en la masa total del polímero, se definen los *pesos moleculares promedio de una curva de distribución* por la ecuación generica

$$\overline{M}_k = \frac{\sum_i [C_i M_i^k]}{\sum_i [C_i M_i^{k-1}]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.15)$$

donde  $k$  es el orden del peso molecular promedio.

Partiendo de la definición de momento central respecto del origen, sin mas que efectuar el cambio anterior, tenemos

$$\alpha_k = \frac{\sum_i [C_i M_i^k]}{\sum_i [C_i]}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (3.16)$$

de aquí, haciendo  $k = 0$ , resulta  $\alpha_0 = 1$ , si admitimos que  $(M_i)^0 = 1$ . Si aplicamos la expresión anterior para el valor  $k - 1$  y dividimos una por otra, teniendo en cuenta (2.16), nos resulta la expresión recurrente:

$$\alpha_k = M_k \alpha_{k-1}, \quad (2.17)$$

que nos permite evaluar todos los  $M_k$  a partir de los momentos centrales  $\alpha_k$ . Sin mas que sustituir sucesivamente todos los de grado decreciente de forma iterativa, obtenemos

$$\alpha_k = \overline{M}_k \overline{M}_{k-1} \overline{M}_{k-2} \dots \overline{M}_2 \overline{M}_1 \alpha_0 = \alpha_0 \prod_r \overline{M}_r, \quad (r = 1 \dots k), \quad (2.18)$$

pero como hemos deducido que  $\alpha_0 = 1$ , finalmente resulta

$$\alpha_k = \prod_r \overline{M}_r, \quad (r = 1 \dots k), \quad (2.19)$$

dando valores a  $k$  (los cuatro primeros números naturales), tenemos

$$\text{para } k = 1, \quad \alpha_1 = M_1 \cdot \alpha_0 = M_1 = \frac{\sum_i [C_i M_i]}{\sum_i C_i} = \overline{M}_N, \quad (2.20)$$

para  $k = 2$ ,  $\alpha_2 = M_2 \cdot M_1$ ; de donde, despejando  $M_2$ , nos queda

$$\overline{M}_2 = \frac{\alpha_2}{M_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\sum_i [C_i M_i^2]}{\sum_i [C_i M_i]} = \overline{M}_W, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.21)$$

para  $k = 3$ ,  $\alpha_3 = M_3 \cdot M_2 \cdot M_1 \cdot \alpha_0 = M_3 \cdot M_2 \cdot M_1$ ; despejando  $M_3$ , se tiene

$$\overline{M}_3 = \frac{\alpha_3}{M_2 M_1} = \frac{\sum_i [C_i M_i^3]}{\sum_i [C_i M_i^2]} = \overline{M}_Z, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.22)$$

para  $k = 4$ ,  $\alpha_4 = M_4 \cdot M_3 \cdot M_2 \cdot M_1$ ; de donde, despejando  $M_4$ , se tiene

$$\overline{M}_4 = \frac{\sum_i [C_i M_i^4]}{\sum_i [C_i M_i^3]} = \overline{M}_{Z+1}, \quad (i = 1 \dots N), \quad (2.23)$$

que, como sabemos, corresponden a los cuatro primeros pesos moleculares promedio definidos en el apartado anterior. De este modo, los momentos de 1º, 2º, 3º y 4º orden de una curva de distribución de pesos moleculares pueden escribirse como :

$$\alpha_1 = M_1 \cdot \alpha_0 = \overline{M}_n, \quad (2.24)$$

$$\alpha_2 = M_1 \cdot M_2 \cdot \alpha_0 = \overline{M}_n \cdot \overline{M}_w, \quad (2.25)$$

$$\alpha_3 = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \alpha_0 = \overline{M}_n \cdot \overline{M}_w \cdot \overline{M}_z, \quad (2.26)$$

$$\alpha_4 = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot M_4 \cdot \alpha_0 = \overline{M}_n \cdot \overline{M}_w \cdot \overline{M}_z \cdot \overline{M}_{Z+1}. \quad (2.27)$$

Una vez efectuados todos estos cálculos, nos pueden servir de base para el *cálculo de la varianza y la desviación típica*. En estadística, se define *el valor medio como el valor que toma el momento de primer orden de la distribución*. Con lo cual en nuestro caso tendríamos  $\alpha_1 = \overline{M}_n$ . Desarrollando la expresión del momento central genérico (o de grado k) respecto de la media, tendríamos

$$\mu_k = \frac{\sum_i [(M_i - \overline{M})^k f(M_i)]}{\sum_i [f(M_i)]} = \frac{1}{\sum_i C_i} \sum_1^N [(M_i - \overline{M})^k] C_i. \quad (2.28)$$

Expresión que, desarrollada por el binomio de Newton, resulta

$$\alpha_r \cdot \sum (-1)^r \binom{K}{r} (\overline{M}_N)^{K-r}. \quad (2.29)$$

Que, en resumen, se puede escribir

$$\mu_k = \sum_{r=0}^K (-1)^r \binom{K}{r} (\overline{M}_N)^{K-r} \cdot \prod_{S=1}^r \overline{M}_S, \quad (2.30)$$

en la que hemos sustituido  $\alpha_r$  por su valor dado en (2.18).

Aplicando la ecuación general anterior (2.30) para el momento central respecto de la media de orden dos ( $k = 2$ ), se obtiene inmediatamente *la varianza de la distribución*

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \sum_{r=0}^2 (-1)^r \binom{2}{r} (\overline{M}_N)^{2-r} \prod_{S=1}^r \overline{M}_S = \binom{2}{0} (\overline{M}_N)^2 \cdot \alpha_0 - \binom{2}{1} \overline{M}_N \cdot \alpha_1 + \binom{2}{2} \alpha_2 = \\ &= (\overline{M}_N)^2 - 2 \cdot (\overline{M}_N)^2 + \overline{M}_N \cdot \overline{M}_w = \overline{M}_N (\overline{M}_w - \overline{M}_N) \quad y, \end{aligned} \quad (2.31)$$

por tanto, *la desviación típica de la distribución* vendrá expresada

$$\sigma(M_i) = \sqrt{\mu_2} = \sqrt{\overline{M}_N (\overline{M}_w - \overline{M}_N)}. \quad (2.32)$$

Esta expresión coincide perfectamente con la obtenida en [2.40] con un desarrollo distinto.

Ahora, a partir de los momentos centrales respecto a la media de 3° y 4° orden, nos es posible obtener los *coeficientes de asimetría* ("Skewness"):  $\gamma_1$  y de *aplastamiento* (Kurtosis):  $\gamma_2$  de la curva de distribución, sin más que considerar las expresiones (2.17), (2.26) y (2.27), ambos coeficientes se expresan por las ecuaciones

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3} = \frac{\overline{M_n} \cdot \overline{M_w} \cdot \overline{M_z}}{\left[ \overline{M_n} (\overline{M_w} - \overline{M_n}) \right]^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.33)$$

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma^4} = \frac{\overline{M_n} \cdot \overline{M_w} \cdot \overline{M_z} \cdot \overline{M_{z+1}}}{\left[ \overline{M_n} (\overline{M_w} - \overline{M_n}) \right]^2}. \quad (2.34)$$

Aplicando ahora la ecuación (2.23) para  $k = 3$  y  $k = 4$ , se obtienen

$$\mu_3 = \sum_{r=0}^3 (-1)^r \binom{3}{r} (\overline{M_n})^{3-r} \alpha_r = \overline{M_n} \left[ \overline{M_n} (3\overline{M_n} - \overline{M_z}) - 2(\overline{M_n})^2 \right], \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \mu_4 = \sum_{r=0}^4 (-1)^r \binom{4}{r} (\overline{M_n})^{4-r} \alpha_r = \overline{M_n} \left[ \overline{M_w} \cdot \overline{M_z} \cdot \overline{M_{z+1}} \right] - \\ - \left[ 4\overline{M_w} \cdot \overline{M_z} + 6\overline{M_n} \cdot \overline{M_w} - 3(\overline{M_n})^2 \right] \cdot (\overline{M_n})^2. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Llegados aquí, estamos ya facultados para aclarar las *condiciones de normalidad* en una curva de distribución de pesos moleculares. Si una curva de distribución es normal, se demuestra que se verifica  $\gamma_1 = 0$  y  $\gamma_2 = 3$ . De este modo, es posible obtener las relaciones que existen entre los distintos pesos moleculares promedio y las condiciones de normalidad.

Así pues, los *coeficientes de asimetría* y *aplastamiento* vienen dados por las ecuaciones

$$\gamma_1 = \frac{\overline{M_n} \cdot \left[ \overline{M_w} (3\overline{M_n} - \overline{M_z}) - 2(\overline{M_n})^2 \right]}{\left[ \overline{M_n} \cdot (\overline{M_w} - \overline{M_n}) \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.37)$$

$$\gamma_2 = \frac{\overline{M_n} \cdot \left[ \overline{M_w} \cdot \overline{M_z} \cdot \overline{M_{z+1}} - (4\overline{M_w} \cdot \overline{M_z} + 6\overline{M_n} \cdot \overline{M_w} - 3(\overline{M_n})^2) \cdot \overline{M_n} \right]}{\left[ \overline{M_n} \cdot (\overline{M_w} - \overline{M_n}) \right]^2}. \quad (2.38)$$

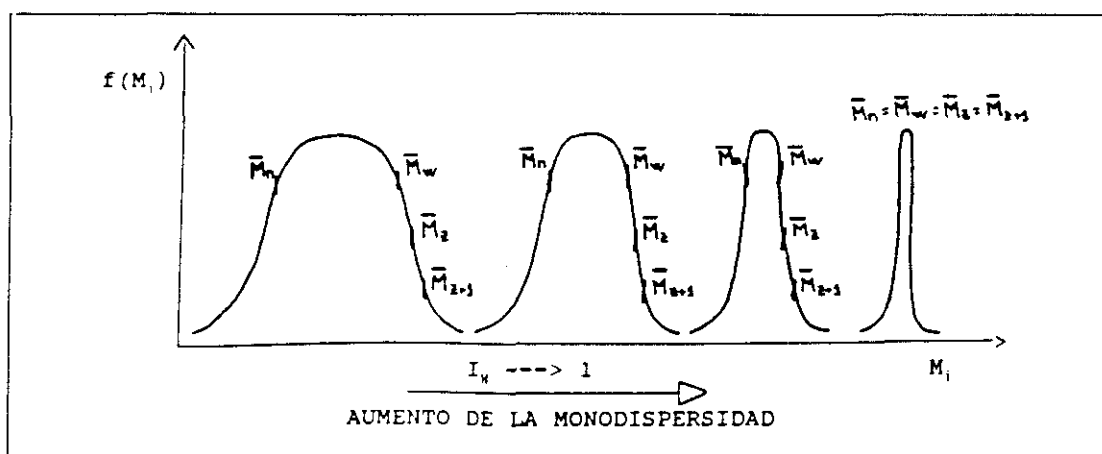
obtenidos relacionando las expresiones (2.33), (2.34), (2.35) y (2.36).

Si recordamos la definición de índice de polidispersidad de un polímero, dada por (2.5) y aplicando las condiciones de normalidad, dadas anteriormente, fácilmente obtenemos

$$\overline{M}_Z = \overline{M}_n \left[ \frac{(I_h)^2 - 2}{I_h} \right], \quad (2.39)$$

$$\overline{M}_{Z+1} = \overline{M}_n \left[ \frac{I_h \cdot [15(I_h)^2 - 12I_h - 2]}{3(I_h)^2 - 2} \right] \quad (2.40)$$

Cuando el polímero es *monodisperso* ( todas las cadenas poliméricas son iguales ) :  $I_h = 1$ , y de la ecuación (2.5) se deduce que  $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ ; por otra parte, si observamos las dos últimas expresiones (2.32) y (2.33), en este caso, se verifica también  $\overline{M}_z = \overline{M}_n$  y  $\overline{M}_{z+1} = \overline{M}_n$  como es de esperar para la situación en que no exista función de distribución de pesos moleculares, cuya evolución se representa en la próxima Fig. 2.7, conforme  $I_h \rightarrow 1$ .

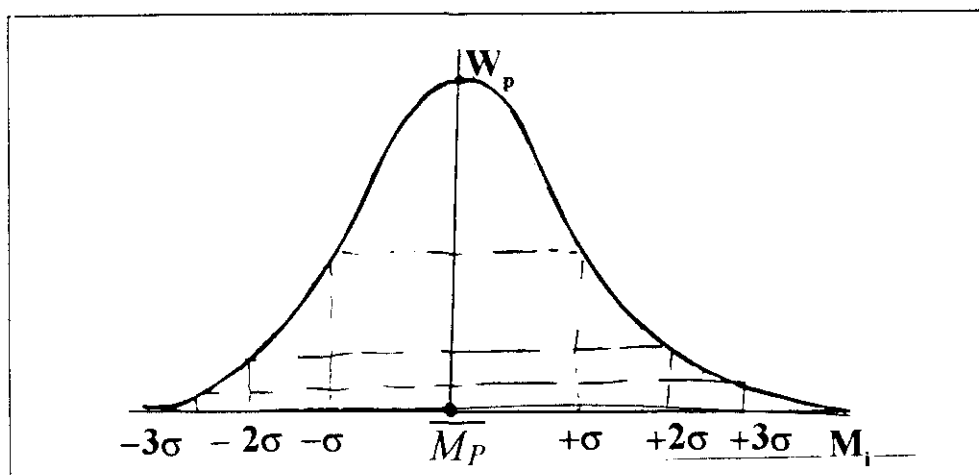


**FIG. 2.7** Evolución del espectro estadístico en función de los pesos moleculares conforme tiende a la monodispersidad.

A la vista de los resultados obtenidos, se establecen como *condiciones de normalidad*, para una curva de distribución de pesos moleculares, las siguientes

<i>Media o valor medio</i>	$X = \overline{M}_n = \alpha_1 = \mu_1$
<i>Varianza</i>	$\sigma_{(M)}^2 = \overline{M}_n \cdot (\overline{M}_w - \overline{M}_n) = \alpha_2 - (\alpha_1)^2 = \mu_2$
<i>Desviación típica</i>	$\sigma_{(M)} = \sqrt{\mu_2}$
<i>Coficiente de asimetría</i>	$\gamma_1 = 0$
<i>Coficiente de aplastamiento</i>	$\gamma_2 = 3.$

La mayoría de las curvas de distribución de pesos moleculares de los polímeros pueden considerarse "casi" normales, pues  $\gamma_1$  suele ser distinto de cero, y  $\gamma_2 \neq 3$ , como puede observarse en la Fig. 2.8.



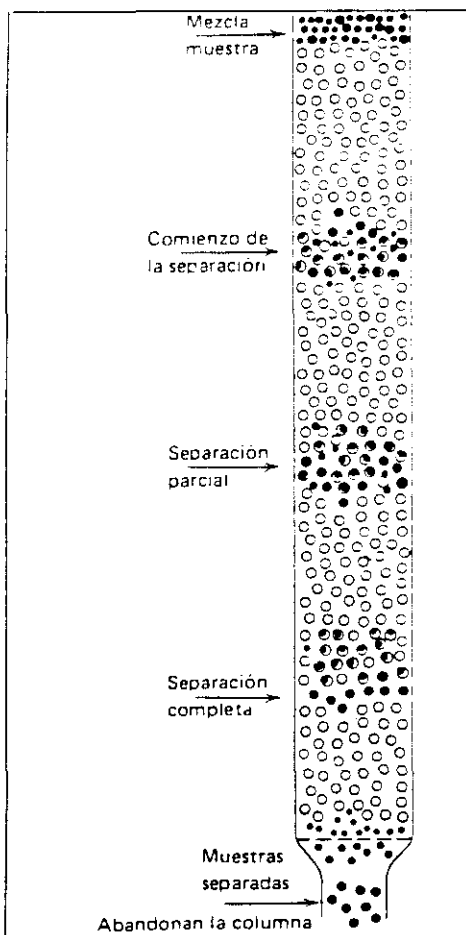
**FIG. 2.8** Distribución estadística "casi" normal.

### 2.2.3 Metodo experimental para la determinación de los pesos moleculares promedio y grado de ramificaciones ("branching") del polietileno.

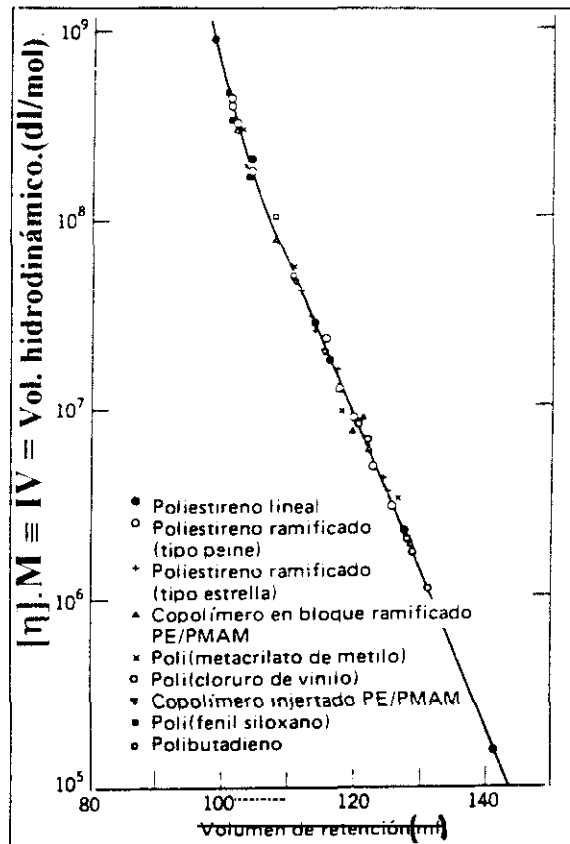
Para poder determinar el mayor número de características posibles de las tres granzas que son la base material de donde se han obtenido los film de polietileno por *fundido*, *extrusión tubular por soplado*, y finalmente, *calandrado de tiraje*. Estas tres son designadas por los nombres comerciales de *PE - 033*, *PE - 003* y *PE - 071*, a las que pertenecen las muestras de  $X_c = 0.32$  y  $0.46$  a la primera granza, las muestras de  $X_c = 0.45$  y  $0.49$  pertenecen a la segunda y finalmente la de  $X_c = 0.47$  a la última, respectivamente.

El procedimiento empleado ha sido *Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC)*, relacionado con el empleo de un conjunto de viscosímetro y refractómetro diferenciales, todo integrado en un dispositivo complejo denominado *Waters<sup>TM</sup> 150CV/ Viscometry Chromatography System*.

La *cromatografía de permeabilidad en gel* es una nueva técnica muy poderosa de separación - similar- en principio, pero más avanzada en el practica que la filtración sobre gel [2.41], que ha encontrado amplia aceptación [2.42 - 43] en el campo de los polímeros desde su desarrollo [2.44] en 1.961. La separación tiene lugar en una columna cromatográfica llena de bolitas de un "gel" poroso rígido (Fig. 2.9); el *poliestireno poroso altamente reticulado* y el *vidrio poroso* son los materiales de columna de uso más extendido. Los poros de estos "geles" son del mismo tamaño que las dimensiones de las moléculas del polímero. Una muestra de una disolución diluida de polímero se introduce en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. Al fluir las moléculas del polímero disuelto a través de las bolas porosas pueden difundirse por la estructura porosa interna del gel en un grado que depende del tamaño y distribución de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo



**FIG. 2.9** Columna de separación de moléculas por cromatografía de permeabilidad en gel.



**FIG. 2.10** Curva general de calibrado para varios tipos de polímeros por tamices moleculares basada en el volumen hidrodinámico.

en una pequeña fracción de la porción interna del gel, o son completamente excluidas; las moléculas del polímero más pequeñas penetran en una fracción mayor en el interior del gel.

Por tanto, cuanto mayor es la molécula, menos tiempo permanece en el interior del gel, y antes recorre la columna (*tiempo de retención*). Las diferentes especies moleculares (o cadenas) son *eluidas* (eliminación por fraccionamiento de una disolución conteniendo distintas especies moleculares) de la columna por orden a su tamaño molecular [2.45], a diferencia de su peso molecular, saliendo primero las más grandes.

No ha aparecido aún una teoría completa que prediga los *tiempos de retención* o los *volúmenes* como función del tamaño molecular para la cromatografía de geles permeables (*tamices moleculares*). Se calibra empíricamente una columna o conjunto de ellas (con geles de distinto tamaño de poro) para que dé una relación de modo que, por medio de ella, una representación de cantidad de soluto frente a un volumen de retención, pueda convertirse en una curva de distribución de tamaños moleculares. Por comodidad, se utilizan con frecuencia *poliestirenos de distribución estrecha* (a presión) disponibles comercialmente. Si el calibrado se hace en términos de un parámetro relacionado con el tamaño molecular, por ejemplo, *el volumen hidrodinámico* viene dado por el producto  $M.[\eta]$ , siendo  $[\eta]$  la viscosidad

*intrínseca, [IV]* (Fig. 2.10), puede aplicarse el mismo a una gran variedad de polímeros tanto lineales como ramificados.

En disoluciones y mezclas de líquidos aparecen dispersiones de luz adicionales por cambios irregulares en la densidad y el índice de refracción, debido a las fluctuaciones en la composición. Debye [2.46 - 47] calculó la turbidez de estas fluctuaciones, relacionando éstas con el cambio de concentración  $c$  asociado a la presión osmótica  $\pi$  por mol de soluto

$$\tau = \frac{32\pi^3 RTc}{3\lambda^4 N_0} \left( n \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{1}{\frac{d\pi}{dc}}, \quad (2.41)$$

dónde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz monocromática,  $R$  es la constante de Clapeyron y  $T_c$  la temperatura de cristalización del polímero y  $N_0$  el número de Avogadro. Insertando la relación entre la presión osmótica y el peso molecular se obtiene la *ecuación de Debye*

$$K \frac{c}{R_{90}} = H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (2.42)$$

en donde  $R_0$  es la llamada *relación de Rayleigh*,  $\tau$  la *turbidez*, y  $A_2$  el *segundo coeficiente de virial*, así como

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{N_0 \lambda^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{y} \quad H = \frac{32\pi^3 n^2}{3N_0 \lambda^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.43 \text{ a y b})$$

La ecuación anterior (2.42) sienta las bases para la determinación de los pesos moleculares de polímeros por dispersión de luz. Además de la medida de  $\tau$  y  $R_0$ , sólo se requiere determinar experimentalmente el índice de refracción  $n$  y la variación del índice por unidad de concentración  $dn/dc$ . Esta última cantidad es una constante para un polímero dado, disolvente y temperatura, y su medida se realiza mediante un interferómetro o un refractómetro diferencial [2.37].

Como consecuencia de la expresión (2.42) se demuestra que la amplitud de la luz dispersada es proporcional a la polarizabilidad, y como consecuencia, a la masa de la partícula dispersante. Si el soluto es *polidisperso*, las moléculas más pesadas contribuyen en mayor medida a la dispersión que las más ligeras. Por tanto, la dispersión total es

$$\tau = \sum_{i=1}^N \tau_i = H \sum_{i=1}^N c_i M_i = H c \overline{M_w} \quad (2.44)$$

donde  $\overline{M_w}$  es el peso molecular promedio en peso.

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales. La simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación

viscosidad - peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de cadenas poliméricas. Antes de tratar más a fondo la cuestión que nos ocupa, vamos a hacer un pequeño recordatorio sobre *los nombres y los valores* que representan las magnitudes que mas habitualmente se manejan :

$$\text{Viscosidad relativa : } \eta_r = \eta/\eta_0 \cong t/t_0$$

$$\text{Viscosidad específica : } \eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \cong (t - t_0)/t_0$$

$$\text{Viscosidad reducida : } \eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

$$\text{Viscosidad inherente : } \eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c$$

$$\text{Viscosidad intrínseca : } [\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c=0} \approx [(\ln \eta_r) / c]_{c=0}.$$

Continuando, a partir de la definición de *peso molecular promedio viscoso*, puede demostrarse que polimeros con distribuciones amplias, pero bien conocidas, se prefieren a fracciones para este propósito. Se utiliza algunas veces una expresión menos precisa

$$[\eta] = K' \cdot (\overline{M_w})^\alpha, \quad (2.45)$$

para relacionar el peso molecular promedio en peso directamente con la viscosidad intrínseca, para una serie limitada de muestras. Se sabe que la ecuación anterior (2.45) es inexacta para pesos moleculares por debajo de 50.000, ya que aparecen desviaciones de una relación lineal. Para obtener mejores resultados en esta zona y con alguna justificación teórica[2.48], se recomienda el empleo de una de las diferentes expresiones de la forma

$$[\eta] = K \cdot M^{\frac{1}{2}} + K'' \cdot M. \quad (2.46)$$

En éstas, el primer término está determinado por interacciones a corta distancia, como en la ecuación (2.51), y el segundo término por interacciones a larga distancia. La forma y el valor de  $K''$  cambian con las diferentes teorías disponibles [2.49].

Las teorías de Debye [2.50], Kirkwood [2.51] y Flory [2.52 - 53 - 54] de las propiedades friccionales de las moléculas de polimeros en disolución, demuestran que *la viscosidad intrínseca es proporcional al volumen hidrodinámico eficaz de la molécula en disolución dividido por su peso molecular*. El volumen eficaz es proporcional al cubo de una dimensión lineal de la cadena enrollada al azar. Si  $(\overline{r^2})^{\frac{1}{2}}$  es la dimensión escogida

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{r^2})^{\frac{3}{2}}}{\overline{M_w}}, \quad (2.47)$$

en donde  $\Phi$  es una constante universal. Sustituyendo  $(\overline{r^2})^{\frac{1}{2}}$  por  $\beta(\overline{r_0^2})^{\frac{1}{2}}$  y advirtiendo que  $\overline{r_0^2}/\overline{M_w}$  es una función de la estructura de la cadena independiente de sus alrededores o del peso molecular, se sigue que

$$[\eta] = \Phi \left( \frac{r_0^2}{M_w} \right)^{\frac{3}{2}} M_w^{-\frac{1}{2}} \beta^3 = K(\overline{M}_w)^{1/2} \beta^3, \quad (2.48)$$

en donde  $K = \Phi \left[ \frac{r_0^2}{M_w} \right]^{\frac{3}{2}}$  es una constante para un polímero dado independiente del disolvente y del peso molecular. Por otro lado, el valor de  $\beta$  depende de la naturaleza del disolvente : un disolvente para el que  $\beta$  es grande se dice que es un disolvente termodinámicamente "bueno" para ese polímero y viceversa. En un disolvente suficientemente "malo" o a una temperatura suficientemente baja (ya que el poder del disolvente y  $\beta$  varían con la temperatura), es posible lograr la condición  $\beta = 1$ , en la que la cadena alcanza sus dimensiones no perturbadas. Este punto especial se llama *temperatura  $\Theta$  de Flory*; un disolvente usado a  $T = \Theta$  se denomina *disolvente  $\Theta$* . Ampliaciones del tratamiento de Flory -Krigbaum [2.55] implican que  $\Phi$  no es una constante universal, y que el exponente de  $\beta$  en la ecuación (2.48) es un poco menor que 3 [2.56 - 57]. Se sigue de las propiedades de  $\beta$  que, para  $T = \Theta$ ,  $\beta = 1$  y

$$[\eta]_{\Theta} = KM^{\frac{1}{2}}. \quad (2.49)$$

existe una evidencia experimental extensa sobre la validez de esta ecuación. Los valores de  $K$  son próximos a  $10^{-3}$  en un número determinado de sistemas poliméricos.

Un rasgo importante de la teoría de Flory es que proporciona confirmación (aunque no evaluación) de la temperatura  $\Theta$ , como aquella que, en la expresión (2.9), vale  $\alpha = 1/2$  y permite la determinación de las dimensiones no perturbadas de la cadena polimérica. Aunque no se disponga de un disolvente  $\Theta$  se pueden utilizar varias técnicas de extrapolación para estimar las dimensiones no perturbadas a partir de los datos de viscosidad en buenos disolventes [2.49]. La mejor y la más simple de dichas técnicas parece ser la de Stockmayer [2.48] basada en la expresión (2.46).

Otro detalle de nuestra experimentación va a ser la *determinación estadística de la ramificación o ("branching") aproximada de cadena*. Para ello sabemos que el tamaño de una cadena polimérica disuelta, que puede determinarse por medio de su viscosidad intrínseca, depende de un número de factores. Estos incluyen su peso molecular, la estructura local de la cadena como se refleja en el factor  $\frac{\overline{r_0^2}}{M_w}$ , las perturbaciones que se reflejan en  $\beta$  y finalmente, la estructura del conjunto de la cadena, en la que el grado de ramificación de cadena larga es una variable importante (la presencia de ramificaciones cortas tales como grupos etilo o butilo en polietileno de baja densidad, tienen poca influencia sobre la viscosidad de la solución). Por la evaluación y control de cada uno de los restantes factores, pueden utilizarse medidas de viscosidad con objeto de estimar el grado de ramificación de cadena larga de un polímero. Dado que las cadenas ramificadas poseen una multiplicidad de extremos, es más apropiado hablar en términos del *radio de giro*  $(\overline{s^2})^{1/2}$ . Una molécula ramificada ocupa un volumen

menor que una lineal del mismo número de segmentos, es decir, del mismo peso molecular. Es conveniente expresar esta disminución de tamaño por *un factor g*, que conduce a una relación entre los radios de giro para cadenas ramificadas y lineales del mismo número de segmentos, que fué calculado estadísticamente para varios grados y tipos de ramificación [2.58], y su valor es

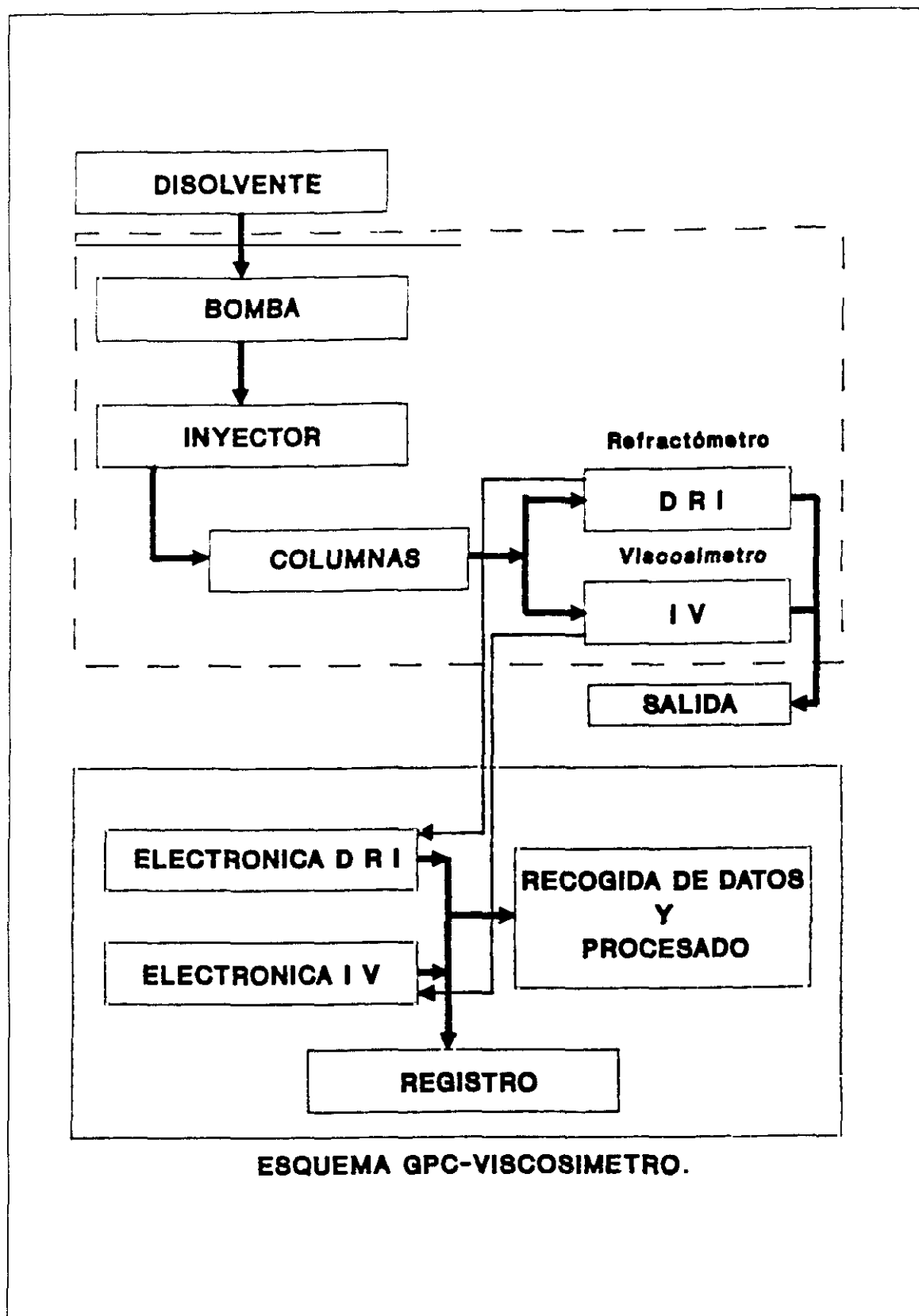
$$g = \frac{(\overline{s^2})(ramificado)}{(\overline{s^2})(lineal)}, \quad (2.50)$$

que nos expresa la relación entre el tamaño molecular y el número y tipo de puntos de ramificación de un determinado polímero. En la actualidad, parece aún apropiado considerar la relación  $[\eta](ramificado)/[\eta](lineal)$  evaluada a peso molecular constante, como una indicación cualitativa de la ramificación de la cadena, mejor que pretender asignarle valores numéricos al grado de ramificación de la cadena en una muestra dada de polímero.

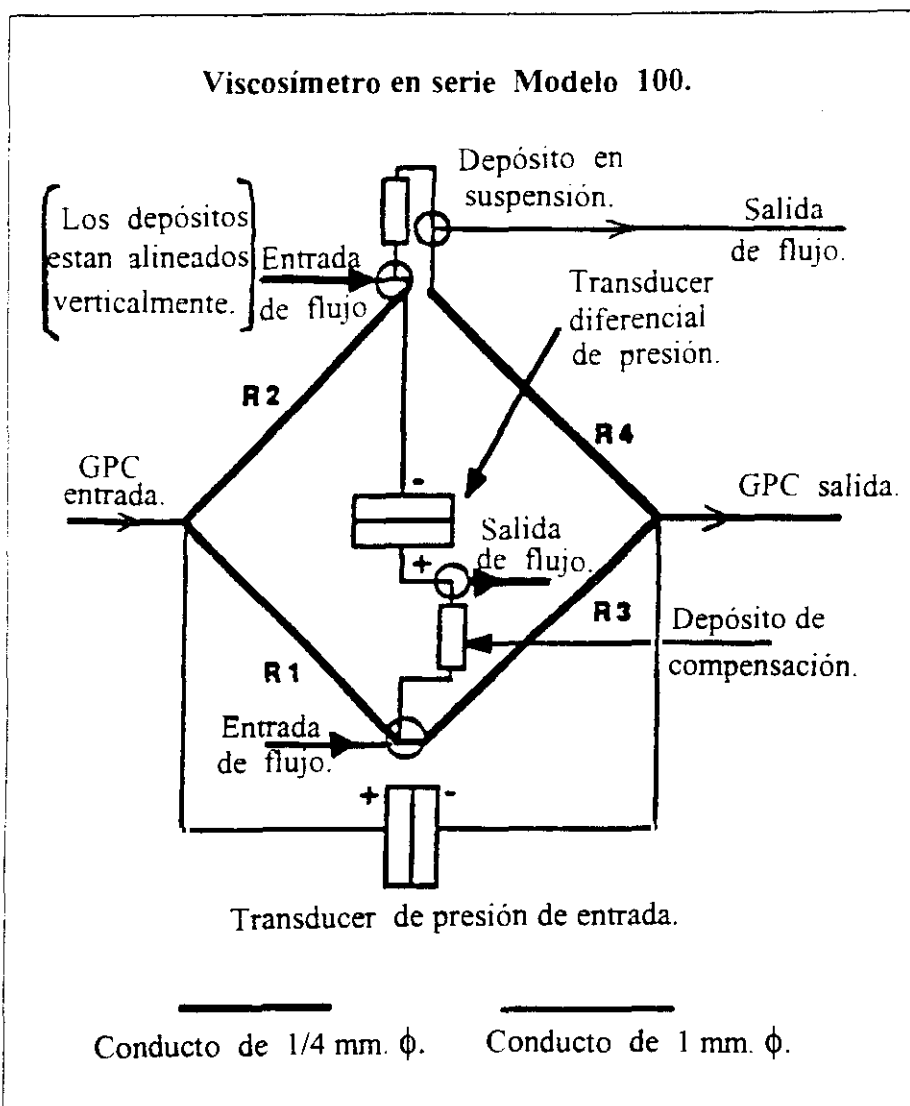
Como ya comentamos al principio las medidas experimentales han sido efectuadas en un dispositivo integrado y complejo, basado en la *Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC)*, con una técnica expuesta en las referencias [2.59 - 60], denominado **Waters™ 150CV/ Viscometry Chromatography System**, cuyo diagrama de bloques del sistema utilizado para las medidas se muestra en la Fig. 2.11. Los datos necesarios para la evaluación son suministrados por el *refractómetro diferencial*, que determina *la concentración de las cadenas moleculares*,  $c_i$ , y junto con él, un *viscosímetro diferencial* que proporciona *la viscosidad específica*,  $\eta_{sp}$ , cuyo esquema está representado en la Fig. 2.12. Su configuración, es una disposición *paralela* de ambos detectores que elimina, en gran parte, las diferentes cuantías de magnitudes de respuesta de cada detector, aunque por el contrario reduce la señal del viscosímetro, mas que suficiente en nuestro caso para las evaluaciones, dada su gran sensibilidad.

El sistema utilizado (GPC) en la separación consiste en un kit de dos columnas de *Polymer Lab* (2 por *Mixed Bed* 10 micras de tamaño de partícula), usando *1,2,4 Triclorobenceno* como fase móvil, el cuál contiene un 0.04 % de antioxidante *Irganox 1010* que cumple doble función, actuar de trazador y evitar degradaciones del polímero durante su disolución y calentamiento. Un pretratamiento ha sido efectuado a cada muestra consistente en un calentamiento a 160°C. durante 30 minutos y después otros 30 minutos de equilibrio a 145°C, a fin de eliminar la presencia de geles. Las *condiciones de operación* han sido : 145°C como *temperatura de trabajo*, *flujo de 1 ml/min.* y *concentración de muestras inyectadas de 1'5 mg/cc.* Siendo filtradas todas, una vez disueltas, previamente a la inyección.

Las *curvas de calibración* han sido construidas de acuerdo a los métodos de mas actualidad : la primera clásica "*Broad Standard*", usando un patrón de *polietileno lineal 1475* de  $\overline{M}_w = 53070$  y  $\overline{M}_n = 18310$  (Fig. 2.13) y otra *calibración universal "Narrow Standard"*, utilizando ocho patrones de *Waters Millipore de peso moleculares promedio conocidos de muy estrecha polidispersidad : 1 - 1'5* (Fig. 2.14); de forma semejante, en la Fig. 2.15



**FIG. 2.11** Diagrama de bloques que expone la composición interna de un dispositivo GPC - Viscosímetro - Refractómetro para determinación de promedios de pesos moleculares de polímeros polidispersos.



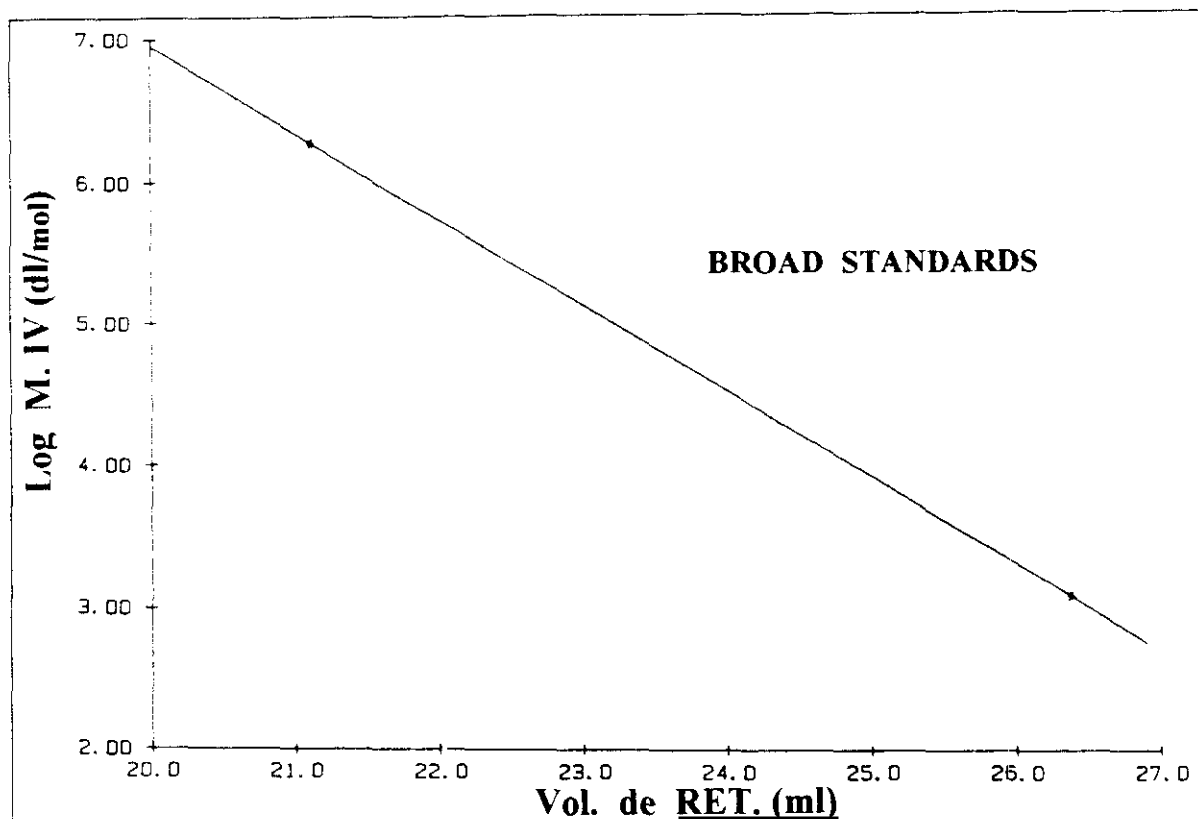
**FIG. 2.12** Esquema del viscosímetro diferencial contenido en un dispositivo 150 CV/ Sistema Viscosimétrico Cromatográfico.

donde están ajustadas las características de la viscosidad relativa, mediante la ecuación de Mark-Houwink (2.9), pero transformada en lineal (sin más que tomar logaritmos decimales)

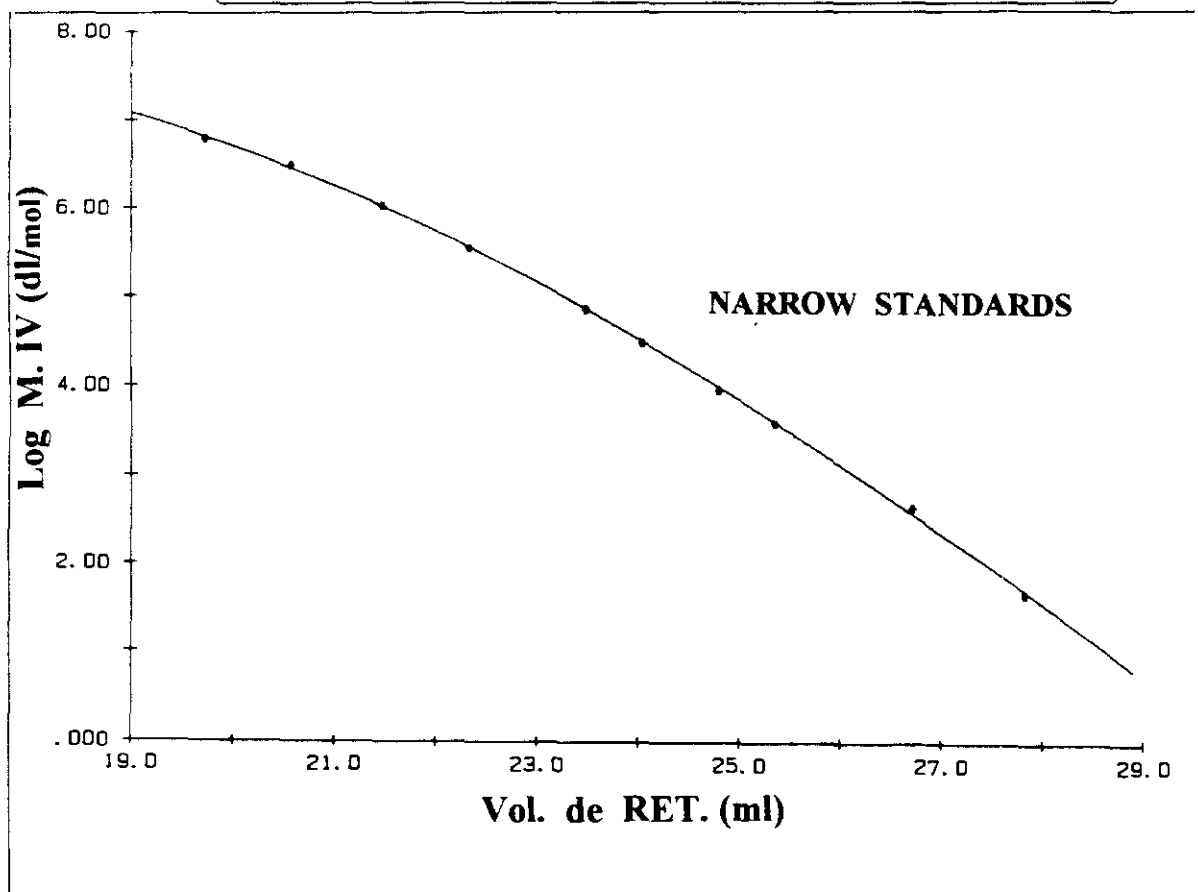
$$\log [\eta] = \log K + \alpha.(\log M) = P + \alpha \log(M) \quad (2.51)$$

Los datos suministrados por el equipo son recogidos y posteriormente integrados y normalizados, mediante un ordenador, calculando la distribución de pesos moleculares y toda la información relacionada con la estructura relativa a las ramificaciones.

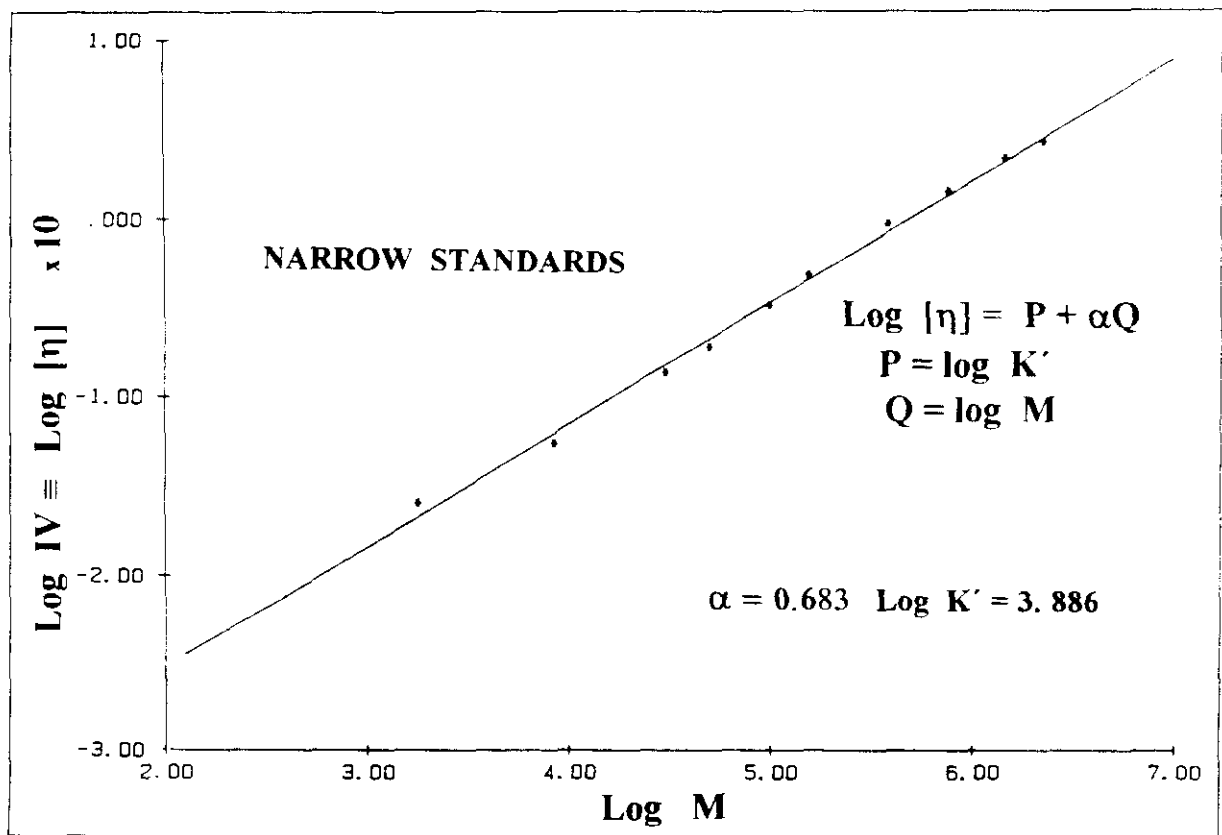
Anteriormente a la evaluación de las presentes muestras de polietilenos de baja densidad (LDPE), han sido analizadas por esta metodología, resinas de polietilenos patrones, obteniéndose resultados que están en consonancia con los observados en la extensa bibliografía consultada, sobre todo dos ya citados [2.59 - 60] específicos de este tema.



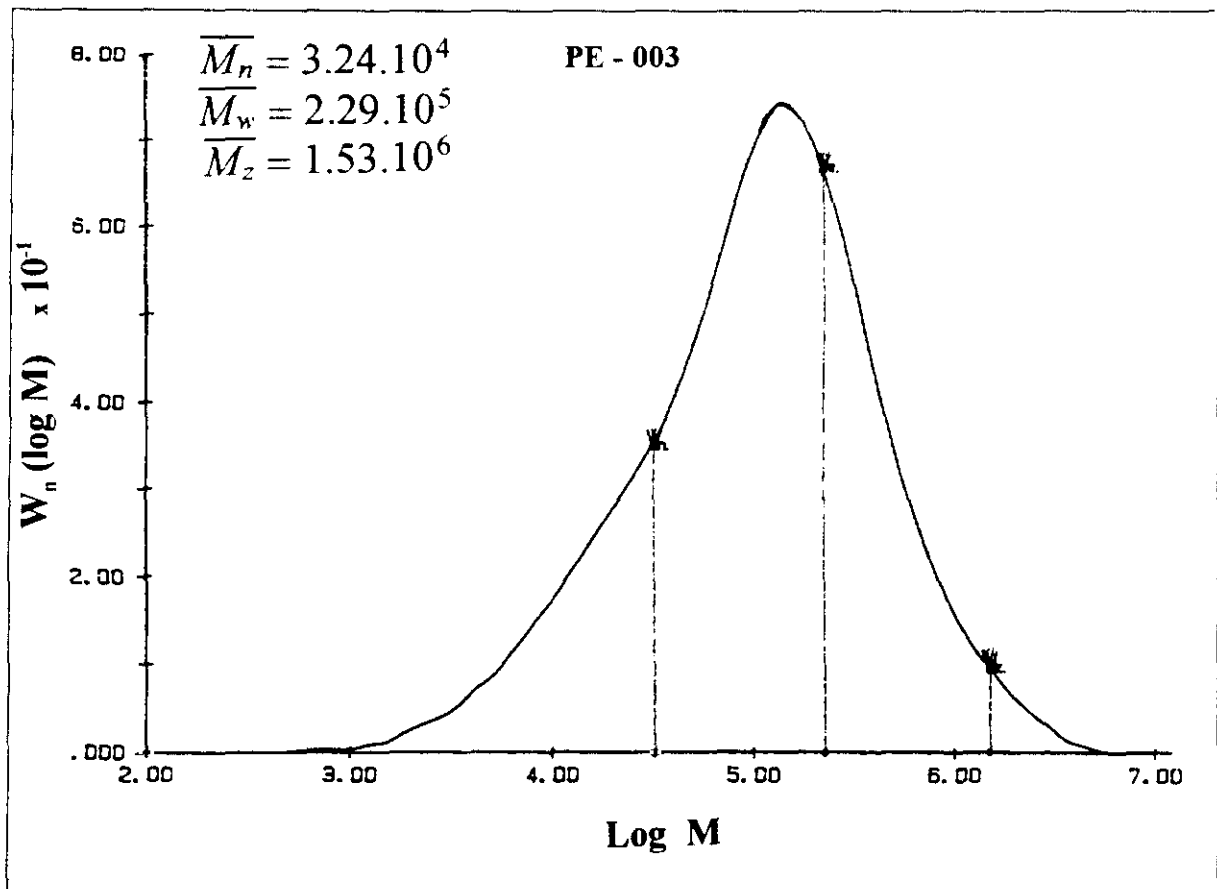
**FIG. 2.13** Curva de calibración clásica "Broad Standard".



**FIG. 2.14** Curva de calibración universal "Narrow Standard"



**FIG. 2.15** Curva de calibración de Mark - Houwink.



**FIG. 2.16** Curva de distribución estadística del peso molecular para la granza PE - 003.

Los datos de viscosidad proceden del *viscosímetro diferencial*, que en realidad se trata de un montaje analogo a un *punte de Wheasthone* pero de presiones, cuyo esquema se puede observar en la Fig. 2.12, *puesto en linea* con el GPC y permite obtener la viscosidad específica a partir del flujo de una mezcla muestra-disolvente, que pasa a través del sistema mecánico del mismo, de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\eta_{sp} = 4 \frac{P}{P_i} - 2\Delta P. \quad (2.52)$$

donde  $\Delta P$  es la *presión diferencial a lo largo del viscosímetro* y  $P_i$  es la *presión de flujo a través del mismo*, según las normas SEC o *cromatografía de exclusión de tamaño*. Partiendo de esta magnitud, es fácil obtener la *viscosidad relativa*  $\eta_r$  y la *viscosidad intrínseca*  $[\eta]$ , sin mas que acudir a las definiciones dadas anteriormente.

Un tercer método recientemente propuesto, que simultánea la solución de los dos anteriores métodos y es el usado en este trabajo. Su mayor ventaja consiste en que las medidas son rápidas y fiables.

Los resultados experimentales se exponen en tres tablas: la *Tabla 2.1*, en la que recogemos todos los *pesos moleculares promedio que se han obtenido para las tres "granzas"*, la *Tabla 2.2* contiene *dos clases de índices de polidispersidad y las características complementarias de las curvas de distribución: desviación típica  $\sigma$ , así como las asimetrías tanto en número  $\gamma_1(n)$  como en peso  $\gamma_1(w)$  y la Tabla 2.3 va a estar dedicada a las propiedades del flujo: la densidad nominal  $\rho$  (g/c.c), el índice de fluidez (gr/10 min.), calculados según [2.61] y [2.62 - 63], así como la viscosidad intrínseca  $[\eta] \equiv IV$  (dl/g.), según el método ya explicado.*

	PE - 003	PE - 033	PE - 071
$\overline{M}_n \cdot 10^4$	$3.24 \pm 0.08$	$3.05 \pm 0.05$	$2.78 \pm 0.04$
$\overline{M}_w \cdot 10^4$	$22.9 \pm 0.02$	$41.6 \pm 0.03$	$50.6 \pm 0.03$
$\overline{M}_z \cdot 10^4$	$153 \pm 32$	$283 \pm 44$	$422 \pm 50$
$\overline{M}_p \cdot 10^4$	$9.5 \pm 0.3$	$12.6 \pm 0.3$	$4.75 \pm 0.09$
$\overline{M}_v \cdot 10^4$	$13.10 \pm 0.25$	$20.0 \pm 0.4$	$18.8 \pm 0.4$

**TABLA 2.1** Contiene los pesos moleculares promedio ( $\times 10^4$ ) determinados para las tres "granzas" que hemos utilizado.

La Figura 2.16, para la granza PE - 003, la Fig. 2.17 para la PE - 033, y la Fig. 2.18 para la PE - 071, *representan las distribuciones de pesos moleculares de cada una de ellas, así*

como los tres pesos moleculares promedio más importantes :  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  y  $\overline{M}_z$ . Todos los datos adquiridos a partir de las curvas de distribución de pesos moleculares, están calculados y normalizados (igual que la superficie que encierra la curva), según las expresiones ya vistas cuando definimos estos parámetros. A veces los datos se tratan [2.64] *representando frente al peso molecular (o el log M), la curva de distribución acumulativa o integral del peso combinado de todas las fracciones que tienen peso molecular e incluso el M máximo*, como podemos observar en la Fig. 2.19, para las tres granzas conjuntamente.

Aunque ya hemos expuesto, y parcialmente criticado, la mayoría de los resultados, aún queda lo relativo al grado de ramificación, en lo que consideramos oportuno realizar algunas observaciones.

Como se señaló anteriormente, que han sido establecidos dos tipos de calibración, a fin de optimizar los resultados, en el primero de los métodos la curva de calibración (Fig. 2.13) es

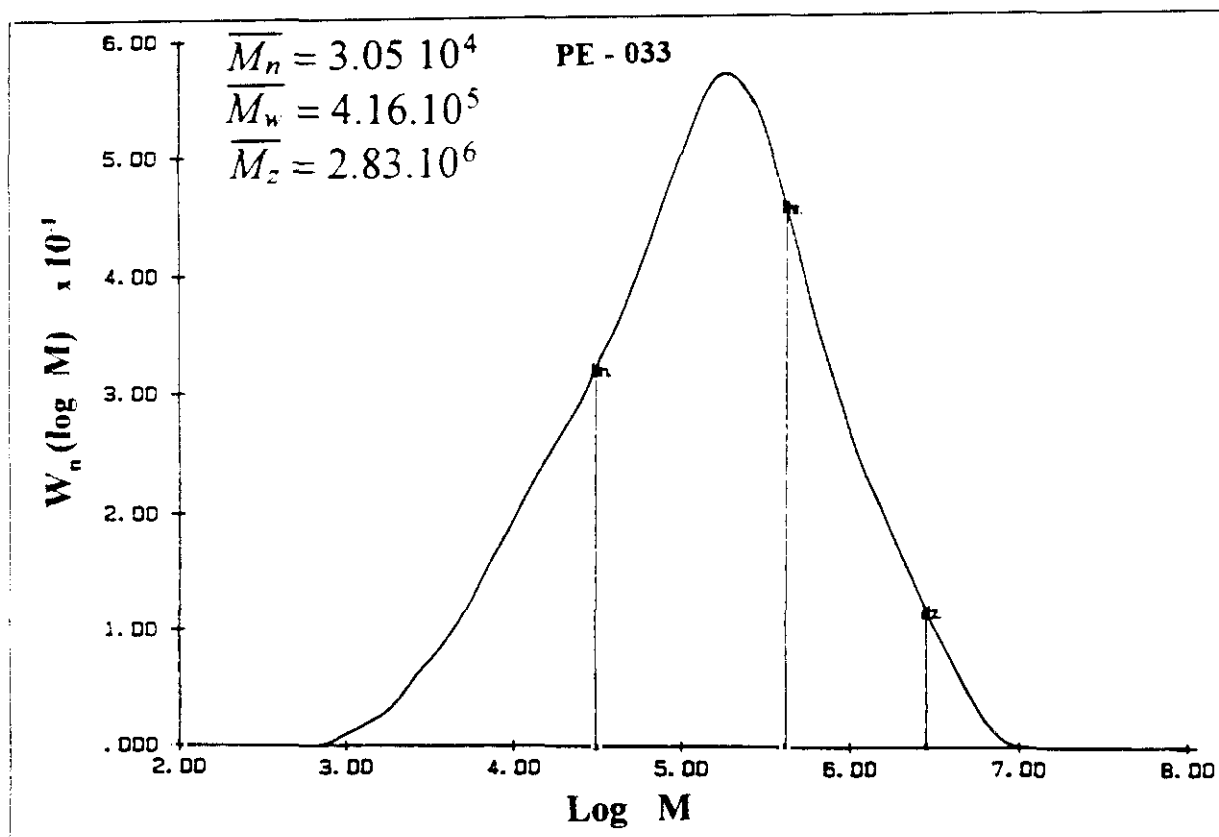
	PE - 003	PE - 033	PE - 071
$\overline{M}_w / \overline{M}_n \cdot 10^4$	$0.71 \pm 0.02$	$1.36 \pm 0.02$	$1.82 \pm 0.03$
$\overline{M}_z / \overline{M}_n \cdot 10^4$	$4.70 \pm 0.12$	$9.26 \pm 0.16$	$15.20 \pm 0.23$
$\log(\sigma)$	1.17	1.41	1.17 y 0.97
$\gamma_1(n) \cdot 10^4$	$2.10 \pm 0.08$	$2.72 \pm 0.01$	$3.80 \pm 0.14$
$\gamma_1(w) \cdot 10^4$	$0.68 \pm 0.01$	$0.55 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.01$

**TABLA 2.2** Contiene dos clases de índices de polidispersidad, el log. de la desviación típica y las asimetrías tanto en número como en peso.

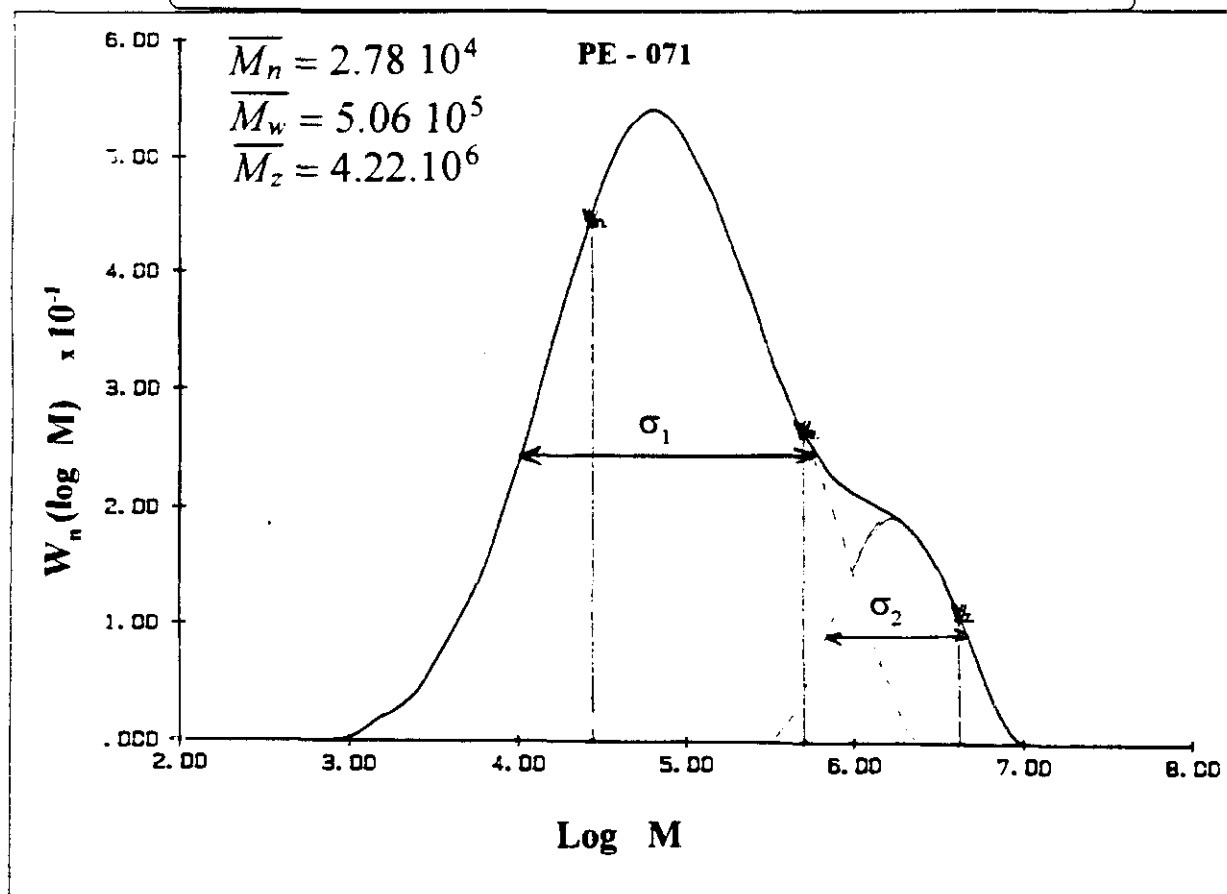
	PE - 003	PE - 033	PE - 071
$\rho$	0.920	0.922	0.917
In. Fluid.	2.0	0.3	7.0
$[\eta] \equiv IV$	0.79	0.95	0.78

**TABLA 2.3** Contiene las propiedades del flujo : la densidad nominal, el índice de fluidez y la viscosidad intrínseca.

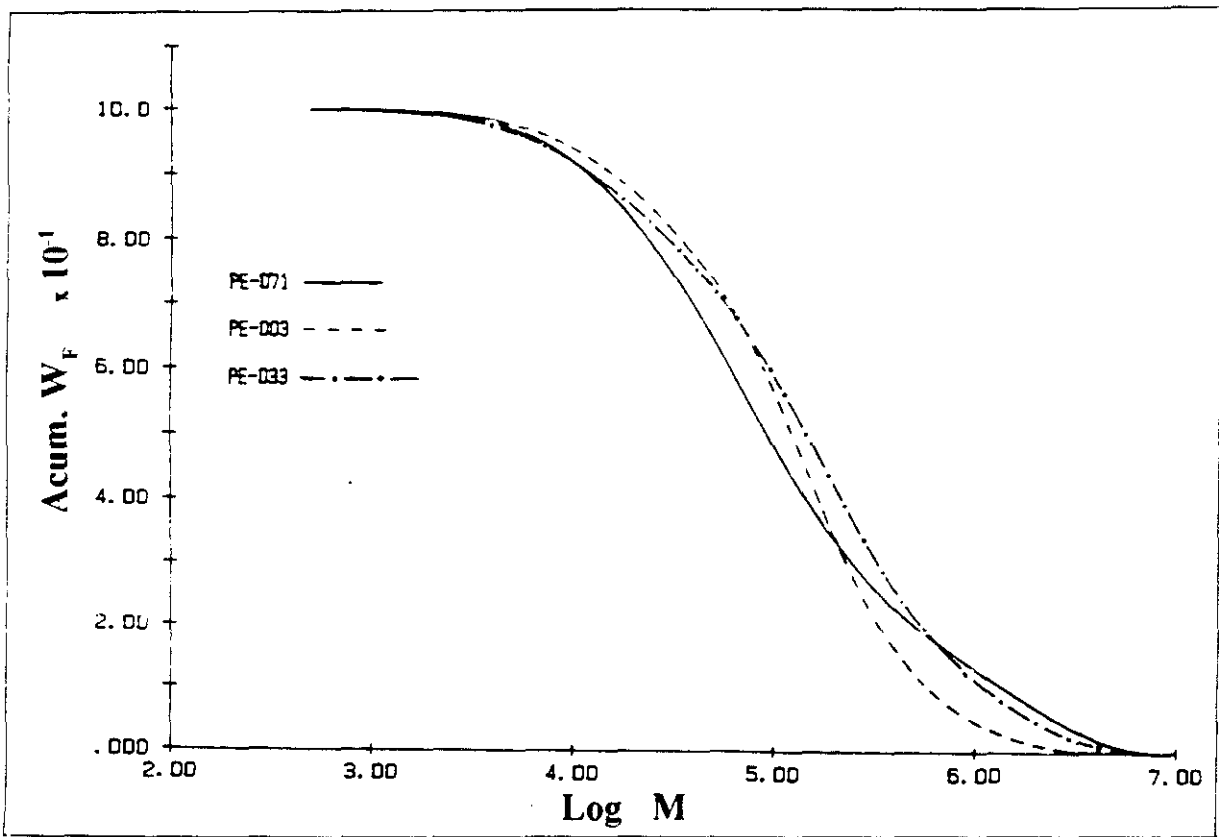
construida a partir de un patrón de amplia polidispersidad, de  $\overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w$  conocidos, (métodos



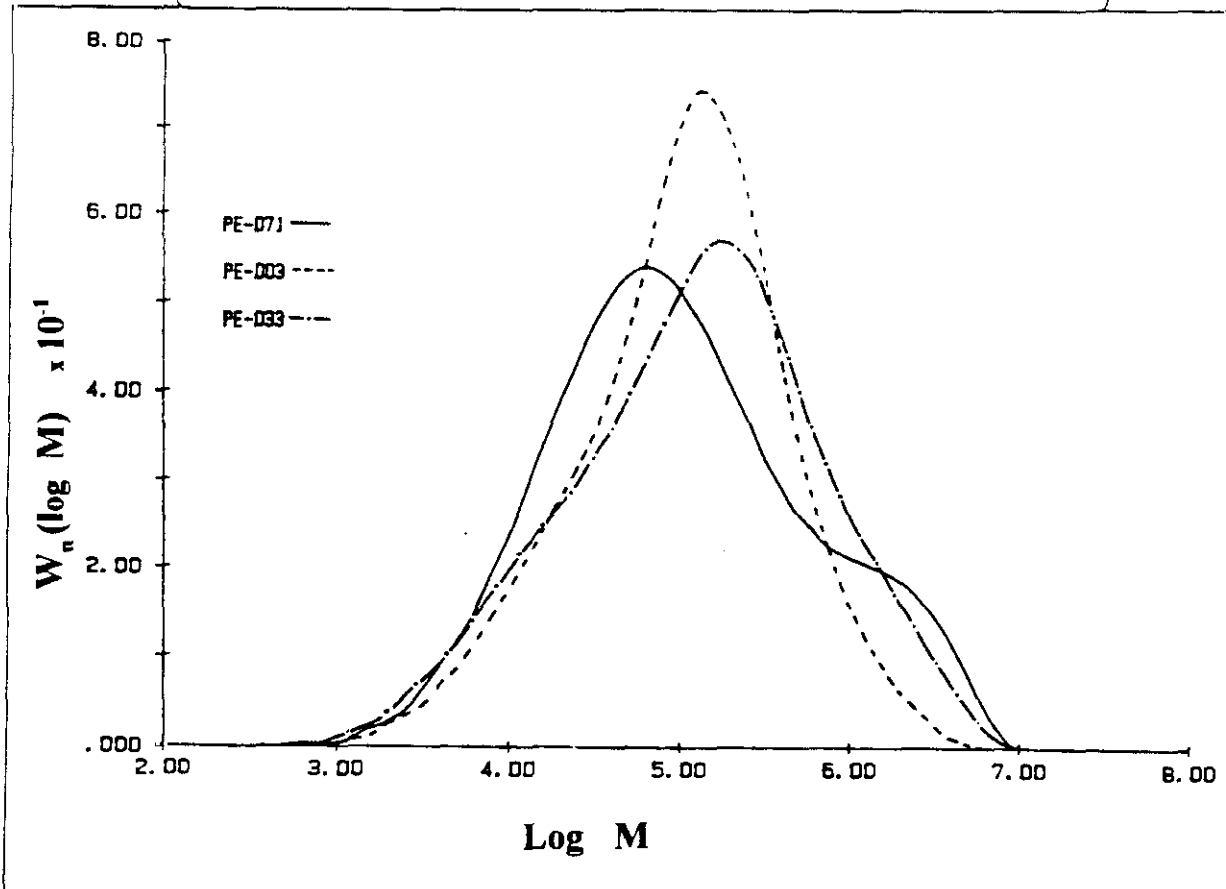
**FIG. 2.17** Curva de distribución estadística del peso molecular para la granza PE - 033.



**FIG. 2.18** Curva de distribución estadística del peso molecular para la granza PE - 071.



**FIG. 2.19** Curva de distribución estadística acumulativa o integral del peso molecular para las tres granzas conjuntamente.



**FIG. 2.20** Curva de distribución estadística del peso molecular para las tres granzas conjuntamente.

de Hamielek), donde se ha utilizado *un polietileno lineal de la National Bureau Standard, NBS 1475* [2.65]. El segundo de los métodos es mucho más fiable, introduce el concepto de *calibración universal*, donde se establece que *todos los polímeros con diferente estructura están sobre la misma curva de calibración, si la viscosidad intrínseca es incluida conjuntamente con el peso molecular*, como en el *volumen hidrodinámico*, que vimos anteriormente (Fig. 2.10) y que aquí hemos representado frente al *volumen de elución (ml)* o *tiempo de retención (min.)* (algunas veces, al volumen anterior se le designa por *volumen de retención*). Este último sistema proporciona los parámetros específicos de **Mark -Houwink** para un sistema determinado de polímero - disolvente - temperatura. Ocho patrones de poliestireno han sido utilizados, con rangos de pesos moleculares comprendidos entre  $2 \cdot 10^3$  y  $2 \cdot 10^6$  u.p.m., a partir de las cuales ha sido ajustada una función polinómica, y que, previamente determinadas sus viscosidades intrínsecas, permite construir la típica curva de *viscosidad intrínseca(IV) por su respectivo peso molecular(M)*, frente a sus correspondientes *tiempos o volúmenes de elución*, como ocurre en nuestra gráfica de la Fig. 2.14.

Asimismo, han sido tenidos en cuenta factores de corrección, debidos a los fenómenos difusionales, que se originan dentro del sistema de columnas de separación (GPC) y también los efectos de contribuciones asimétricas en las curvas de distribución, como consecuencia de los diferentes detectores puestos en juego.

Las comparaciones de las muestras han sido establecidas en base a curvas de distribución de pesos moleculares y sus correspondientes promedios en número, en peso y en *Z*, donde anteriormente han sido seleccionadas sus curvas de calibración, una vez calculadas sus respectivas correspondencias. La combinación de valores de concentración del polímero, obtenidos mediante el refractómetro diferencial en unión de la viscosidad intrínseca, para un peso molecular determinado, proporcionada por el viscosímetro diferencial, permite generar las curvas de distribución de pesos moleculares, que se han colocado en las Figs. 2.16 - 17 - 18. Para poder apreciar mejor las semejanzas y diferencias presentamos en la Fig. 2.20 una gráfica *conjunta* de las tres anteriores, pero, para evitar la excesiva complicación, hemos prescindido de los pesos moleculares medios de cada una.

Si observamos las *representaciones de Mark -Houwink*, dadas en la Fig. 2.21, que indican *el comportamiento no lineal, parcial, de la viscosidad frente a su respectivo peso molecular, para pesos moleculares relativamente elevados*, donde observamos poseen un comportamiento muy similar. En ellas es notoria su desviación de la linealidad, consecuencia del elevado contenido en ramificaciones largas, debido a las condiciones del proceso a que han sido sometidas para su fabricación. Si nos fijamos en los inicios y finales de las gráficas anteriores podemos observar unas ciertas irregularidades (en la parte inicial, después de la parte alargada por extrapolación) que son debidas a que en esta primera parte, para bajos pesos moleculares, a que el refractómetro diferencial posee mucha sensibilidad, mientras que el viscosímetro la presenta muy baja, sin embargo, en la última zona para pesos moleculares altos, ocurre exactamente al revés, sin que estas pequeñas desviaciones quiten mérito ni exactitud alguna a este tipo de medidas multifuncionales.

Los cálculos del número de ramificaciones de cadena larga han sido efectuados de acuerdo con la teoría de Zimm - Stockmayer [2.57] y [2.58], a partir de la cual se calcula el parámetro  $\bar{g}$ , que proviene de la relación existente entre las viscosidades intrínsecas del polímero ramificado y lineal, del mismo número de segmentos. Entonces, para puntos de ramificación trifuncionales y sistemas polidispersos, el valor del peso medio de puntos de ramificación por molécula  $B_w$  se obtiene, en este caso, a partir de la siguiente ecuación

$$\langle g \rangle_w = \frac{6}{B_w} \left[ \frac{1}{2} \frac{(2 + B_w^{\frac{1}{2}})}{B_w^{\frac{1}{2}}} \ln \left[ \frac{(2 + B_w)^{\frac{1}{2}} + B_w^{\frac{1}{2}}}{(2 + B_w)^{\frac{1}{2}} - B_w^{\frac{1}{2}}} \right] - 1 \right] \quad (2.53)$$

que es la ecuación del promedio de  $g$ , en peso, Zimm - Stockmayer, que, en nuestro caso, podemos observar en la Fig. 2.22. A su vez, en ella podemos sustituir el  $B_w$  por el producto  $\lambda M$ , con lo cuál tenemos una función de  $\lambda$  y  $M$ .

De la sustitución anterior, se deduce que  $\lambda$  representa el valor promedio en peso del número de puntos de ramificación en cadena polimérica larga, por unidad repetitiva de peso molecular. Si consideramos  $R = m.M$ , siendo  $m$  el orden de la cadena, o el número de monómeros que contiene, para el polietileno valdrá  $R = 14.000$ , para determinar el número de puntos de ramificación por 1000 carbonos. En general

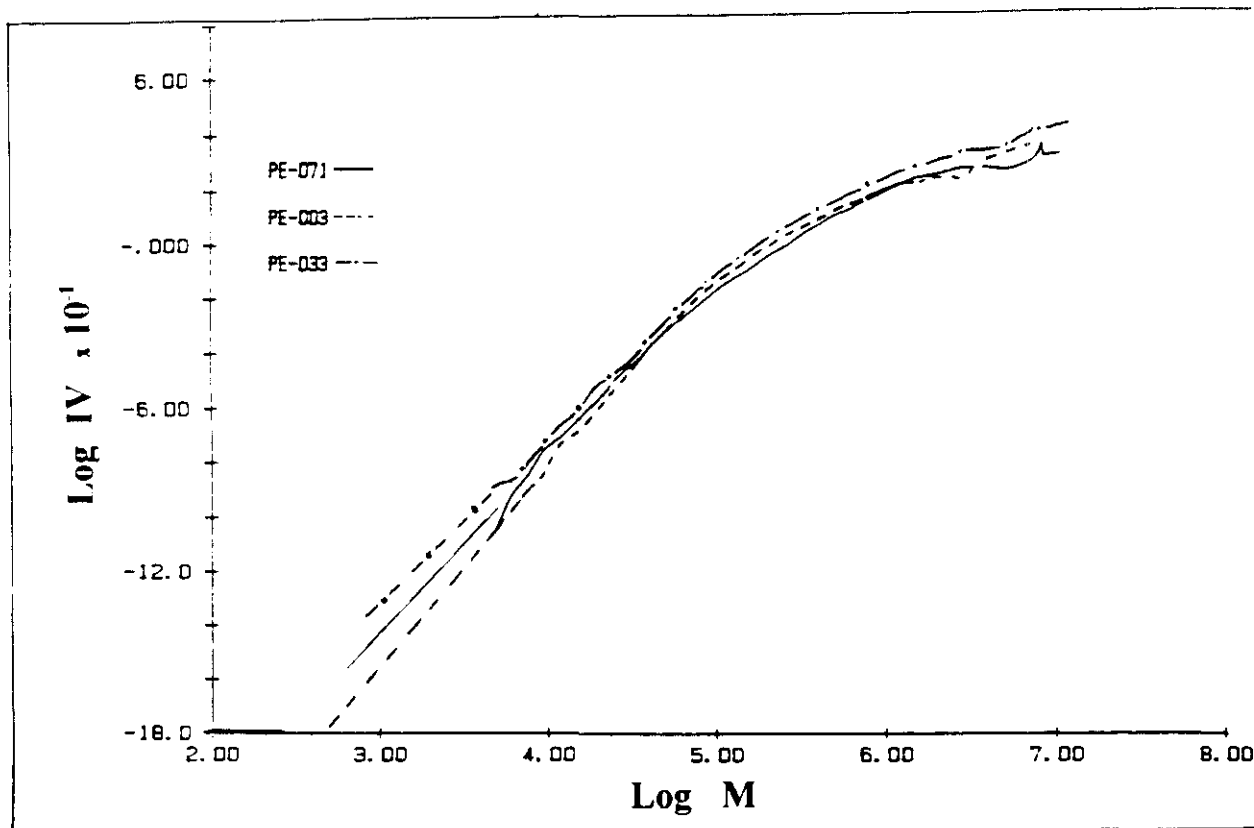
$$\lambda(m) = \frac{R}{m} B_w \quad (2.54)$$

En la Fig. 2.23, se representa  $\lambda$  o frecuencia de "branching" en función del  $\log(M)$ , así como el valor medio de esta magnitud.

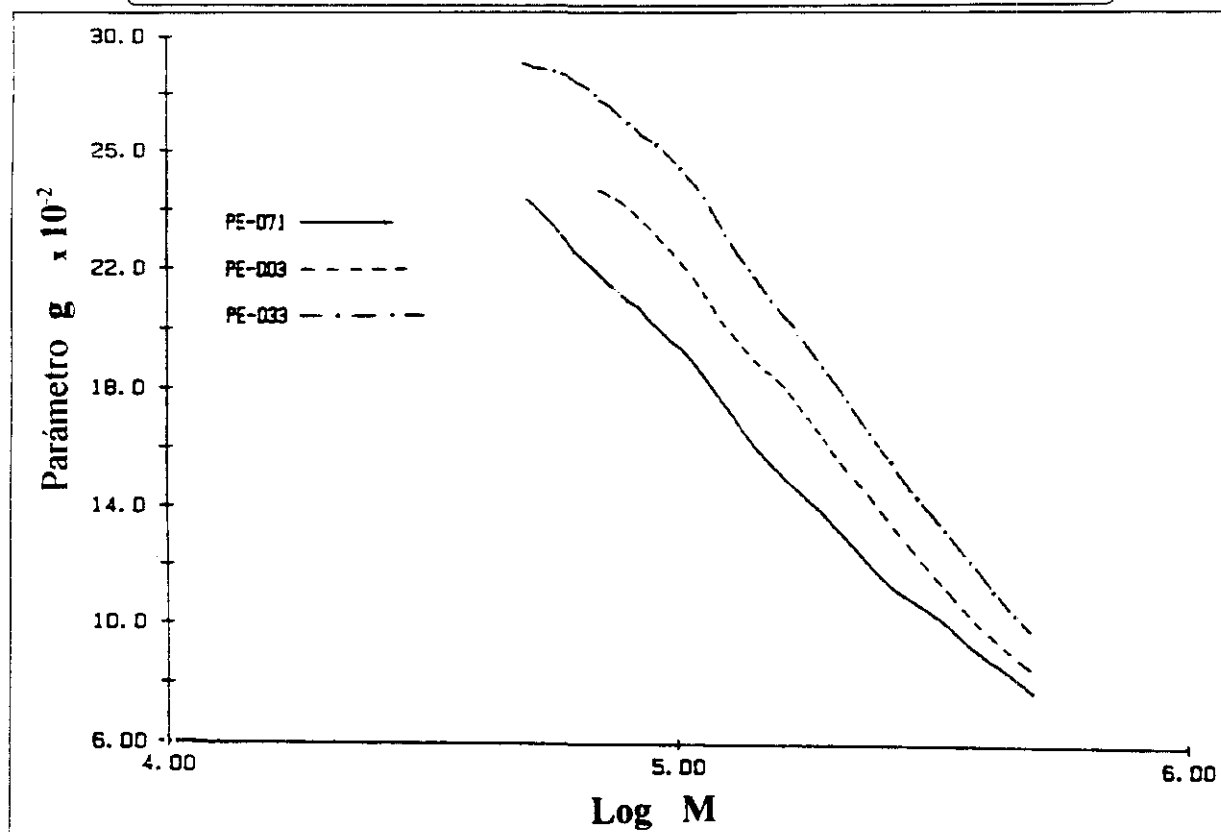
Por fin, para sintetizar los resultados obtenidos de estos dos conjuntos de gráficas últimas, en las tres primeras, que representan al factor  $\bar{g}$ , podemos calcular un valor medio, considerando prácticamente lineal. Entonces, junto con los valores medios de  $\lambda$ , suministrados por la última gráfica, los resumimos en la Tabla 2.4 :

	PE - 003	PE - 033	PE - 071
$\bar{g}$ (%)	16.75	18.50	15.37
$\bar{\lambda}$	3.855	3.291	5.215

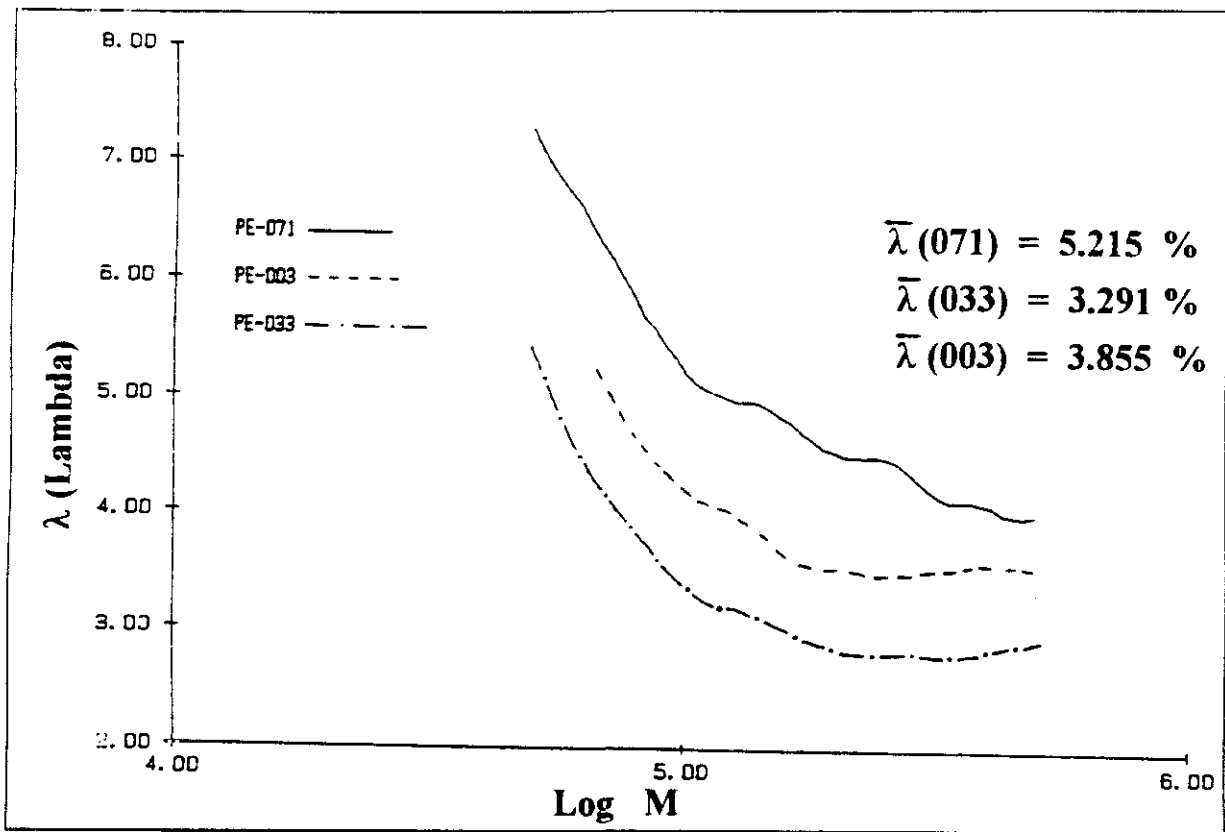
**TABLA 2.4** Contiene los valores medios de la frecuencia de branching  $\lambda$  junto con los calculados para el parámetro  $\bar{g}$  o factor de ramificación.



**FIG. 2.21** Representaciones de Mark - Houwink de la viscosidad intrínseca para las tres granzas conjuntamente.



**FIG. 2.22** Curva del factor de ramificación o parámetro  $\bar{g}$  en función del log. del peso molecular para las tres granzas conjuntamente.



**FIG. 2.23** Representación de la frecuencia de branching  $\lambda$  para las tres granzas conjuntamente.

## 2.3 ANALISIS TERMICO : FUSION Y CRISTALIZACION del POLIETILENO.

### 2.3.1 Introducción :

Es conocido la considerable influencia que produce la temperatura sobre los polímeros y, específicamente, sobre las propiedades físico - químicas de los mismos. En general, las transiciones térmicas fundamentales, la *fusión*, relacionada con el carácter *semicristalino*, la *transición vítrea*, relacionada sobretodo con el carácter *amorfo*; así como otras transiciones isofásicas, se manifiestan por cambios o discontinuidades sustanciales en las propiedades físicas de los materiales, tales como los *calores específicos*, los *coeficientes de expansión térmica* y otras propiedades mecánicas y dinámicas. Siempre que un material pasa por un cambio de estado físico, tiene lugar una absorción o desprendimiento de calor, de forma que muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material. También, factores de la naturaleza de la estructura química (ramificación, plastificación, entrecruzamiento así como la influencia de aditivos y cargas) cambian con las temperaturas de transición, dando lugar, según sus valores, a una gama amplísima de materiales, entre los cuales se encuentra el polietileno, con características muy distintas según las condiciones de temperatura. Por tanto, la determinación de algunas de ellas nos conducirá, sin duda, a una mejor y más completa caracterización de este tipo de materiales.

Se designa con el nombre de *análisis térmico* o *técnicas termoanalíticas* a un grupo de métodos físico - químicos de análisis, en los cuales se estudia alguna propiedad física de una sustancia y los procesos que experimenta la misma, cuando se la somete a un calentamiento o enfriamiento controlado.

De todas las técnicas termoanalíticas existentes, la que más utilidad presenta para caracterizar, las "granzas" o materiales base de que disponemos, es la *calorimetría diferencial de barrido (DSC)*, mediante la cual vamos a determinar las entalpías específicas de fusión(o calores específicos), sus temperaturas (o puntos) de fusión y cristalización.

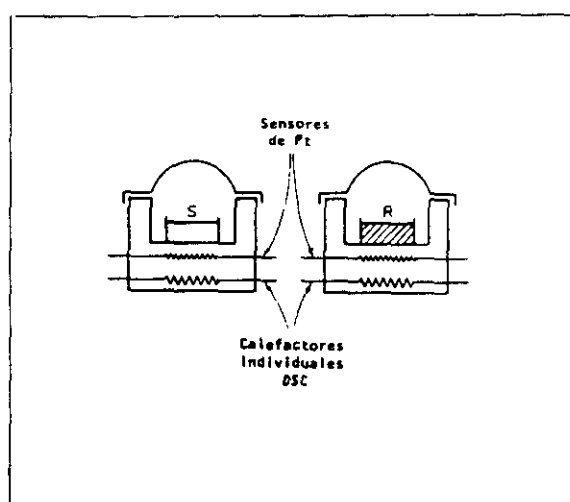
### 2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido(DSC).

#### A) Nociones básicas.

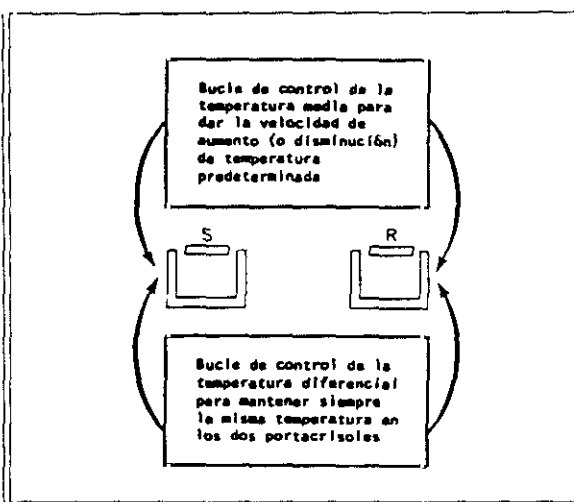
La Perkin-Elmer Corporation ha reunido las publicaciones sobre literatura de DSC hasta Febrero de 1.970 [2.66]. A partir de esta fecha han aparecido resúmenes sobre aplicaciones del DSC a plásticos [2.67]. La mayoría de los artículos de resumen publicados [2.68 - 74] sobre la técnica del DSC han sido breves, sin embargo, Barrall y Johnson [2.75] han tratado con cierto detalle, particularmente en los aspectos más importantes de la investigación de los polímeros. Por fin, Brennan [2.76] ha estudiado los

modelos matemáticos del DSC y del DTA (*Análisis térmico diferencial*). Para evitar falsas interpretaciones entre ambas técnicas, ha dado lugar a una comunicación de la propia IUPAC [2.77] sobre nomenclatura y contenidos

Los modernos calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra muy pequeña del material y una referencia inerte a la misma temperatura. La diferencia fundamental entre los sistemas DTA y DSC estriba en que, en esta última técnica la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores *individuales*, como muestra la Fig. 2.24:



**FIG.2.24** Representación de la disposición de los crisoles en el DSC.



**FIG. 2.25** Representación esquemática de los bucles de control en el DSC.

Esto hace posible el emplear el principio de "balance nulo" de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos bucles distintos, como se muestra en la Fig. 2.25: uno de los bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura  $T_p$  de la muestra y de la referencia aumentan a velocidad  $v_t$  constante y predeterminada, siendo esta temperatura registrada en abscisas durante todo el proceso.

El segundo bloque tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de "balance nulo" de temperatura enunciado antes. De este modo, las temperaturas de los crisoles o portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal produci-

da, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, por unidad de tiempo, como *velocidad de calentamiento o enfriamiento*,  $dH/dt$ , es el valor de la ordenada, enviada al registrador que representa ésta en función de la temperatura de equilibrio en cada momento. Si designamos por *velocidad del cambio diferencial de temperatura*, que es fijado previamente, por  $v_T = \frac{dT}{dt}$  y la *capacidad calorífica a presión constante*  $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \equiv \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$ , siendo la *velocidad de calentamiento o enfriamiento total*

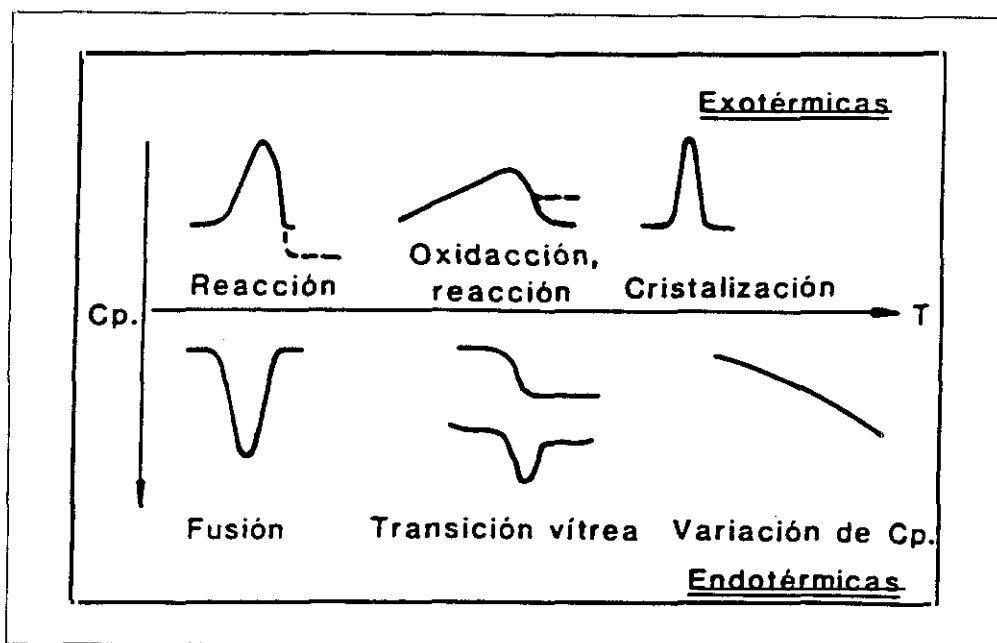
$$V_H = \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \frac{dT}{dt} = C_p \cdot v_T. \quad (2.55)$$

Pero si en vez de considerar valores totales, se toman valores *específicos*, que como sabemos el *calor específico*  $c_p$ , es igual a la capacidad calorífica dividida por la masa de que se trate,  $v_H = \frac{dh}{dt} = c_p \cdot v_T$ , se tiene  $c_p = \frac{v_H}{v_T}$ . Por tanto, para obtener la *entalpía total de fusión o de cristalización* se realiza la siguiente integración

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{V_H}{v_T} dT. \quad (2.56)$$

que aplicaremos más adelante en un ejemplo real. La ordenada es entonces proporcional al valor del calor específico a presión constante y en los termogramas pueden aparecer diversos picos o figuras características, como puede observarse en la Fig. 2.26.

Más detalles sobre el diseño y teoría sobre calorímetros diferenciales han sido facilitados por Watson y col. [2.78] y por O'Neill [2.79].

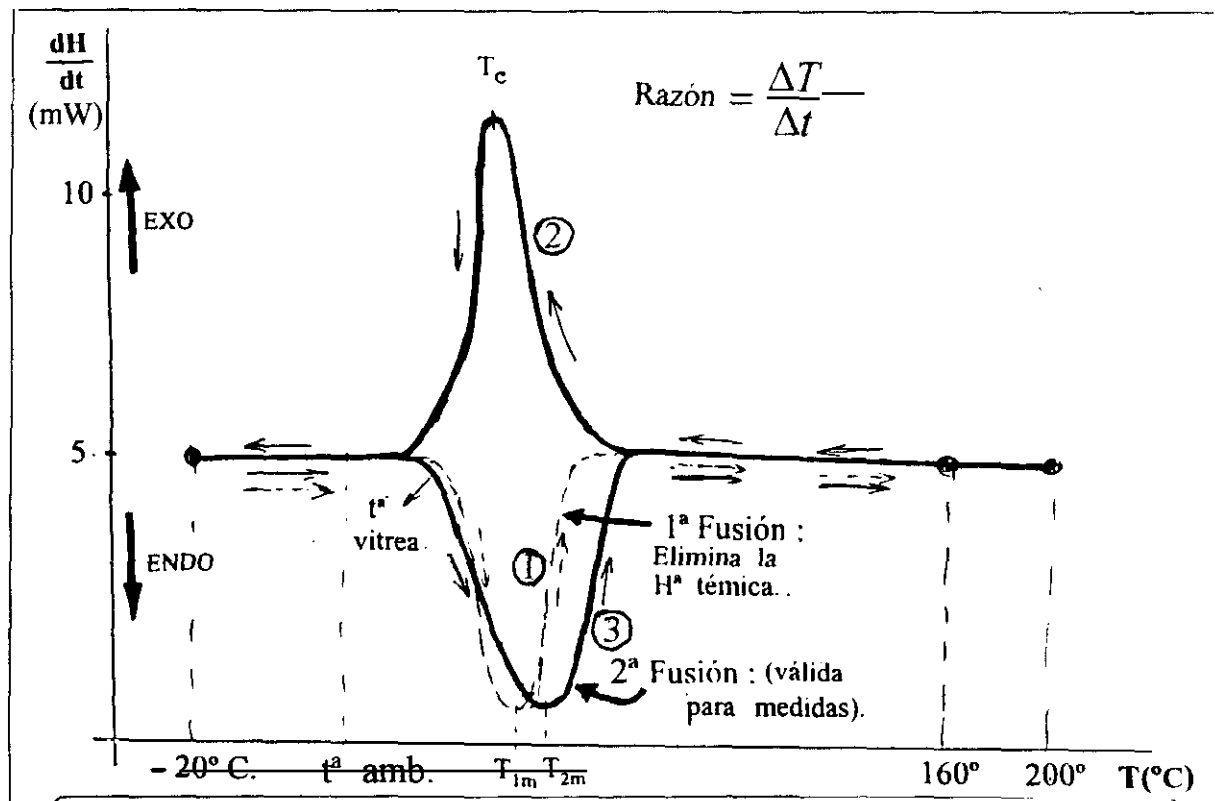


**FIG. 2.26** Curvas típicas que pueden aparecer en los diagramas de DSC.

## B) Realización experimental.

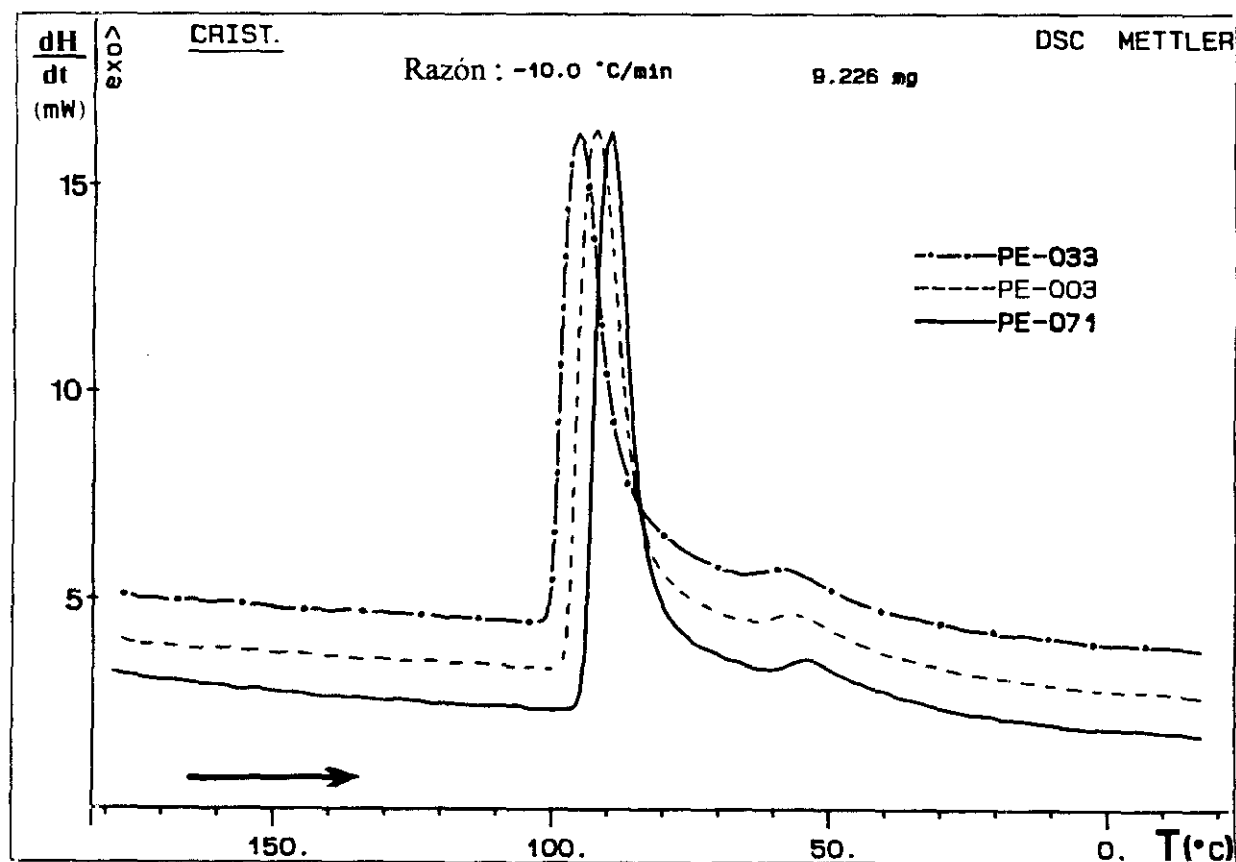
La calorimetría diferencial de barrido de las tres "granzas" ha sido realizada en un equipo *Mettler DSC 40*, equipado con célula para bajas temperaturas, refrigerada mediante  $N_2$  líquido, que por tanto puede abarcar un rango de temperaturas de  $-170^\circ$  a  $600^\circ$  C. Las muestras fueron encapsuladas en un pequeño crisol de aluminio, cuya tapa fué soldada a presión mediante un pequeña prensa especial, dejando la tapa perforada en contacto con la atmósfera por si, al calentar, se desprendieran restos de disolventes, o de aditivos que, si estuvieran herméticamente cerrado, ejercerían presión sobre la muestra, variando los parámetros a determinar. Después se pesan en una microbalanza, descontando la masa del idéntico crisol vacío que nos va a servir como referencia. A continuación se introducen ambos crisoles en el calorímetro diferencial, con dos pequeñas perforaciones que coinciden con dos salientes circulares que llevan en el fondo los crisoles, donde van colocados los sensores de temperatura, evitando errores de posición, pues la curva de respuesta es tan sensible que varía con la posición relativa de colocación de los crisoles, y de esta forma, siempre se colocan igual.

Como ya avanzamos anteriormente, uno de los factores que puede influir más en los parámetros de fusión y cristalización es la *historia térmica*, para poder obtener resultados reproducibles hemos de eliminarla totalmente, dándole otra de características conocidas, para ello se comienza a  $-20^\circ$  C., elevando la temperatura a razón de  $10^\circ$  C / min.,



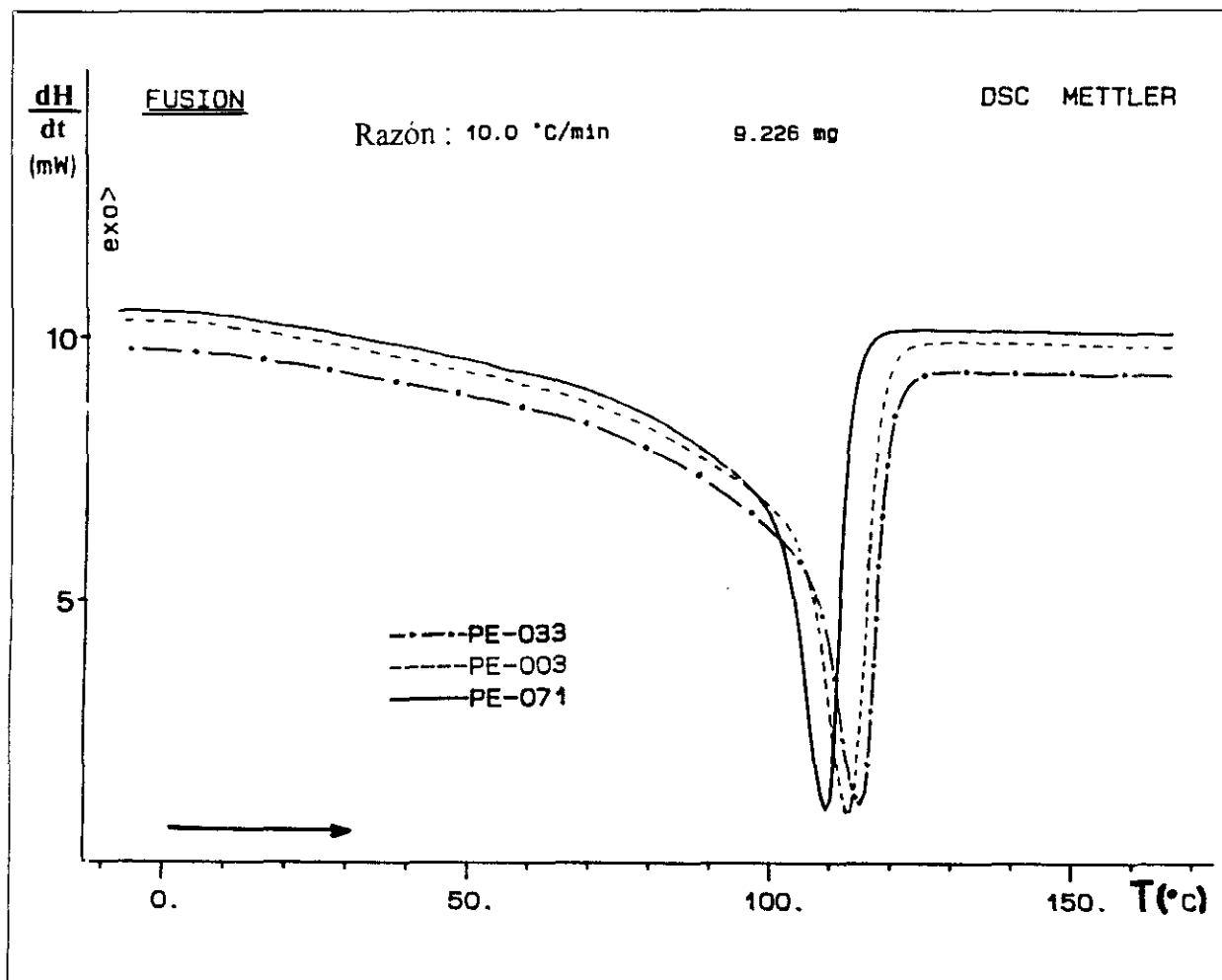
**FIG. 2.27** Diagrama que ilustra el proceso completo seguido para una determinación de las entalpías, calores específicos y temperaturas de fusión y cristalización mediante DSC.

una vez pasada la temperatura ambiente, comienza la fase de *reblandecimiento* con absorción de calor (endo), según la línea ① de la gráfica de la Fig. 2.27, pasando por la llamada *temperatura vítrea*, descendiendo progresivamente el valor de la entalpía hasta llegar a la  $T_{1m}$  o temperatura de la *1ª Fusión*, después comienza a crecer la entalpía, desprendiendo calor, hasta estabilizarse nuevamente, y sigue aumentando su temperatura hasta llegar a los 200°C. aprox. (éste primer ciclo no se representa gráficamente, salvo en esta gráfica ilustrativa de la Fig. 2.27). En este punto se deja la muestra, en estado *isotérmico*, durante unos 5 minutos hasta que la temperatura llegue a todas las moléculas, y simultáneamente se reordenan las cadenas, llegando a una fusión completa, eliminando por completo su historia térmica. A continuación comienza a disminuirse la temperatura, a razón de  $-10^{\circ}\text{C./min.}$ , comenzando la línea ② de la Fig. 2.27, continuando con un proceso inverso de *crystalización*, con desprendimiento de calor (exo), hasta llegar a la temperatura  $T_c$  que corresponde a la *crystalización completa*, se sigue disminuyendo la temperatura con absorción de energía (endo) hasta volver a la *recta de barrido* primitiva, volviendo de nuevo a  $-20^{\circ}\text{C.}$  Este último proceso se halla representado en la Fig. 2.28. Ahora, con la muestra virgen de historia térmica, ya estamos en condiciones de representar la gráfica correspondiente a la *fusión controlada* o *2ª fusión* que es la que ya podemos considerar como definitiva y corresponde a la rama ③ de la Fig. 2.27 que ya no explicamos pues es análoga a la anterior, aunque no siga el mismo camino que en



**FIG. 2.28** Representación gráfica de la curva de *crystalización* de las tres granzas PE - 033, PE - 003 y PE - 071.

la 1ª fusión, por tanto, la temperatura de fusión será ahora  $T_{2m}$  y es la que tomaremos como verdadera y definitiva. Esta gráfica se representa en la Fig. 2.29.

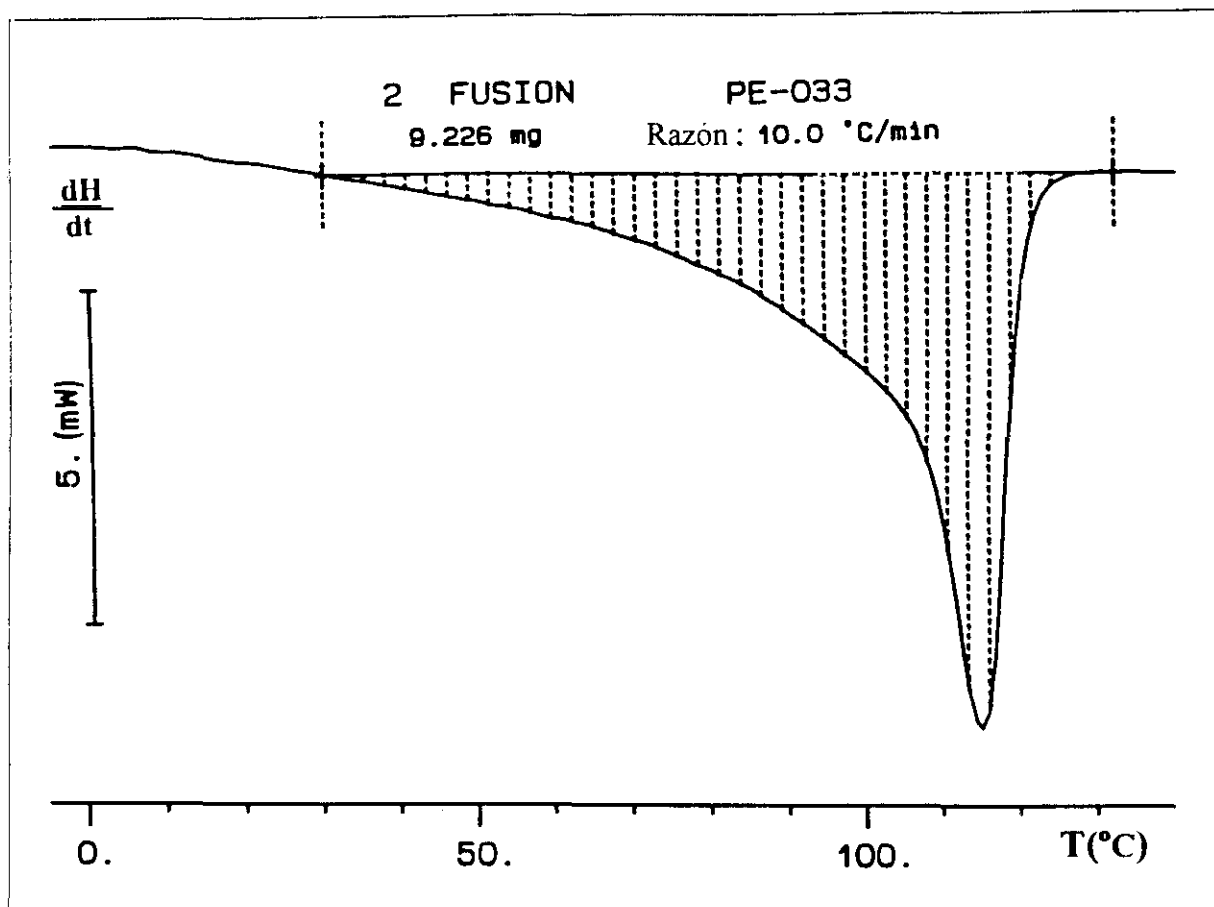


**FIG. 2.29** Representación gráfica de la curva de la 2ª fusión de las tres granzas PE - 033, PE - 003 y PE - 071.

Por último, para poder calcular la entalpía total de fusión  $\Delta H_f$  hemos de efectuar una integración, según la expresión (2.56), dividiendo los valores que proporciona la curva de la segunda fusión, anterior rama ③ y dividiéndola por la velocidad de cambio de temperatura en  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ . entre los valores aproximados de  $28^{\circ}$  y  $130^{\circ}\text{C}$ . según se puede observarse en la Fig. 2.30. Una vez calculada ésta, la pasamos a valores específicos, obtenemos el valor del *calor específico de fusión* y si lo dividimos por  $\Delta h_k = 290 \text{ J/g.}$ , que teóricamente corresponde al calor específico de fusión de un polietileno *ideal* completamente cristalino y multiplicándolo por 100, obtenemos el *grado de cristalinidad original* de la granza correspondiente :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta h}{\Delta h_k} 100 . \quad (2.57)$$

Como ejemplo de esta aplicación tenemos, separadamente, la curva de fusión de la granza PE - 033, con las temperaturas extremas de integración y las zonas en que se divide la curva para efectuar la integración que anunciamos en la expresión (2.56), la cual aparece como señalización de la superficie, en la Fig. 2.30.



**FIG. 2.30** Representación de la curva de la 2ª fusión correspondiente a la "granza" PE - 033, con las zonas de integración, para el cálculo de  $\Delta H_f$ .

Como exposición de los resultados finales obtenidos, tenemos la Tabla 2.5 :

Granza	$(\Delta H)_c$ (mJ)	$(c_p)_c$ (J/g)	$T_c$ (°C.)	$(\Delta H)_f$ (mJ)	$(c_p)_f$ (J/g)	$T_f$ (°C.)	$X_c$ (%)
PE-003	$1142 \pm 16$	$116.8 \pm 0.1$	$94.0 \pm 0.2$	$1106 \pm 5$	$113.1 \pm 0.2$	$112.0 \pm 0.2$	$39.0 \pm 1.1$
PE-033	$1070 \pm 12$	$116.0 \pm 0.3$	$96.6 \pm 0.3$	$1059 \pm 13$	$114.8 \pm 0.1$	$113.7 \pm 0.2$	$39.6 \pm 0.7$
PE-071	$1028 \pm 13$	$112.7 \pm 0.2$	$91.1 \pm 0.2$	$1005 \pm 7$	$110.1 \pm 0.4$	$110.1 \pm 0.2$	$38.0 \pm 0.9$

**TABLA 2.5** Exposición de los valores de las entalpías totales, los calores específicos, las temperaturas de cristalización y fusión, junto con los grados de cristalinidad originales de las tres granzas.

Como conclusión podemos decir que esta colección de datos que hemos obtenido por la técnica de análisis térmico completan los conocimientos macroscópicos que poseemos de este material o polietileno de baja densidad. Por otra parte, estos valores de sus calores específicos influyen, en forma decisiva, en las características tales como forma de desgarros, tamaño y evolución de unos "orificios" o daños circulares que hemos efectuado también en estas muestras y cuyo estudio por microscopia de polarización y de barrido ofreceremos en capítulo 3.

## 2.4. LA DENSIDAD EN LOS POLIMEROS SEMI-CRISTALINOS : NUEVO METODO DE DETERMINACION DEL GRADO DE CRISTALINIDAD.

### 2.4.1. El concepto de cristalinidad.

Sabemos que la presencia de *dos efectos de difracción, uno muy definido y otro difuso en los diagramas de rayos X* fué formalmente aceptado como la mas segura evidencia para el *concepto de polimero de dos fases*, que es aquel en que coexisten dominios cristalinos entermezclados con regiones amorfas. Sin embargo, esta simplificada descripción de la estructura del polimero no es enteramente compatible con un gran número de los mas fiables experimentos recientes que son confirmados por una abundancia de datos experimentales acumulados principalmente durante los últimos diez años [2.80 - 84]. Estos resultados experimentales requieren que nuestras primitivas nociones de la estructura de ésta clase de polímeros haya que modificarlas para permitir que la existencia de fenómenos tales como polímeros monocristales, cadenas plegadas, crecimiento de cristales en forma de lamella y objetos cristalinos intermedios como axialitas y hendritas, dislocaciones en la red cristalina, así como órdenes dimensionales de grado uno y dos en larguísimas fibras en el polimero.

La nueva descripción de la estructura del polimero es naciente y quizá podría ser designado por el concepto del *crystal con defectos*, en oposición al primitivo concepto de dos fases. Si el concepto de cristal quiere desplazar eventualmente a la antigua descripción o, mas bien, tiende a complementarlo, aunque todavía no está claro del todo, pero presenta indicaciones que quieren probar para ser su complemento.

Una importante consecuencia del concepto del cristal con defectos es que una parte del "scattering" de rayos X de los dominios cristalinos es difusa y contribuye también a ella la fracción llamada *amorfa "sumergida" o intercristalina*, con lo cual se pone en duda el simple método de estimación del grado de cristalinidad por separación de los diagramas de difracción en una componente definida (cristalina) y otra difusa (amorfa). Es necesario también mencionar que los desiguales resultados numéricos cuando es medido el porcentaje de cristalinidad de una muestra de un polimero determinado por distintos métodos físicos, tales como difracción de rayos X, densidad, absorción infrarroja o resonancia magnético nuclear (NMR). Entónces ésto ha favorecido la practica para diferenciar la técnica de los rayos X de las demás.

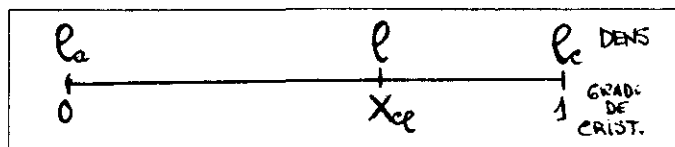
Después de todas estas consideraciones podemos sacar la consecuencia de que *el grado de cristalinidad no puede ser definido exactamente*, sino que depende del *criterio elegido para sus medidas experimentales*. Entónces los valores numéricos de contenido cristalinidad y de amorfo obtenidos por las bien establecidas y supuestamente precisas técnicas de rayos X son ahora generalmente miradas como de dudoso significado absoluto. Aumentando la preferencia, si es mostrada por *la expresión del grado de orden tridimensional* por algunas cantidades numéricas relativas, que pueden ser expresadas en términos de *índice de cristalinidad*.

Las propiedades físicas, y sobre todo las mecánicas, de estos polímeros son profundamente dependientes del grado de cristalinidad, teniendo en cuenta que podemos elegir la forma de medirlo o podemos situarlo según la interpretación de su estructura, así por ejemplo, la fuerza de recuperación y el módulo de rigidez de las fibras poliméricas están directamente relacionadas con el grado de alineamiento de las cadenas moleculares paralelas al eje de la fibra y, por supuesto, con el grado de cristalinidad. Igualmente la tensión a que el polímero puede ser sometido en reposo (resistencia de rotura) crece con el grado de cristalinidad.

## 2.4.2 Determinación del grado de cristalinidad por medidas de densidad

A causa de la distinta densidad que presenta un polímero en estado cristalino puro (teórico)  $\rho_c$  o en estado amorfo puro,  $\rho_a$ , puede determinarse el grado de cristalinidad de ese polímero  $X_{CR}$ , a partir de su densidad  $\rho$ , intermedia entre ambas si se tiene en cuenta el siguiente

diagrama :



**FIG. 2.31** Comparación entre densidades y grado de cristalinidad por densidad.

sin más que considerar la relación :

$$\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{\rho X_{cr} - \rho_a 0}{\rho_c 1 - \rho_a 0} \quad (2.58)$$

de la que se deduce

$$X_{cr} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (2.59)$$

Esta expresión está deducida con mucho más rigor en el texto de Leroy E. Alexander [2.8]. El valor de  $\rho_c$ , dado que, en la realidad no existe ningún polímero que pueda hacerse totalmente cristalino, podemos calcular su valor teórico a través de las medidas de la celdilla elemental ortorrómbica, que como sabemos, constituye la base de las cadenas en fase cristalina (esta formada por ellas) como vimos anteriormente, cuyos parámetros de celda son, a  $25^\circ\text{C}$ :  $a = 7.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.94 \text{ \AA}$  y  $c = 2.54 \text{ \AA}$ . Para averiguar su masa, sabemos que en el interior de la celdilla solamente hay dos grupos  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que equivale a  $2 \times 28.05 \text{ gr/mol}$ . Entonces, calculado el volumen de la celdilla, pasado a  $\text{cm}^3$  y esto se ha de multiplicar por el número de Avogadro:  $6.023 \cdot 10^{23} \text{ at/mol}$ , sin más que dividir una cantidad por otra, resulta el valor del Volumen específico a  $25^\circ\text{C}$ :  $1.004077 \text{ cm}^3/\text{gr}$ . Por otro lado, existen pruebas experimentales contrastadas [2.85] por las que el coeficiente de dilatación cúbica del polietileno es una función lineal del incremento de temperatura, entre  $10^\circ$  y  $40^\circ\text{C}$ , cuyo valor es (tomando como referencia una  $t^a$  media de  $25^\circ\text{C}$ ):

$$\gamma = \frac{10^{-6}}{3}(25\Delta t + 1610), \quad (2.60)$$

que sustituida en la ordinaria para la dilatación cúbica, nos resulta

$$V_E^x = V_E^{25^\circ} [1 + \gamma(\Delta t)] = V_E^{25^\circ} \left[ \frac{10^{-6}}{3} [25(\Delta t)^2 + 1610\Delta t] + 1 \right], \quad (2.61)$$

en donde  $\Delta t = t - 25^\circ\text{C}$ , y  $t$  es la temperatura de operación, en el momento del experimento. Por tanto, ya es inmediato tener la expresión de la densidad cristalina en función de la temperatura

$$\rho_c = \frac{1}{1.004077 \left[ \frac{10^{-6}}{3} [25(\Delta t)^2 + 1610\Delta t] + 1 \right]}, \quad (2.62)$$

en que si suponemos una  $t = 22^\circ\text{C}$ , nos resulta un valor de  $\rho_c = 0.9975$ .

Por otro lado, los datos de  $\rho_a$  se obtienen por extrapolación de la curva de densidad-temperatura del polímero fundido [2.86]. En el caso del polietileno es:

$$\rho_a = \frac{1}{1.152 + 8.8 \cdot 10^{-4}(t)}, \quad (2.63)$$

en donde  $t$  es la temperatura de la operación, en  $^\circ\text{C}$ , que, en nuestro caso, para  $t = 22^\circ\text{C}$ , nos resulta un valor de  $\rho_a = 0.8538$ .

Uno de los métodos más utilizados para la medida de densidades de polímeros es el que emplea una *columna de densidades*. Este tipo de columnas está constituido, en primer lugar, por dos matraces interconectados que se llenan a igual altura de un líquido A, y otro B más denso, comunicando ambos posteriormente. En el matraz del líquido B hay agitación continua. De ésta forma, el tercer recipiente (de un metro de altura y 5 cm. de diámetro, aproximadamente), que posee una escala en mm., se va enriqueciendo de la mezcla menos densa. Con perlas de vidrio coloreadas se establece la relación densidad-altura.

Para la determinación de la densidad del polietileno, por ejemplo, se utilizan columnas de gradiente de densidades de etanol y agua, alcanzando un gradiente entre 0.80 y 1.00  $\text{gr}/\text{cm}^3$ . La medida de la densidad del material se consigue con una precisión de hasta  $5 \cdot 10^{-4} \text{gr}/\text{cm}^3$ .

Otra forma, más sencilla aún que la anterior, de *determinar la densidad de un material* es mediante pesadas en una balanza, aplicando el principio de Arquímedes según el cual, un cuerpo sumergido en un fluido pierde el peso correspondiente al de la cantidad de fluido que desaloja. Así, si sumergimos la muestra de un polímero en un líquido auxiliar de densidad conocida,  $d_1$ , menos denso (con la ayuda de un alambre portamuestra), se determina la densidad,  $d$ , considerando

$$V_s = \frac{A_s}{d} = \frac{P_s}{d_1}, \quad (2.65)$$

donde  $V_s$  es el volumen del sólido,  $A_s$  es el peso del sólido en el aire y  $P_s$  el empuje del sólido sumergido en el líquido auxiliar. De la anterior expresión, se llega a

$$d = \frac{A_s}{P_s} d_1 \quad (2.66)$$

Para conseguir una mayor exactitud en los resultados de la densidad, se recomienda corregir los valores obtenidos sumándoles  $0.001 \text{ gr/cm}^3$  debido a que en el valor del peso del sólido en el aire no se ha tenido en cuenta que éste pesa, en realidad hemos de sumar un mg. más, por el efecto del empuje del aire que, aproximadamente, tiene este valor para un volumen de un  $\text{cm}^3$ .

Estas medidas se pueden efectuar en balanzas convencionales, tanto mejor cuanto mayor sea su precisión, aunque se necesitan accesorios especiales: aro, portamuestra y trípode para sujetar el vaso con el líquido a la altura conveniente.

### 2.4.3 Tratamiento de las medidas experimentales.

Para nuestro trabajo hemos utilizado una balanza *Mettler AJ 100*, dotada de todos estos accesorios, con una *precisión* igual a  $\pm 10^{-4} \text{ gr}$ .

*Las densidades* de las muestras de polietileno de baja densidad, *han sido determinadas por el procedimiento que acabamos de exponer* de acuerdo con la norma *ISO R1 183 -1970*, usando como líquido auxiliar *etanol*, con una densidad  $0.8140 \text{ gr}\cdot\text{cm}^3$ , para una temperatura de  $\cong 22^\circ\text{C}$ . Con los resultados obtenidos, ya corregidos,  $\rho$ , y los datos que hemos ido calculando, los aplicamos en la expresión (2.59) e inmediatamente nos resultan los valores correspondientes al *grado de cristalinidad determinados por densidad*,  $X_{c_p}$ , que, junto a los valores del *grado de cristalinidad obtenidos por difracción de rayos X*, hasta ahora los únicos existentes,  $X_{c_x}$  constituyen todo el contenido de la Tabla 2.6.

Si ahora, exceptuando los dos casos extremos (prácticamente ideales) *representamos gráficamente los valores encontrados de la densidad, en función del primitivo grado de cristalinidad*, el obtenido por difracción de rayos X :  $X_{c_x}$ , y calculamos su *recta de regresión* correspondiente (Fig. 2.32)  $F_1$ , con unos *valores representativos*:  $m_1 = 0.0132$ ,  $c_1 = 0.88145$  y un *coeficiente de correlación* igual a  $0.9956$ .

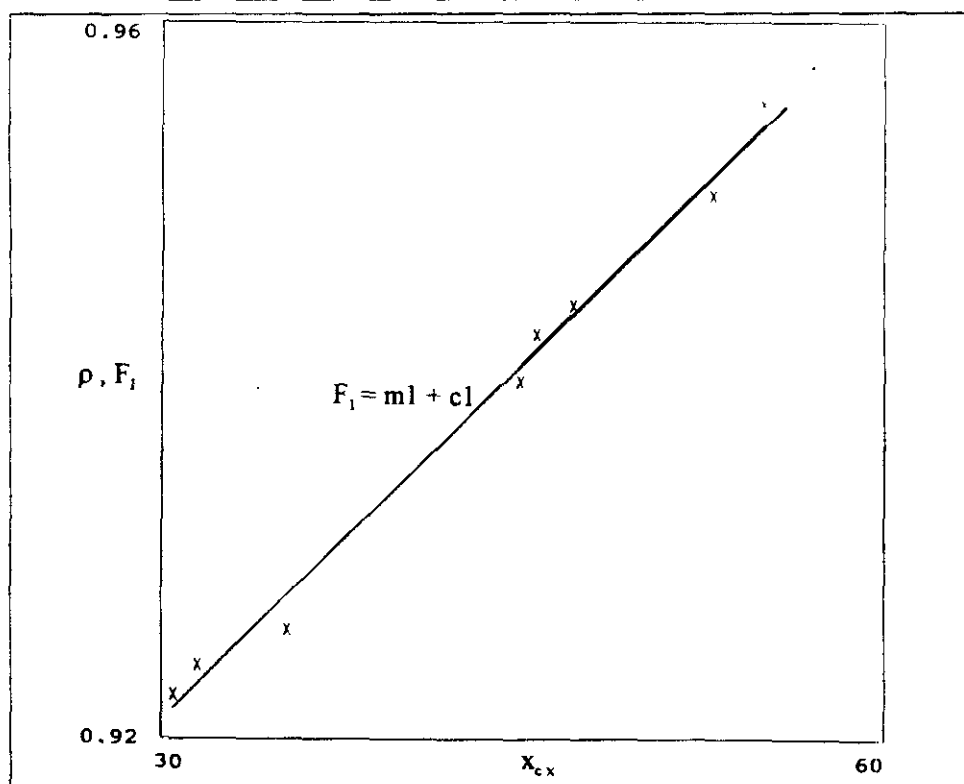
Por otro lado, también podemos hacer lo mismo con los *nuevos valores del grado de cristalinidad*,  $X_{c_p}$ , en función de los antiguos,  $X_{c_x}$  resulta otra *recta de regresión*  $F_2$ , con valores *característicos* dados por :  $m_2 = 0.8924$ ,  $c_2 = 24.0706$  y un *coeficiente de correlación* de valor  $0.9958$ , que vienen representadas en la Fig. 2.33.

También podemos tratar de hacer un ajuste de tipo no lineal, representando gráficamente las densidades, y de una forma análoga lo sería  $X_{c_p}$ , en función del *antiguo grado de cristalinidad*  $X_{c_x}$ , nos resulta una *función parabólica* de ecuación

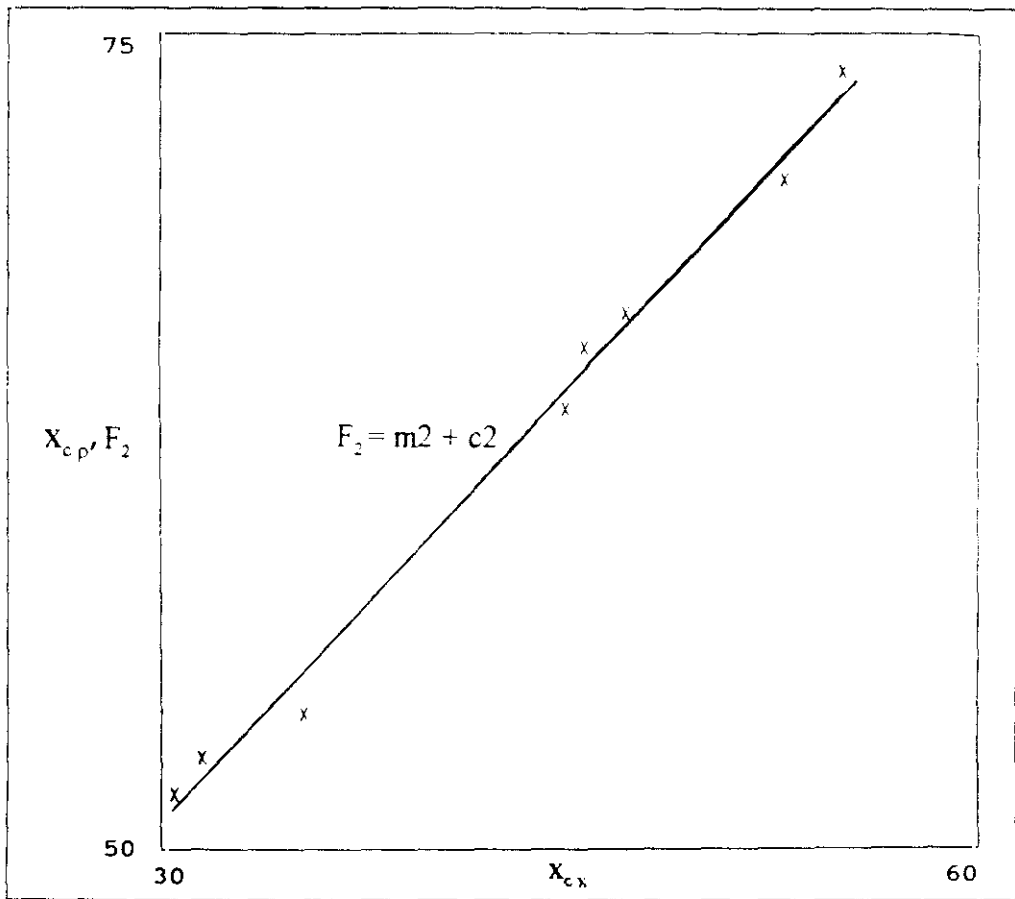
$$\rho = (-9.22 \pm 0.91)10^{-2} x_{c_x}^2 + (23.29 \pm 1) x_{c_x} + (85.58 \pm 0.26) \quad (2.67)$$

$\rho(\text{Mat.}) (\text{gr}/\text{cm}^3)$	$X_{c\rho}(\text{Dens.})(\%)$	$X_{cX}(\text{Ray.X})(\%)$
$0.8538 \pm 0.0003$	0.0	0.0
$0.9225 \pm 0.0054$	51.7	30.5
$0.9241 \pm 0.0116$	52.8	31.5
$0.9261 \pm 0.0066$	54.2	35.2
$0.9399 \pm 0.0085$	63.5	44.9
$0.9426 \pm 0.0144$	65.4	45.6
$0.9442 \pm 0.0074$	66.5	47.1
$0.9503 \pm 0.0122$	70.5	52.9
$0.9554 \pm 0.0136$	73.8	55.0
$0.9975 \pm 0.0003$	100.0	100.0

**TABLA 2.6** Contiene los grados de cristalinidad obtenidos por densidad, junto a los de rayos X, así como los valores de las densidades y sus errores.



**FIG. 2.32** Representación gráfica del ajuste por mínimos cuadrados de los valores de densidad frente al grado de cristalinidad determinado por rayos X.

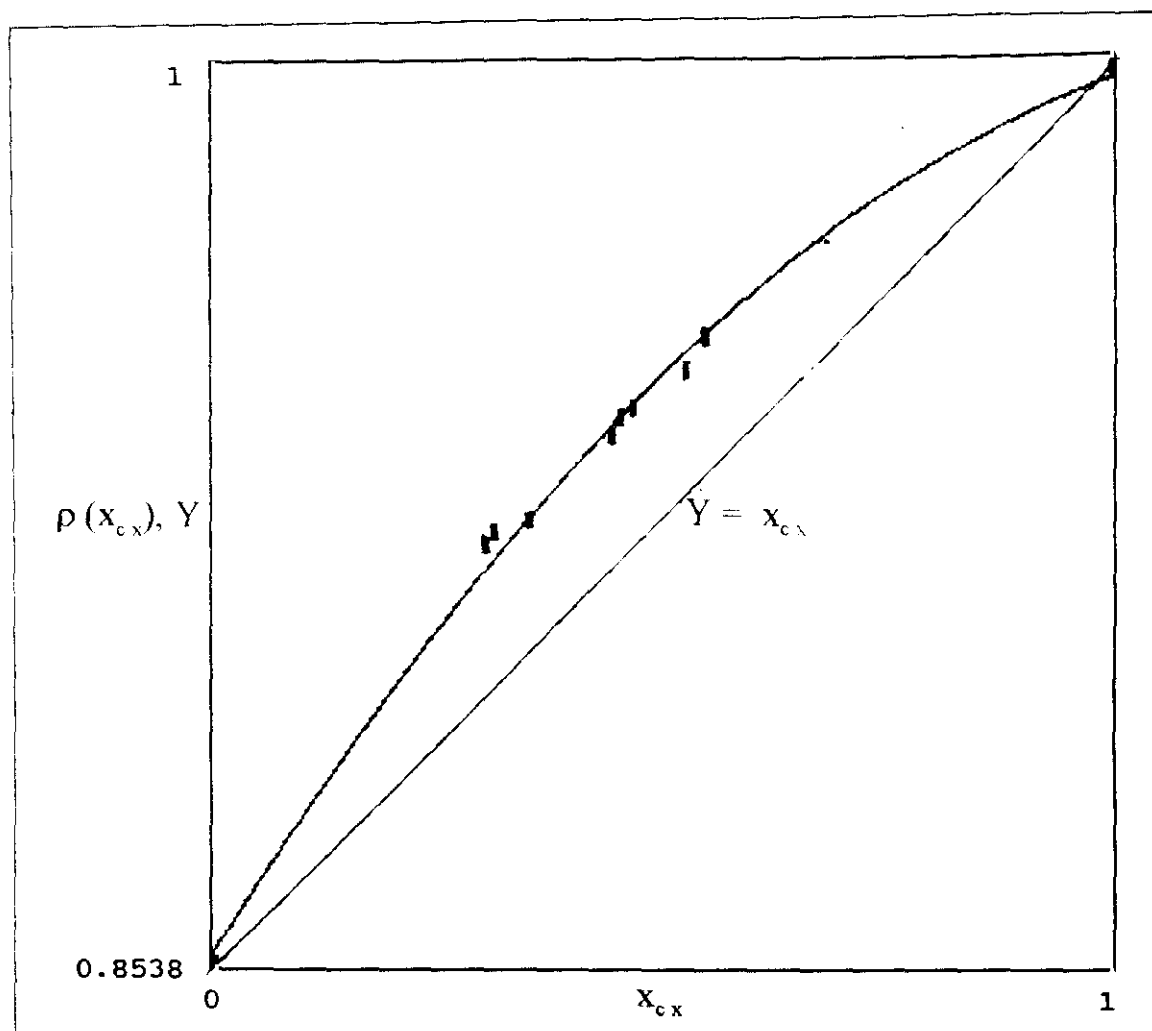


**FIG. 2.33** Representación gráfica del ajuste por mínimos cuadrados de los valores del grado de cristalinidad, obtenido mediante las medidas de densidad, en función del obtenido por rayos X.

con un *coeficiente de correlación (ajustado a sus grados de libertad)* igual a 0.9942, como puede observarse en la Fig. 2.34. También ha de hacerse notar, que en el análisis de residuos estadísticos no parecen presentar una estructura geométrica definida, lo cual nos indica que se trata de un ajuste estadísticamente idóneo, según el *test de Kolmogorov - Smirnov*. Lo cual indica una buena relación entre ambos métodos. Por tanto, mediante esta expresión la magnitud *densidad* puede ser directamente usada como una medida cuantitativa de su cristalinidad obtenida por difracción de rayos X.

Si nos fijamos en la Fig 2.34, y consideramos que el *grado de cristalinidad por densidad*  $X_{cp}$  es directamente proporcional al valor de la densidad, sin más que ver la expresión (2.59).

Por tanto, cambiando los límites, su gráfica será prácticamente la misma, (como lo comprobaremos en la Fig 2.35), en la que vemos que sus valores son bastante más altos que los obtenidos anteriormente por difracción de rayos X, ya que gran parte del amorfo, que se halla en las zonas intercristalinas con alguna orientación contribuye, en este método, a engrosar la zona del halo amorfo, pues en sus diagramas de rayos X sólo se puede distinguir bien la parte cristalina, pero no así la intercristalina y menos aún, la amorfa - anisótropa o débilmente orientada.



**FIG. 2.34** Función parabólica de ajuste por mínimos cuadrados de la densidad, teniendo en cuenta los dos valores ideales extremos (cristalino y amorfo puros), en función del grado de cristalinidad determinado por rayos X.

De ésta forma, esta sistemática diferencia, mayor aún que la que se presenta en esta gráfica anterior, puede atribuirse a que *las medidas de densidad*, y por tanto, su *grado de cristalinidad*, incluyen la *contribución interfacial* como parte de la cristalinidad, mientras que, en el método primitivo, casi toda esta parte, iba a engrosar el halo amorfo. Luego por ésta consecuencia era más de mas entidad el grado de "amorfez", disminuyendo, en la misma cuantía el valor del grado de cristalinidad por rayos X. Mientras que con el método que nos ocupa, ocurre todo lo contrario.

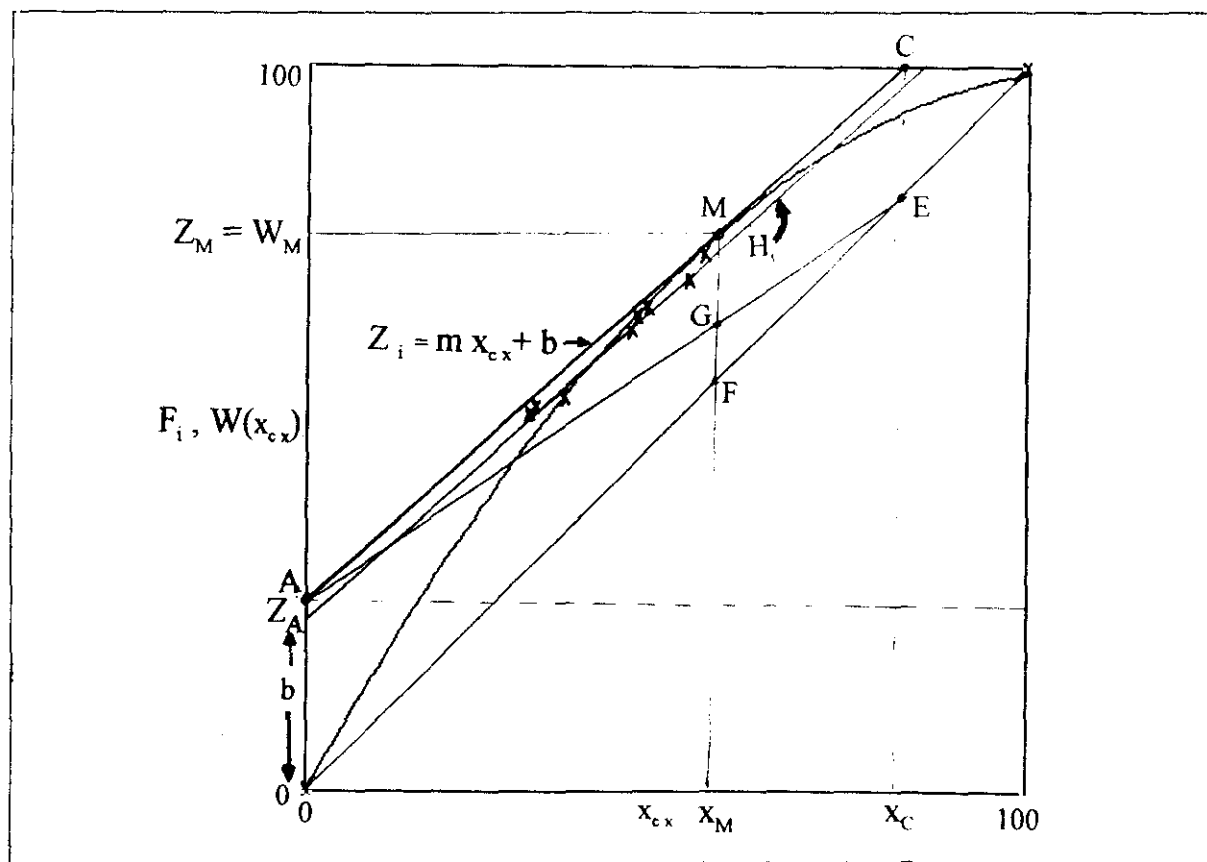
Como veremos posteriormente, *la magnitud de la región interfacial* en el polietileno, es del orden entre un 5 - 20 %, dependiendo del peso molecular y de las irregularidades estructurales, como ha sido obtenido por espectros de línea ancha en NMR de protones [2.87] y por análisis de modos internos en espectroscopia Raman [2.88 - 89]. En nuestro caso, considerando *la región interfacial en bruto por la diferencia entre ambos grados*  $X_{cp} - X_{cX}$ , cuyos valores expli-

citaremos en la proxima Tabla 2.7, y que se encuentran entre 16 -24 %. Orden de magnitud para estos valores que coinciden con los encontrados por otros varios autores [2.90 - 91 -92].

En lo que sigue incluimos un *análisis de tipo práctico -teórico* de la construcción que hemos ideado para justificar los valores que se pueden atribuir al *dominio amorfo en la zona intercrystalina A(%)*, y *el dominio cuasicristalino total en la misma C(%)*.

Para la mejor comprensión de lo que pasamos a exponer, se sugiere observar con detenimiento la Fig. 2.35 :

En élla lo primero que hemos ajustado han sido los valores del grado de cristalinidad obtenidos por el método de densidades  $X_{cp} \equiv W_i$ , junto con *dos ideales puntos singulares*  $(0, W_A)$  y  $(X_c, 100)$  que representan, para un *punto genérico M*  $(X_M, W_M)$ , ya que en la Fig 2.36, coincide con el punto de tangencia entre la curva de ajuste y su recta tangente en ese punto precisamente. Pues bien, estos dos puntos van a representar una extrapolación del (%) de interfacialidad para los casos de dominio exclusivamente amorfo y de dominio exclusivamente cuasicristalino. Si ahora, por indicación del test de Kolmogorov - Smirnov, para conseguir que el conjunto de residuos carezca de estructura definida, y por tanto, tengamos un ajuste estadísticamente correcto, hemos de prescindir de estos dos puntos ideales, con lo cuál resulta *una función parabólica, sin término independiente*, que por éste hecho ya pasa por el primer punto, y cuya expresión es



**FIG. 2.35** Representación de la recta tangente a la parábola ya representada, de igual pendiente que la recta de ajuste lineal  $H_i \equiv F_i$ , en función del grado de cristalinidad determinado por rayos X.

$$W_x = (-0.8323 \pm 0.0527)x_{cx}^2 + (1.8227 \pm 0.0383)x_{cx} , \quad (2.68)$$

con un *coeficiente de correlación (ajustado a los grados de libertad)* igual a 0.9989.

También, hemos ajustado linealmente éstos mismos puntos, resultándonos la recta  $H_i$ , cuya ecuación es

$$H_i = (0.8926 \pm 0.0337)x_{cx} + (0.2406 \pm 0.015) , \quad (2.69)$$

con un *coeficiente de correlación (ajustado a sus grados de libertad)* igual a 0.9901.

Pero esta ecuación tiene un pequeño inconveniente, que es *secante* con la anterior curva parabólica, y a nosotros nos interesa que fuera *tangente*. Lo cuál no presenta ningún problema pues, lógicamente, ha de tener la misma pendiente, desconociendo de momento cuál ha de ser su nuevo término independiente. Para resolverlo, vamos a calcular el valor de  $X_M$  (punto de tangencia), sin mas que igualar la expresión de *la primera derivada a la curva, en ese punto*, con *el valor de la pendiente de la recta tangente* (que lo conocemos), con lo que nos resulta un valor de  $X_M$  (%) = 55.85. Con éste valor, *sustituyéndolo en la expresión (2.68) de  $W_x$ , igualado al valor de la recta tangente, en ese punto*, podemos despejar sin problemas  $b = Z_A = 0.25998$ , (posteriormente, en los cálculos de G y A, tendremos que tener en cuenta esta pequeña traslación). Por tanto, la expresión final de la recta tangente, será

$$Z_i = (0.8923 \pm 0.0337)x_{cx} + (0.2598 \pm 0.0383) . \quad (2.70)$$

Pues bien, ahora, recordando lo que explicamos anteriormente sobre la distribución de dominios cristalino y amorfo, ya estamos en condiciones de calcularlos, sin mas que fijarnos en la Fig. 2.35 y la siguiente Fig. 2.36. Como resulta de ésto, vemos que *la línea AE divide las contribuciones de los dominios cuasicristalinos y amorfos anisótropos (ligeramente orientados)*. Para el punto M, ahora genérico, las respectivas fracciones de *dominio cuasicristalino C(%)* y de *dominio amorfo anisótropo A(%)* vienen dados por los segmentos GM y FG, respectivamente. Entónces, lo primero que hemos de calcular es la ecuación de la recta

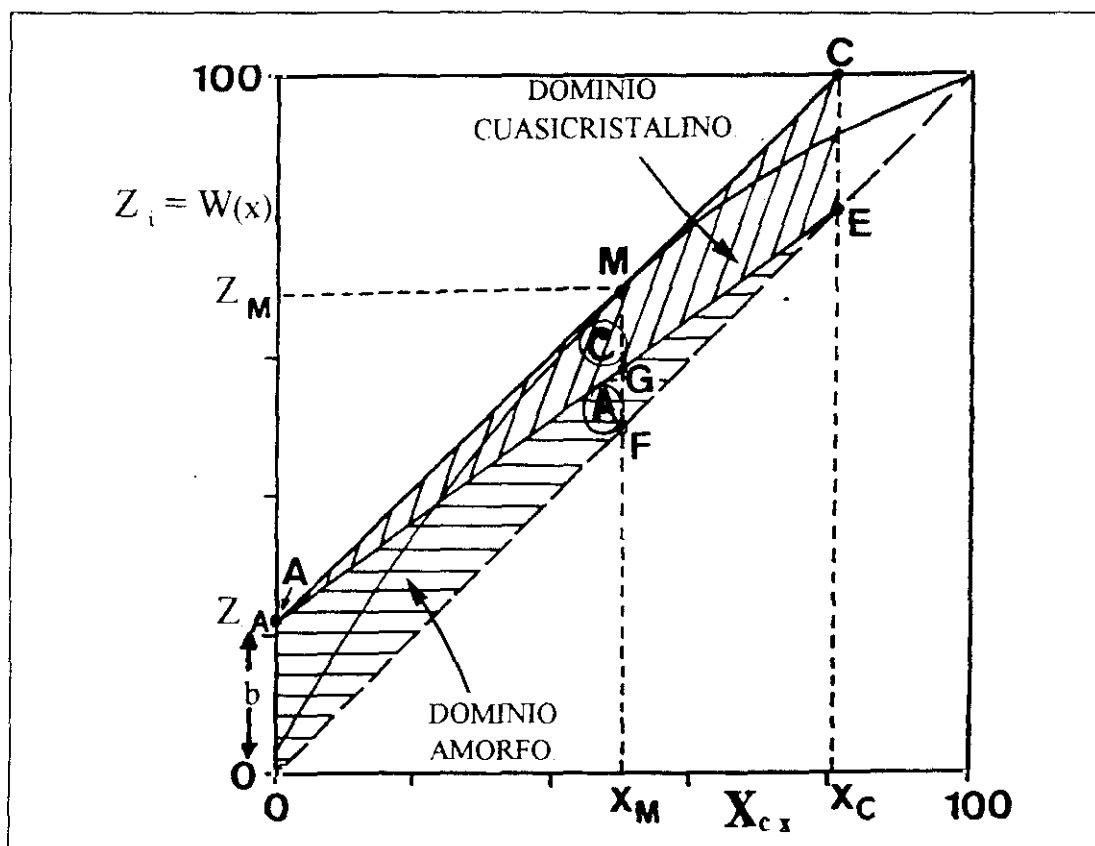
$$Y_{AE} = \left(1 - \frac{Z_A}{X_c}\right)x_{cx} + b , \quad (2.71)$$

Entónces, como resulta que  $MF = Z_M - X_M = (m - 1)X_M + b$ , podemos obtener ya nuestros valores

$$C(\%) = GM = Z_M - Y_M = \left(m + \frac{b}{X_c} - 1\right)X_{cx} , \quad (2.72)$$

$$A(\%) = FG = MF - GM = b\left(1 - \frac{X_{cx}}{X_c}\right) . \quad (2.73)$$

Una forma de comprobar la adecuación de estas expresiones a nuestras necesidades es calcular *los valores en los límites* : para  $X_{CX} = 0 \Rightarrow A(0) = b = Z_A$  y  $C(0) = 0$ , así como, para



**FIG. 2.36** Representación gráfica completa donde se distingue la separación entre la zona ACE del dominio cuasicristalino y la zona AEO del dominio amorfo - anisótropo.

$X_{CX} = X_C \Rightarrow A(X_C) = 0$  y  $C(X_C) = 100 - X_C = CE$ . También, teniendo en cuenta la corrección hecha al pasar a la tangente, la aplicación de estas ecuaciones a los valores experimentales del grado de cristalinidad, obtenidos por difracción de rayos X :  $X_{CX}$ , nos proporcionan los resultados expuestos en la Tabla 2.7, en la que también se incluyen los grados de "amorfeidad" relativos a los valores de la cristalinidad obtenidos por densidad  $P_X = 1 - X_{Cp}$ , para compararlo con  $C(\%)$ , dados todos en %.

En la cual puede comprobarse fácilmente que se verifica :  $A + C = X_{Cp} - X_{CX}$ , es decir que la diferencia entre ambos grados de cristalinidad, nos reproduce el total de la zona de intercristalinidad (en todas las direcciones), razón esta por la cuál los valores de  $C$  aquí obtenidos son ligeramente superiores a los obtenidos en la parte relativa a la paracristalinidad, y su influencia, a través de la ecuación generalizada de Clausius - Mosotti, pues, en este último caso sólo consideramos dos direcciones perpendiculares (las dos líneas-neutras)(Cáp. 4).

Las líneas de la tabla sombreadas, corresponden a cuatro de las cinco muestras que habitualmente tratamos, pues la que correspondía a un  $X_{CX} = 49.1$ , no daba unos valores lógicos, posiblemente por el estado físico de la muestra u otras circunstancias no aclaradas. Pero,

$X_M \equiv X_{CX}$	$X_{C\rho} - X_{CX}$	$P_X$ (%)	C(%)	A(%)
30.5	21.2	48.3	4.5	16.6
31.5	21.3	47.2	4.9	16.4
35.2	19.0	45.8	3.8	15.2
44.9	18.6	36.5	6.3	12.3
45.6	19.8	34.6	7.7	12.1
47.1	19.4	33.5	7.8	11.6
52.9	17.6	29.5	7.8	9.8
55.0	18.8	26.8	9.6	9.2

**TABLA 2.7** Se exponen los valores del grado de cristalinidad obtenido por rayos X, la diferencia de éste con el obtenido por densidad y el grado de "amorfeidad" correspondiente a este último, y los porcentajes de elementos cuasi-cristalinos junto con los amorfo - anisótrpos.

como hemos determinado una recta que incluye todas las densidades con un buen factor de correlación (Fig. 2.32), podemos interpolar su valor de grado de cristalinidad, obteniendo un valor para su densidad  $\rho = 0.9460 \text{ gr/cm}^3$ . Si ahora recurrimos a la expresión (2.59) como ya conocemos todos los elementos, resulta un valor para el grado de cristalinidad determinado por su densidad  $X_{C\rho} = 67.65 \%$ . Operando con este valor como lo hemos hecho con todos los de la Tabla 2.7, obtenemos un  $C = 7.56 \%$  y un  $A = 10.99 \%$ .

$X_{CX}$ (%)	$X_{C\rho}$ (%)	$X_{RC}$ (%)	$(1 - X_{RC})$ (%)
31.5	52.8	36.0	64.0
44.9	63.5	51.2	48.8
45.6	65.4	53.3	46.7
47.1	66.5	54.9	45.1
49.1	67.7	56.7	43.3

**TABLA 2.8** Resumen de los grados de cristalinidad obtenidos para las muestras más representativas y usuales.

Para las muestras que habitualmente manejamos, cuatro señaladas en la Tabla 2.7 con un fondo punteado y la que acabamos de determinar, podemos formar una nueva Tabla 2.8 con unos *nuevos valores de grado de cristalinidad*, según la siguiente definición, acorde con lo que mencionamos cuando explicamos la causa de las diferencias entre el grado de cristalinidad obtenido por la técnica de rayos X y los nuevos obtenidos a través de la densidad : *nuevo grado de cristalinidad resultante* :  $X_{RC} = X_{cx} + C$ , y *nuevo grado de amorfo resultante* :  $1 - X_{RC} = (1 - X_{cx}) - C$ .

De esta forma creemos haber obtenido unos valores del grado de cristalinidad más exactos o más cercanos a la realidad, pues hemos empleado un método intermedio de aproximación entre los dos extremos dados por el método de análisis de los difractogramas de Rayos X y el método de las densidades. Los restantes valores contenidos en la Tabla 2.6 no son tan importantes para este trabajo, por lo que no les hemos aplicado esta última aproximación.

Todo lo anterior ha sido publicado por nosotros en un artículo [2.93].

#### 2.4.4 Cálculo del número de moléculas por unidad de volumen y otras características del material.

Después de haber conseguido determinar tanto los pesos moleculares promedio, como las densidades, estamos ya en condiciones de poder averiguar cuánto vale *el número medio de moléculas por unidad de volumen*  $\bar{N}$ , sin más que aplicar la expresión

$$\bar{N} = \bar{\rho} \cdot \frac{N_a}{M_w}, \quad (2.74)$$

donde  $N_a$  es el conocido Número de Avogadro,  $\bar{M}_w$  el peso molecular promedio en peso y  $\bar{\rho}$  la densidad media.

Posteriormente, también podemos averiguar los valores del *número medio de moléculas cristalinas por unidad de volumen*, sin más que multiplicar el número  $\bar{N}$  por el grado de cristalinidad

$$\bar{N}_c = \bar{N} \cdot x_c, \quad (2.75)$$

e igualmente *el número medio de moléculas amorfas por unidad de volumen* sin más que multiplicar el número  $\bar{N}$  por el grado de amorfez

$$\bar{N}_a = \bar{N} \cdot (1 - x_c). \quad (2.76)$$

que vamos a exponer en la siguiente Tabla 2.9.

Por otro lado, también podemos calcular *el número total medio de moléculas que existen*

$X_c$ (%)	$\bar{N}$ (mol./cm <sup>3</sup> )	$\bar{N}_c$ (mol./cm <sup>3</sup> )	$\bar{N}_a$ (mol./cm <sup>3</sup> )
31.5 ± 0.6	(134.07 ± 1.46).10 <sup>16</sup>	(42.23 ± 1.26).10 <sup>16</sup>	(91.84 ± 1.80).10 <sup>16</sup>
44.9 ± 0.9	(247.17 ± 2.49).10 <sup>16</sup>	(110.98 ± 3.34).10 <sup>16</sup>	(136.19 ± 3.60).10 <sup>16</sup>
45.6 ± 0.1	(136.45 ± 1.16).10 <sup>16</sup>	(62.22 ± 0.66).10 <sup>16</sup>	(74.23 ± 0.77).10 <sup>16</sup>
47.1 ± 1.2	(112.38 ± 0.95).10 <sup>16</sup>	(52.93 ± 1.80).10 <sup>16</sup>	(59.45 ± 1.85).10 <sup>16</sup>
49.1 ± 1.3	(248.77 ± 2.67).10 <sup>16</sup>	(131.60 ± 4.65).10 <sup>16</sup>	(117.17 ± 4.49).10 <sup>16</sup>

**TABLA 2.9** Se exponen el número medio de moléculas por unidad de volumen, así como el número medio de moléculas cristalinas y amorfas por unidad de volumen contenidas en las muestras de polietileno que nos ocupan representadas por su grado de cristalinidad primitivo.

en cada una de las muestras, para lo cual bastaría con sustituir la densidad media  $\bar{\rho}$  en la expresión (2.74) por la masa media  $\bar{m}$ , o lo que es equivalente multiplicar por el volumen medio  $\bar{V}$ , es decir

$$\bar{N}_i = \bar{m} \frac{N_a}{M_w} = \bar{V} \cdot \bar{\rho} \frac{N_a}{M_w} \quad (2.77)$$

e igualmente que en el caso anterior, una vez conocidos estos valores, podemos obtener el número total medio de moléculas cristalinas y amorfas que existen en cada una de las muestras, sin más que multiplicar por los respectivos grados. Los resultados se concretan en la siguiente Tabla 2.10.

$\bar{m}(10^{-4} \text{ g})$	$\bar{V}(10^{-4} \text{ cm}^3)$	$\bar{N}_T (10^{14})$	$\bar{N}_{CT} (10^{14})$	$\bar{N}_{AT} (10^{14})$
185.2 ± 0.6	200.0 ± 2.7	268.10 ± 6.55	84.45 ± 3.67	183.65 ± 6.10
144.4 ± 1.0	153.6 ± 2.4	379.74 ± 9.81	170.50 ± 7.82	209.24 ± 8.82
185.2 ± 0.4	196.5 ± 2.0	268.10 ± 4.96	122.25 ± 2.53	145.85 ± 2.97
165.4 ± 0.5	175.2 ± 1.9	196.85 ± 3.79	92.72 ± 4.15	104.13 ± 4.36
218.3 ± 0.5	230.8 ± 2.8	574.08 ± 13.02	303.69 ± 14.35	270.39 ± 13.59

**TABLA 2.10** Valores medios de la masa, el volumen y los números totales medios del número de moléculas, idem cristalinas e idem amorfas, contenidos en las cinco muestras que, ocupan este trabajo.

Todo lo anterior supone dentro de nuestros limitados medios, la forma más completa posible de caracterizar las muestras de polietileno que poseemos desde una perspectiva macroscópica morfológico - estructural.

**3**

**Respuesta Optica  
de  
Laminados de polietileno.**



## 3A. REFLECTO - REFRACTIVA.

### 3A.1 Medidas refractométricas.

#### 3A.1.1 Introducción.

Una técnica particularmente útil y simple para cuantificar el estado estructural de una, o varias muestras de un polímero o cualquier otra sustancia, en nuestro caso polietileno de baja densidad, es la *refractometría polarizada*, empleando como instrumento un *refractómetro de Abbe*. Esta técnica es importante porque es de bajo coste, fácilmente comprensible, no destructiva, de uso no complicado y que genera considerable información sobre el estado estructural del polímero o sustancia en cuestión.

La teoría de la refractometría polarizada fué desarrollada inicialmente en los años treinta por *Okajima* [3.1]. En el citado trabajo están deducidas una serie de ecuaciones que describen la trayectoria que la luz polarizada sigue a través de materiales con distintos índices de refracción en un refractómetro de Abbe, aplicando posteriormente estas teorías a films celulósicos orientados. Desafortunadamente, a causa del fin de la Segunda Guerra Mundial y a que *Okajima* escribiera su trabajo en japonés, impidieron su conocimiento en Occidente. En 1.964 *Schael* [3.2 - 3] relata el método de medida del índice de refracción con luz polarizada, desarrollado por *Okajima* independientemente de *Wichinsky* y *Mecier*, siendo ambos métodos exactamente iguales. También por estos años *Okajima* y sus colaboradores publicaron una serie de estudios [3.4 - 9] sobre refractometría con luz polarizada en polipropilenos uniáxicos y biáxicos.

En 1.969, la técnica de refractometría polarizada fué aplicada a serie de films obtenidos de una solución fundida de hidroxipropilcelulosa unidireccionalmente extrusados [3.10]. A pesar de su extrusado unidireccional, los datos de su principal índice de refracción mostraban orientaciones moleculares multiaxiales (planas) de los films.

Diez años después fué publicado [3.11] un estudio comparando las medidas experimentales de índices de refracción para muestras de polipropileno isotáctico con predicciones teóricas basadas en modelos moleculares y sus tensores de polarizabilidad. Un estudio similar sobre polietileno apareció en 1.984 [3.12].

En 1.981, una revisión de la técnica del índice de refracción con luz polarizada y sus aplicaciones [3.13] incluyó una única aproximación a la "orientación fraccionada" para la cuantificación del grado de cristalinidad en polímeros. Esta aproximación normaliza el efecto de la cristalinidad y compara muestras obtenidas por diferentes procesos en una equivalente base anisotrópica. Esta técnica ha sido aplicada tanto a polipropileno isotáctico como a láminas extruidas hidrostáticamente, botellas sopladas, films uniaxialmente orientados y placas moldeadas por inyección [3.14 - 15]. Por fin, el mismo método del índice de refracción polarizado fué últimamente empleado para caracterizar muestras de PET [3.16 - 21].

En nuestro caso, hemos procedido a la medida refractométrica polarizada, según explicaremos posteriormente, siguiendo la dirección de sus dos direcciones de isotropía o *líneas neutras*, de cinco muestras A, B, C, D y E, de film de polietileno de baja densidad, aprovechando su existencia de la Tesis Doctoral antes mencionada [1.3], que se llevó a término con un lote de doce, dejando inútiles las otras siete, que, por su abundante rayado superficial y estado de oxidación, habían perdido su transparencia, haciendo imposible su cuantificación refractométrica.

### 3A.1.2 Técnica refractométrica experimental.

Se ha dispuesto como instrumento principal un refráctometro de Abbe, marca Atago 302, con una ligera modificación consistente en la inclusión de un limbo goniométrico en las proximidades del prisma de medida, con objeto de situar lo más exactamente posible las líneas neutras en la dirección de medida

Como fuente de luz monocromática extensa y exterior al propio refractómetro hemos tomado una lámpara de vapor de sodio, a baja presión Philips SO- X, 35 W. con una longitud de onda  $\lambda = 589.3$  nm. La luz incide directamente en la muestra a través de un grueso vidrio que hace el papel de prisma dispersor, además de sujetar y aplanar la muestra, antes del cual hemos colocado un polarizador lineal, en el rango del visible, Ealing 22 -9062, montado sobre un soporte circular goniométrico giratorio, con una precisión angular  $\leq 2^\circ$ , con objeto de determinar más directamente las componentes *ordinaria* y *extraordinaria*.

Con este equipamiento hemos medido las cinco muestras ya mencionadas, sobre sus líneas neutras, (previamente determinadas con parte del montaje empleado para la utilización del compensador de Babinet, simplemente con la pareja de polarizador y analizador) en Cap. 3B.1, colocadas, con la ayuda del limbo ya mencionado, sobre la superficie del prisma de medida, en la orientación correcta de ambas líneas neutras.

Para poder efectuar las medidas del índice de refracción lo más exactamente posible, es decir, que la línea de separación de las zonas oscura y clara, se observe lo más nítida posible, es necesario, según las instrucciones del manual [3.21], es necesario que la muestra esté perfectamente adherida al cristal del prisma de medida, para lo cual comenzamos empleando el líquido clásico, que viene en los utensilios complementarios, que es  $\alpha$ -mono bromonaftalina, pero, después de muchas pruebas, utilizamos, finalmente 1,1,2,2 tetrabromoetano de  $n_D = 1.6353$  a  $20^\circ\text{C}$ ., que parece atacar algo menos a las muestras. Después de efectuadas algo más de 250 medidas, hemos obtenido los resultados expuestos en la Tabla 2A.1 :

Notas.- En la primera columna, la notación inferior, puesta entre paréntesis, proviene de la empleada en la [3.24] que también nos ha servido como base.

El (\*) significa que éste valor es el que coincide con el *eje lento*, según el Microscopio de polarización, como se verá en 3B.3.

Muestra	Ind.	Ang. L. N.	Ang.Pol. 0°	$\sigma(10^{-4})$	Ang.Pol.90°	$\sigma(10^{-4})$	$X_c$
A (7)	$n_o$	160°	1.5076	6	1.5125	9	32
	$n'_e$	70°(*)	1.5272	7	1.5130	5	
B (9)	$n_o$	43°(*)	1.5152	7	1.5171	4	45
	$n'_e$	133°	1.5137	5	1.5155	6	
C (8)	$n_o$	165°(*)	1.5148	6	1.5178	6	46
	$n'_e$	75°	1.5125	4	1.5163	6	
D (12)	$n_o$	42°(*)	1.5136	7	1.5172	6	47
	$n'_e$	132°	1.5135	5	1.5127	4	
E (10)	$n_o$	143°(*)	1.5166	2	1.5187	4	49
	$n'_e$	53°	1.5115	3	1.5106	3	

**TABLA 3A.1** Resultados de las medidas de los índices ordinario y extraordinario de las cinco muestras mencionadas, indicando también los valores angulares donde están situadas las dos líneas neutras.

La Tabla anterior puede resumirse en esta otra Tabla 3A.2 :

Muestra	$n_{\perp} = n_o$	$n_{\parallel} = n'_e$	$X_c$
A	$1.5125 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$1.5172 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$31.5 \pm 0.6$
B	$1.5171 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5137 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$44.9 \pm 0.9$
C	$1.5178 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5125 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$45.6 \pm 1.1$
D	$1.5172 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5135 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$47.1 \pm 1.2$
E	$1.5187 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5115 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$49.1 \pm 1.3$

**Tabla 3A.2** Valores de los índices de refracción perpendicular y paralelo junto con los índices de cristalinidad.

Si ahora representamos los valores de  $n_{\perp} = n_o$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , obtenemos la Fig. 3A.1 donde, ajustados estos valores por mínimos cuadrados,

resulta la recta de regresión :  $f_i = m1 x_i + c1$ , cuyos *coeficientes característicos* toman los valores  $m1 = 3.53 \cdot 10^{-4}$ ,  $c1 = 1.501$  y un *coeficiente de correlación*  $r1 = 0.9886$ , que consideramos un valor aceptable para éste parámetro. De forma análoga hemos realizado el mismo tratamiento para los valores obtenidos de  $n_{||} \equiv n'_e$ , con lo cual tenemos la Fig. 3A.2, en la que aparece la recta :  $g_i = m2 x_i + c2$ , cuyos *coeficientes característicos* son :  $m2 = -3.08 \cdot 10^{-4}$ ,  $c2 = 1.527$ , con un *coeficiente de correlación*  $r2 = 0.9596$ .

El hecho de que el coeficiente de correlación de la gráfica anterior no sea tan bueno, obedece al hecho de que éstos valores de  $n'_e$  no son los verdaderos, por tratarse de un material anisótropo. Los valores de  $n'_e$  que proporciona el refractómetro hay que aplicarles una fórmula correctora, que depende a su vez, de la posición del eje óptico :

a) Eje óptico *paralelo* a la superficie de la muestra y contenido en el plano de incidencia.

Aplicando la expresión (3B.157), que deduciremos en la parte B de éste capítulo y teniendo en cuenta nuestro caso particular, resulta

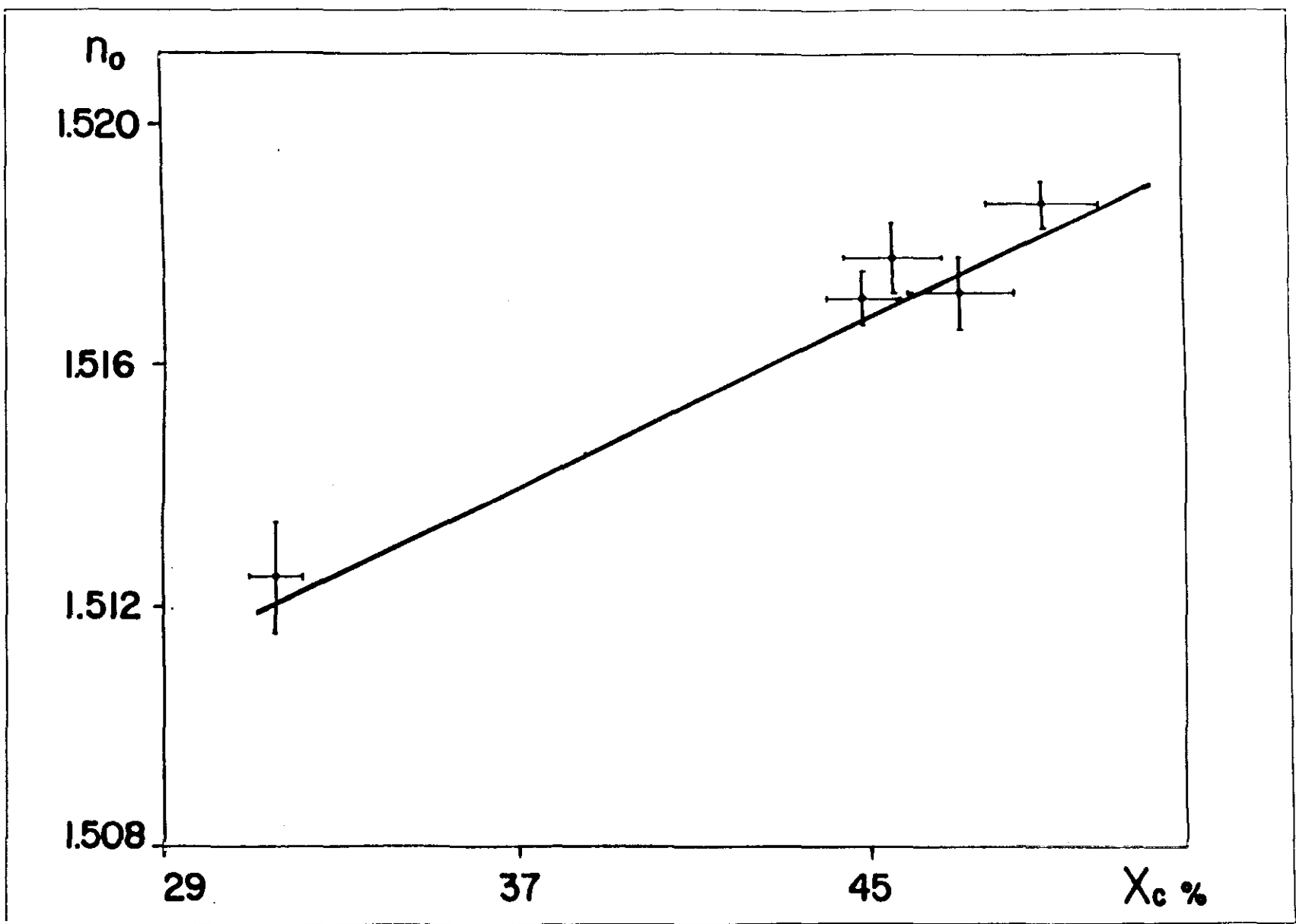
$$n_e = n_o \cdot \sqrt{\frac{(n'_e)^2 - 1}{(n_o)^2 - 1}} \quad (3A.1)$$

en la cual sustituimos los valores de  $n'_e$  dados en la Tabla 2A.2, con lo cual obtenemos ya los definitivos, que se recogen en la tabla 2A.3 :

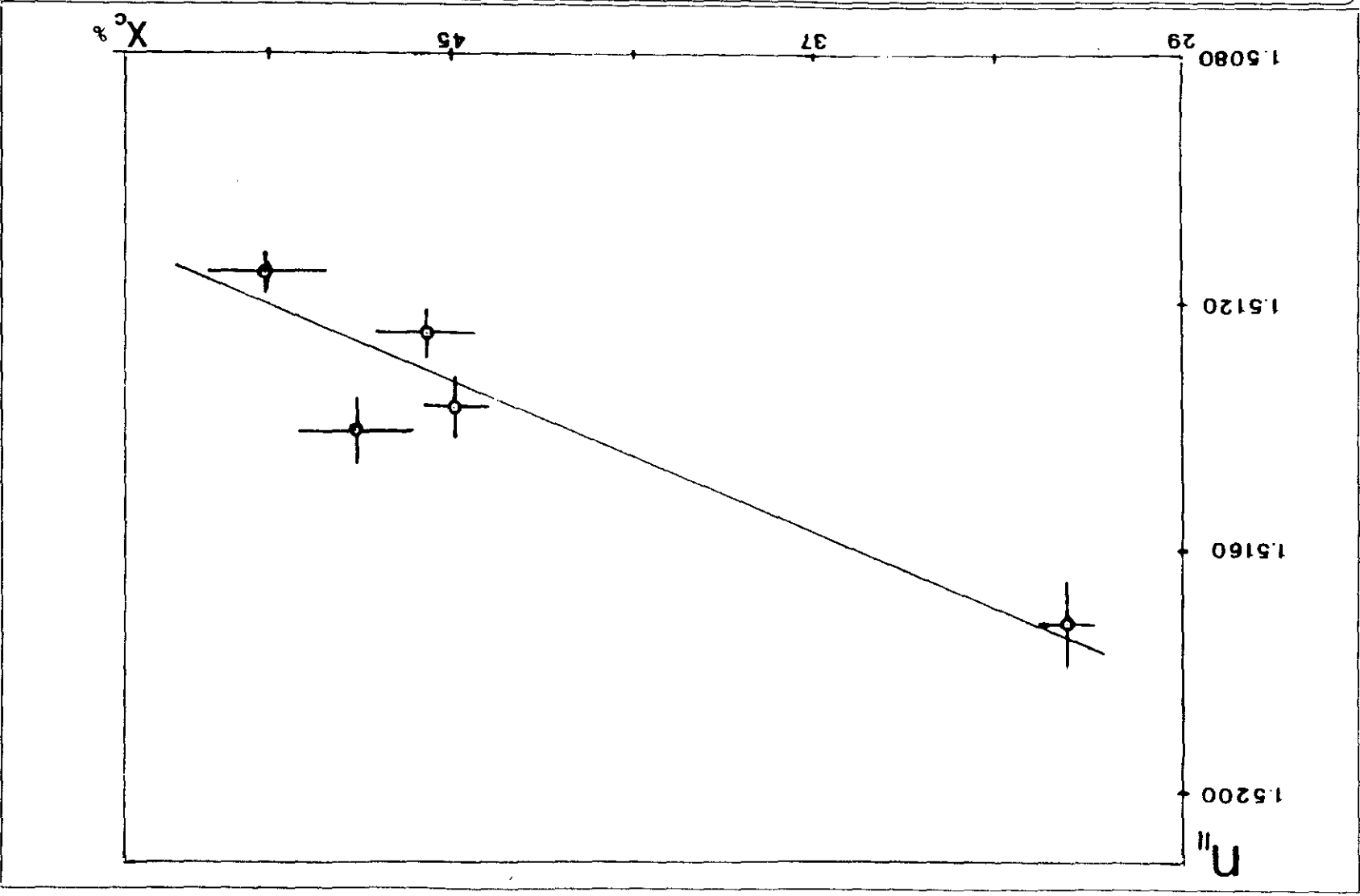
Muestra	$n_o$	$n_e$	$X_c$
A	$1.5125 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$1.5209 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$31.5 \pm 0.6$
B	$1.5171 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5112 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$44.9 \pm 0.9$
C	$1.5178 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5084 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$45.6 \pm 1.1$
D	$1.5172 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5107 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$47.1 \pm 1.2$
E	$1.5187 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5060 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$49.1 \pm 1.3$

**TABLA 2A.3** Valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario para el caso de eje óptico *paralelo* y el grado de cristalinidad.

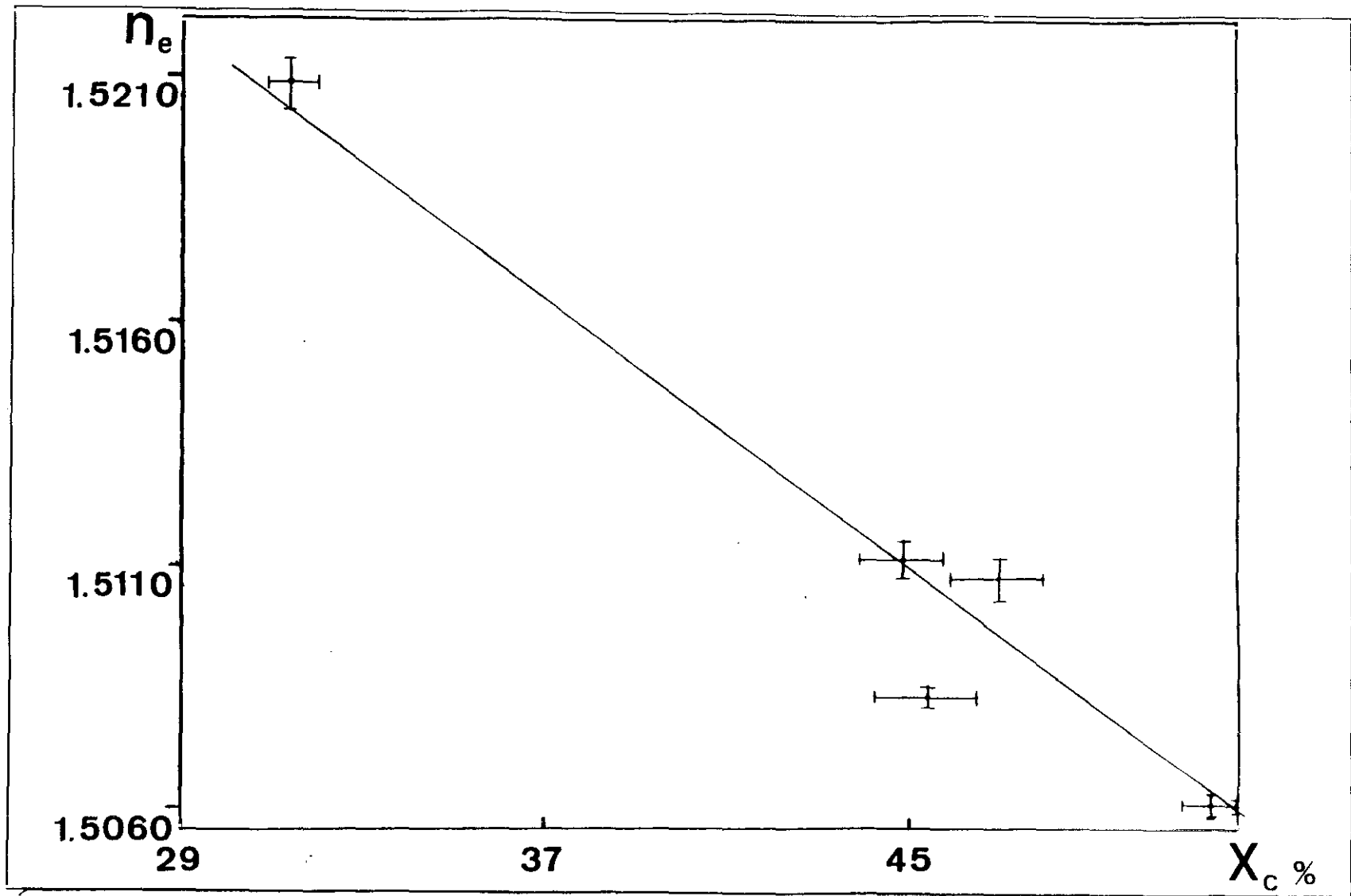
Con estos nuevos y definitivos datos, podemos representarlos gráficamente y efectuar un nuevo ajuste por mínimos cuadrados, en función del *grado de cristalinidad*  $x_c$ , resultando la Fig. 3A.3, en la que se muestra una nueva recta :  $f_{1e} = m_{1e} x_i + c_{1e}$  pero con unos coeficientes dados por :  $m_{1e} = -8.18 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_{1e} = 1.547$  y un coeficiente de correlación  $r_{1e} = 0.9721$ , en los que el coeficiente de correlación ha aumentado respecto al obtenido anteriormente.



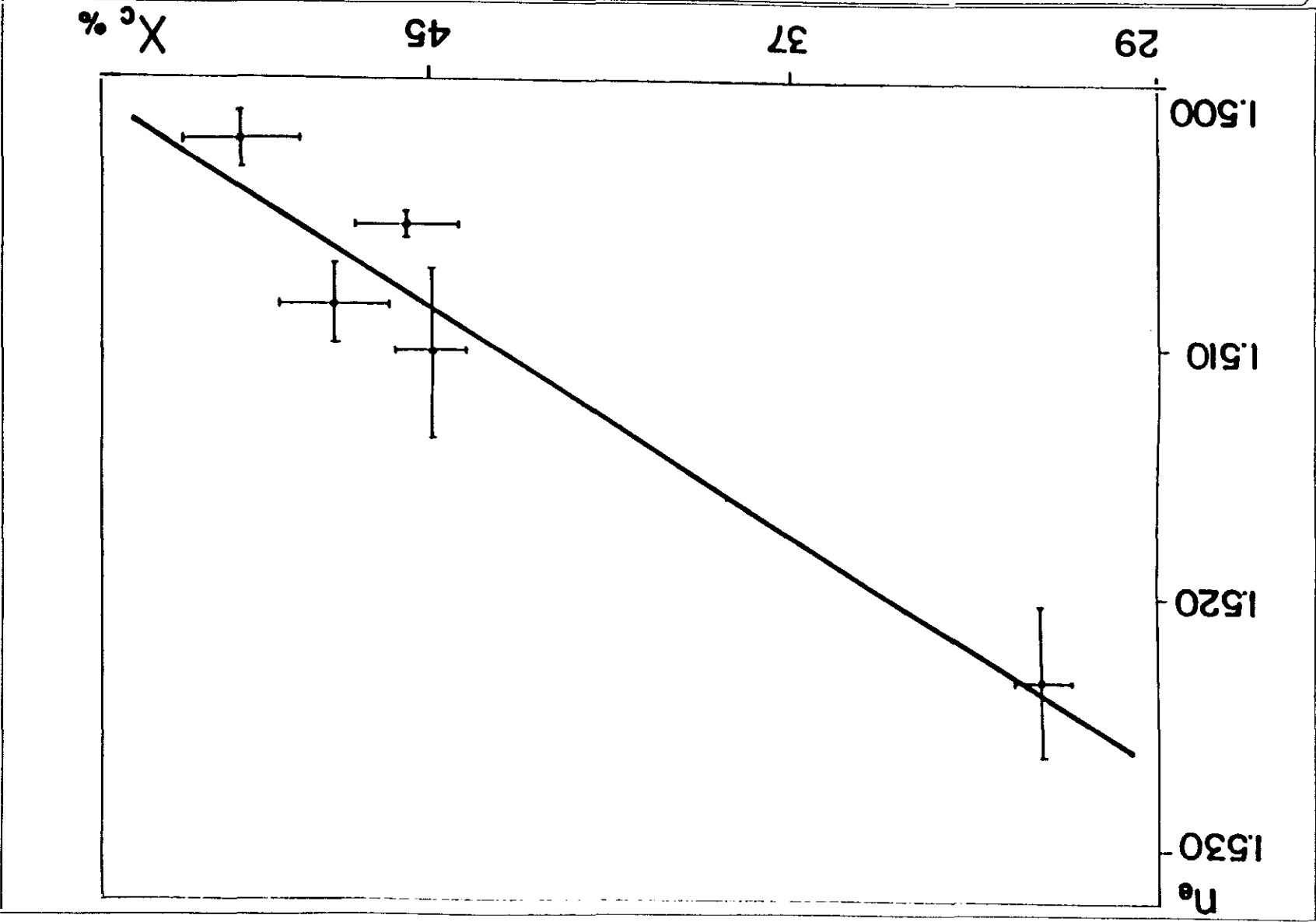
**FIG. 3A.1** Representación gráfica de los valores de  $n_o \equiv n_{\perp}$  y su recta de regresión  $f_i$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , para las cinco muestras de polietileno, obtenidos mediante el refractómetro de Abbe.



**FIG. 3A.2** Representación gráfica de los valores de  $n_{||} \equiv n'$  y su recta de regresión  $g_1$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$  para las cinco muestras de polietileno, obtenidos mediante el refractómetro de Abbe.



**FIG.3A.3** Representación gráfica de los verdaderos valores de  $n_e$  y su recta de regresión  $f_{le}$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , en el caso de eje óptico *paralelo* a la superficie.



**FIG. 3A.4** Representación gráfica de los verdaderos valores de  $n_e$  y su recta de regresión  $f_{ze}$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , en el caso de eje óptico *perpendicular* a la superficie.

b) Eje óptico *perpendicular* a la superficie de la muestra.

Aplicando, de una forma análoga, la expresión (3B.164) que deduciremos en la parte 3B a nuestro caso particular, obtenemos :

$$n_e = \frac{n_o}{\sqrt{(n_o)^2 + 1 - (n'_e)^2}} \quad (3A.2)$$

en la que si sustituimos los valores comunes dados en la Tabla 3A.1, obtenemos los corregidos que presentamos en la Tabla 3A.4 .

Con estos nuevos datos, podemos efectuar otro ajuste similar por mínimos cuadrados, siempre en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , con lo que obtenemos nuevamente la Fig. 3A.4, con la recta  $f_{2e} = m_{2e} x_c + c_{2e}$ , cuyos *coeficientes característicos* toman los valores :  $m_{2e} = -0.0012$ ,  $c_{2e} = 1.561$ , con un *coeficiente de correlación*  $r_{2e} = 0.9756$ , también superior al obtenido antes de esta transformación.

Muestra	$n_o$	$n_e$	$x_c$
A	$1.5125 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$1.5235 \pm 4.8 \cdot 10^{-3}$	$31.5 \pm 0.6$
B	$1.5171 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5095 \pm 2.6 \cdot 10^{-3}$	$44.9 \pm 0.9$
C	$1.5178 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5058 \pm 2.8 \cdot 10^{-3}$	$45.6 \pm 1.1$
D	$1.5172 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$1.5089 \pm 3.1 \cdot 10^{-3}$	$47.1 \pm 1.2$
E	$1.5187 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$1.5024 \pm 1.9 \cdot 10^{-3}$	$49.1 \pm 1.3$

**TABLA 3A.4** Valores del índice de refracción ordinario y extraordinario para el caso de eje óptico *perpendicular* a la superficie y el grado de cristalinidad.

## Birrefringencia.

De todos los valores obtenidos, tanto en el primer caso a) con el eje óptico *paralelo* a la superficie, como en el segundo b) con el eje *perpendicular* a ella, es muy fácil obtener los valores de la birrefringencia sin mas que aplicar la expresión de la definición adoptada :

$$\text{Birref} = n_e - n_o$$

Veámos, los valores adoptados en ambos casos y que nos permitan establecer una comparación con los obtenidos posteriormente.

a) Eje *paralelo* a la superficie.

En este caso, los valores que se obtienen facilmente de la Tabla 3A.3, vienen expuestos en la Tabla 3A.5

$X_c$	$(n_e - n_o)_{  }$
$31.5 \pm 0.6$	$(8.4 \pm 1.5) 10^{-3}$
$44.9 \pm 0.9$	$(-5.9 \pm 1.0) 10^{-3}$
$45.6 \pm 1.1$	$(-9.4 \pm 0.8) 10^{-3}$
$47.1 \pm 1.2$	$(-6.5 \pm 1.0) 10^{-3}$
$49.1 \pm 1.3$	$(-12.7 \pm 0.7) 10^{-3}$

**TABLA 3A.5** Valores de la birrefringencia con el eje *paralelo*. y el grado de cristalinidad.

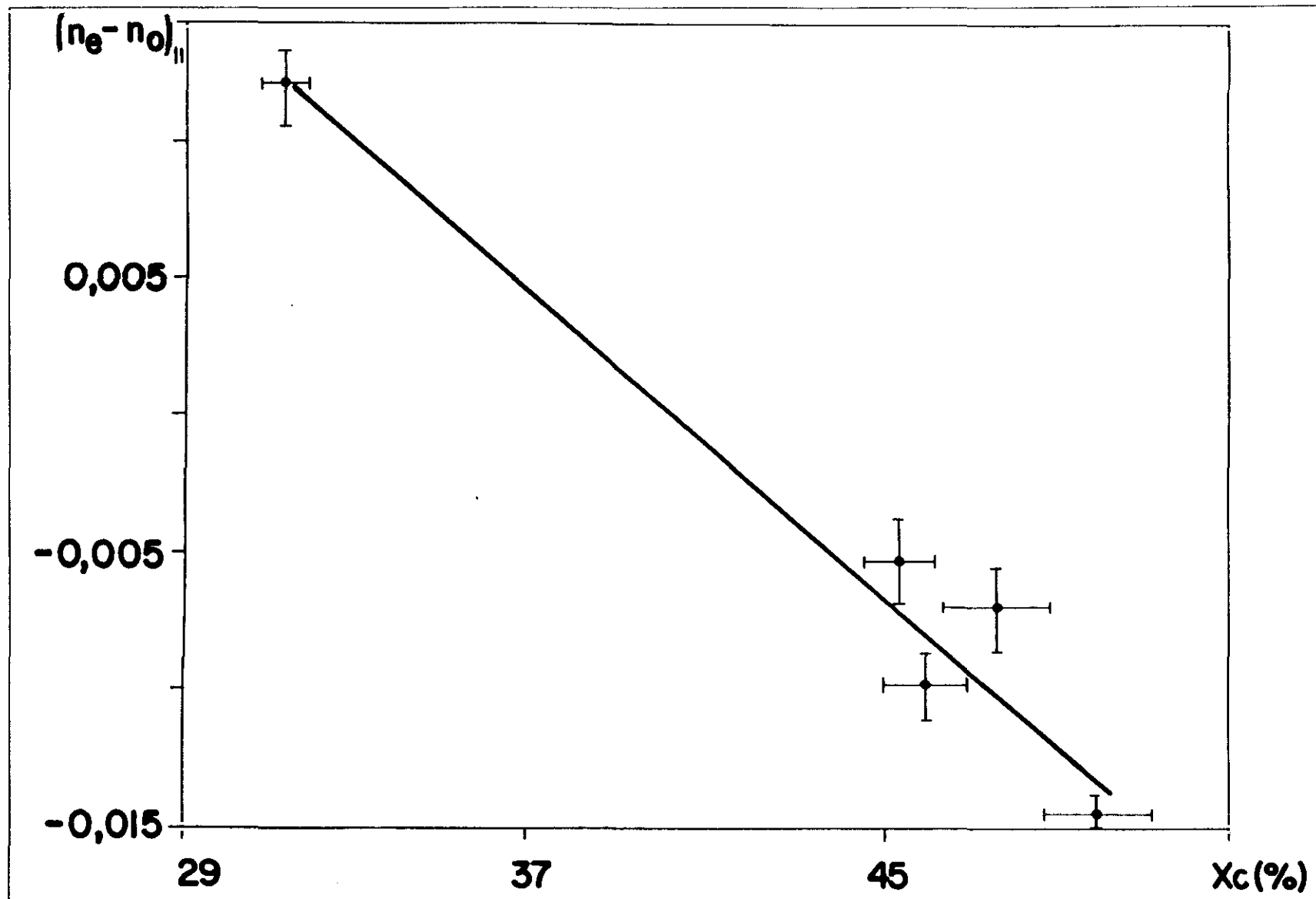
Que representados gráficamente y, ajustados por el método de los mínimos cuadrados, en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , resulta la Fig. 3A.5, con la recta :  $h_i = m_{b_l} x_i + c_{b_l}$ , cuyos *coeficientes característicos* son :  $m_{b_l} = -0.0018$ ,  $c_{b_l} = 0.046$  y un *coeficiente de correlación*  $r_{b_l} = 0.9782$ .

b) Con el eje *perpendicular* a la superficie.

Los valores que se obtienen, sin mas que restar los dados en la Tabla 3A.4, vienen presentados en la Tabla 3A.6

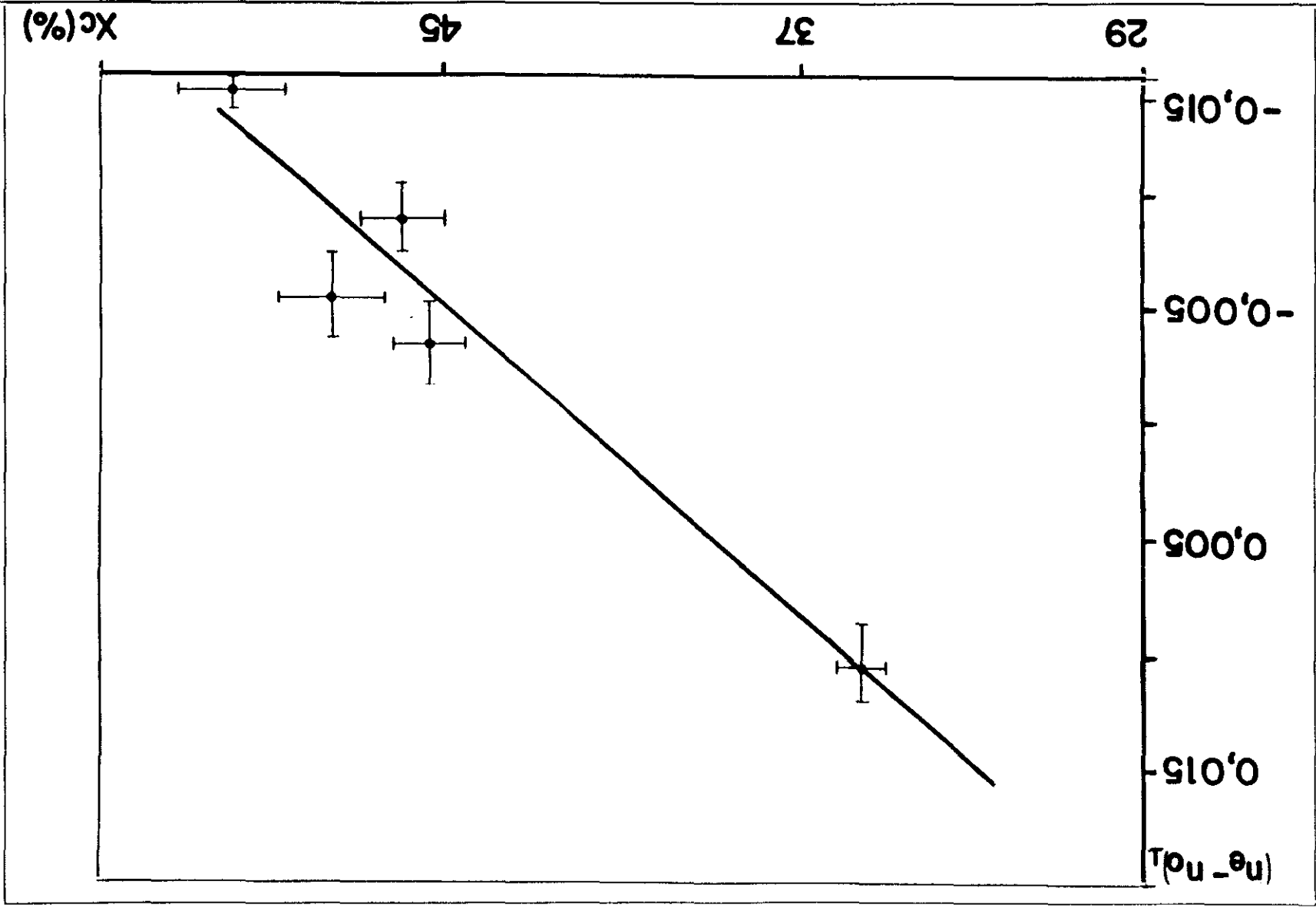
$X_c$	$(n_e - n_o)_{\perp}$
$31.5 \pm 0.6$	$(11.0 \pm 5.7) 10^{-3}$
$44.9 \pm 0.9$	$(-7.6 \pm 3.0) 10^{-3}$
$45.6 \pm 1.1$	$(-12.0 \pm 3.4) 10^{-3}$
$47.1 \pm 1.2$	$(-8.3 \pm 3.7) 10^{-3}$
$49.1 \pm 1.3$	$(-16.3 \pm 2.3) 10^{-3}$

**TABLA 3A.6** Valores de la birrefringencia con el eje *perpendicular* y el grado de cristalinidad.



**FIG. 3A.5** Valores de la birrefringencia *paralela* y de su recta de regresión  $h_i$ , en función del grado de cristalinidad  $x_c$ .

**FIG.3A.6** Valores de la birrefringencia *perpendicular* y de su recta de regresión  $g_j$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ .

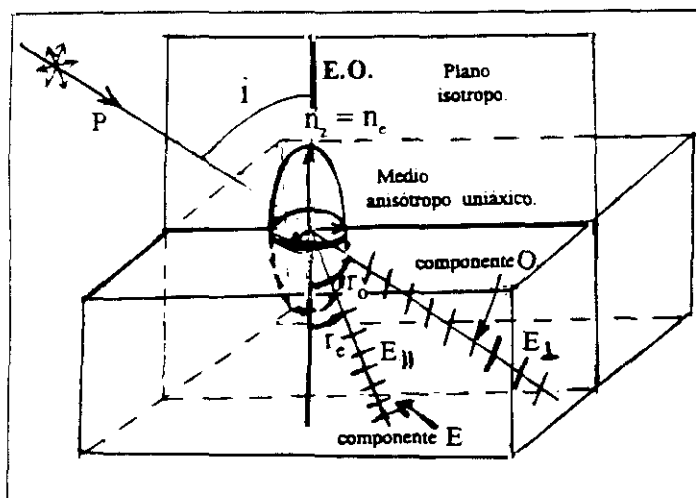


Estos datos, tratados de igual forma que en el caso anterior, resulta la Fig. 3A.6 con la recta  $g_j = m_{b2} x_j + c_{b2}$ , cuyos *coeficientes característicos* son :  $m_{b2} = -0.0015$ ,  $c_{b2} = 0.060$  y un *coeficiente de correlación*  $r_{b2} = 0.9790$ . Todo lo anterior ha sido publicado por nosotros en [3.36].

Como resumen podemos destacar que, tanto en el caso de los índices de refracción, como de las birrefringencias, los valores de las correlaciones están bastante próximas a la unidad, por lo que presumimos la bondad de estos ajustes.

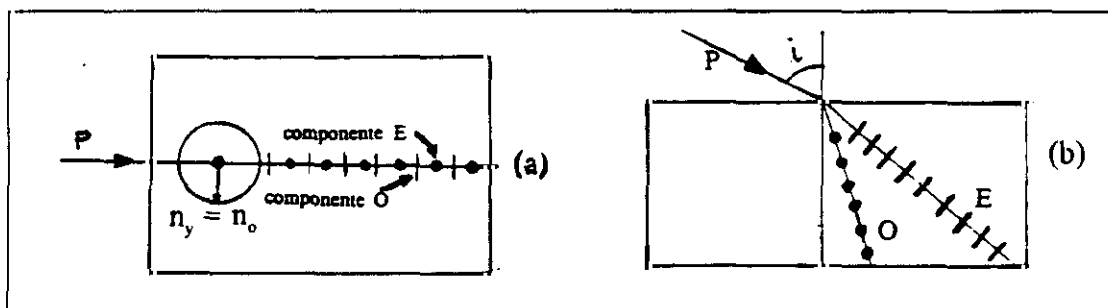
### 3A.1.3 Fundamento básico de la técnica de refractometría para muestras ópticamente anisótropas.

La Fig. 3A.7 muestra un rayo de luz no polarizada P, que incide con un ángulo  $i$  sobre una porción de un material anisótropo uniaxial. Vamos a suponer que el *eje óptico* está orientado perpendicularmente a la superficie plana del medio, donde se puede observar una perspectiva del elipsoide de ejes uniaxial. Las tres dimensiones del elipsoide están resaltadas por la circunferencia dibujada sobre la citada cara alrededor del eje de simetría (o eje óptico).



**FIG. 3A.7** Esquema que muestra la división de un haz de luz al incidir sobre un material birrefringente y uniaxial.

El rayo único P que entra desde una fase isotrópica (aire), se refracta en dos rayos : uno *ordinario* O y otro *extraordinario* E, en el interior de la fase anisótropa, como también puede verse en la Fig. 3A.8 una vista superior del material (a) y otra lateral (b).

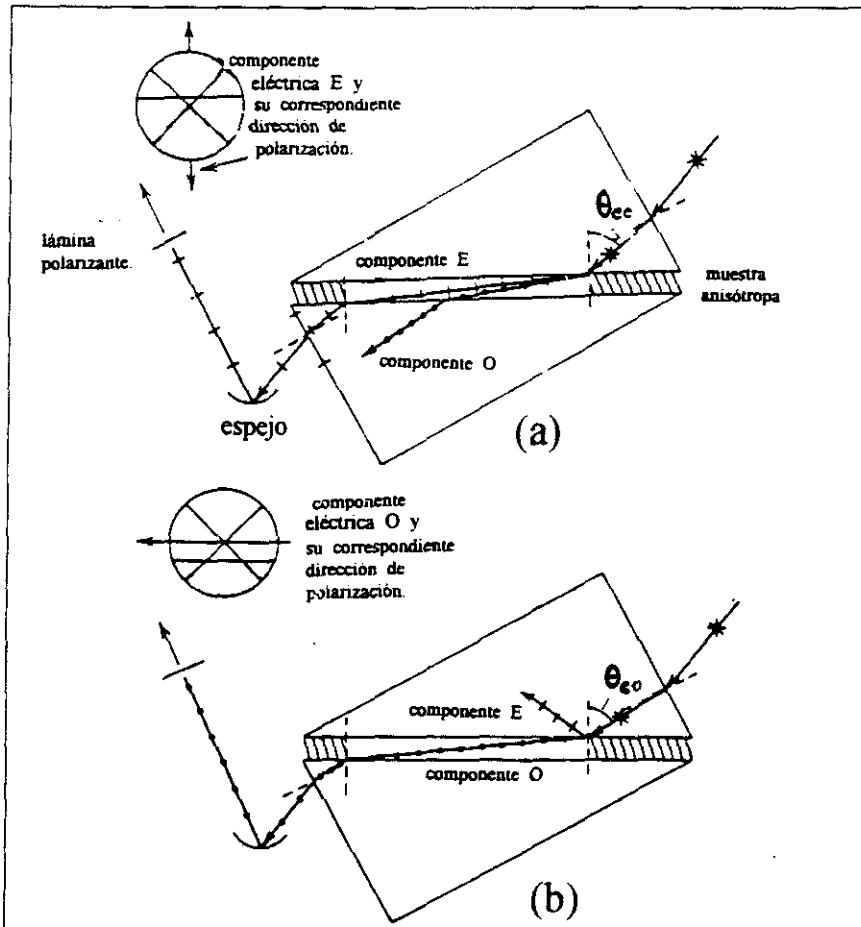


**FIG. 3A.8** Vistas de la marcha de las dos componentes O y E en el interior de un material anisótropo : (a) superior, (b) lateral.

También, en la Fig. 3A.7, aun cuando el rayo P de entrada no está polarizado, ambos rayos O y E si lo están linealmente y en direcciones perpendiculares. Las líneas sesgadas dibujadas sobre el rayo E representan al vector campo eléctrico de ese rayo que vibran *paralelamente* al eje óptico (en el mismo plano), mientras que las otras líneas sesgadas, correspondientes al rayo O, muestran que su vector eléctrico vibra perpendicularmente al eje óptico, o lo que es lo mismo, paralelamente a la superficie.

Si deseamos comprobar mejor la ortogonalidad, podemos observar la Fig. 3A.8 en donde aparecen una sección superior (a) y otra lateral (b).

También sabemos que el rayo O se refracta a través del medio como si este fuera totalmente isótropo, es decir, que su ángulo  $r_o$  viene dado por la ley de Snell. Por otro lado, el rayo E *no* verifica la ley de Snell, sino que para formar  $r_e$  el rayo toma otra trayectoria, que sí es perpendicular al frente de onda y, por tanto, los valores que proporciona el refractómetro los llamaremos  $n'_e$ . Una vez obtenidos, tendremos que aplicarles una expresión auxiliar, ya descrita antes, en la cual consideraremos  $i = \pi/2$  (aquí, en este caso, el eje óptico es perpendicular a la superficie), pues estamos en el caso de la medida según el ángulo crítico. Por tanto, con esta disposición:  $n_e = n_z$  y  $n_o = n_x = n_y$ .



**FIG.3A.9** Vista lateral de la marcha, entre los prismas dispersor y de medida de un refractómetro (a) del rayo extraordinario y (b) del rayo ordinario.

Un comportamiento muy similar tiene cuando el eje óptico es *paralelo* a la superficie, aunque la dirección de la elipse principal no se mantenga, lo expuesto anteriormente se conserva para los dos ángulos, con distinto valor  $r_e$ , así como la expresión para pasar de los valores obtenidos con el refractómetro  $n'_e$ , a los corregidos  $n_e$ , sea distinta también pues depende de la posición del eje óptico.

Veámos ahora su *comportamiento* de las muestras al ser colocadas entre los dos prismas básicos de un refractómetro de Abbe.

La Fig. 3A.9 muestra cómo en el plano meridiano de índice  $n_z = n_e$ , y en el plano superficial, en una dirección perpendicular, de índice  $n_y = n_o$ , son medidos separadamente usando los vectores eléctricos ortogonales de los rayos E y O, respectivamente. Hemos de hacer constar que estamos efectuando las medidas sobre una dirección cualquiera de la muestra.

Los dos rayos después de pasar por el dispositivo telescópico, son separados por una lámina de polarización colocada en el ocular que llevan algunos refractómetros. Como sabemos éstos dispositivos sólo dejan pasar luz plano polarizada en una dirección "privilegiada", ya que sólo aquellos rayos de luz que posean su vector eléctrico vibrando en este plano privilegiado, pasarán a través de él. Así en la Fig. 3A.9 (a) la privilegiada dirección (dirección de transmisión) del polarizador es orientada *verticalmente*, tal que, solamente el rayo E, con su vector eléctrico vibrando perpendicularmente a la superficie de la muestra, puede pasar a su través, y la dirección, contenida en el plano vertical, de índice  $n_z = n_e$  será determinado por el refractómetro.

Análogamente, con la dirección de transmisión colocada *horizontalmente* Fig. 3A.9 (b), sólo el rayo O, con su vector eléctrico vibrando en un plano paralelo a la superficie de la muestra, pasa a través de ella. Entonces, sólo la dirección horizontal y normal a la anterior, perpendicular al eje óptico de valor  $n_y = n_o$  será determinado por el refractómetro.

De una forma similar operaríamos si el eje óptico formara un ángulo  $\phi$ , sobre la superficie de la muestra, con la dirección de medida, pues nos bastaría girarla éste ángulo sobre la dirección de medida, y tendríamos el valor de  $n_e = n_z$ , y, después girando otros  $90^\circ$ , otro valor de  $n_o = n_y$ , según el procedimiento descrito anteriormente. Si deseamos conocer el valor de  $n_o$ , aplicaríamos la expresión (3B.158) que será descrita posteriormente.

Para algunas muestras de pequeño espesor (10 y 100  $\mu$ ) aprox., extrusadas y posteriormente expandidas, da lugar en su interior por las razones que veremos, una anisotropía, con superficies indicatrices elipsoidales, con dos direcciones distintas para sus ejes ópticos (*biáxicos*), como en el caso que nos ocupa del polietileno. Entonces, el problema que abarca las tres dimensiones del espacio, pues  $n_x \neq n_y \neq n_z$ , puede ser reducido a dos, tratándose de calcular el tercer índice:  $n_x$  o  $n_z$ , según esté colocada la superficie indicatriz con respecto al plano de la superficie.

Los métodos no son abundantes, aunque, por consideraciones cristalográficas, mediante el empleo del *microscopio polarográfico*, efectuando medidas del ángulo que forman entre sí los dos ejes ópticos, u otros métodos interferenciales, podemos llegar a su determinación.

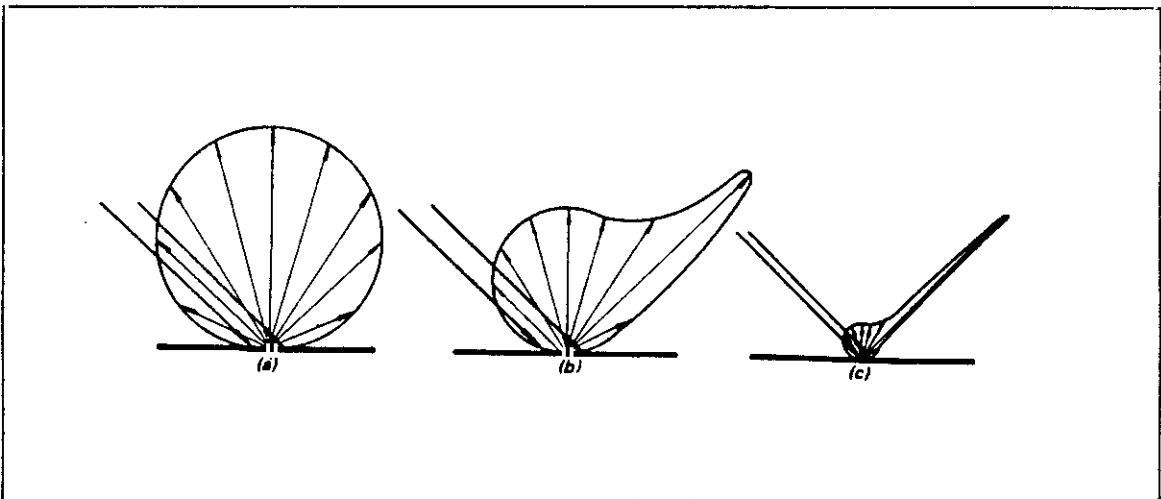
Mediante el refractómetro, efectuaremos las medidas de los otros dos índices, actuando de la forma explicada, sobre dos direcciones privilegiadas que son las dos "líneas neutras", respectivamente ortogonales, obteniendo los valores de  $n_o$  y  $n'_e$ , que ya con las expresiones enunciadas pueden calcularse los valores definitivos.

## 3A.2 Estudio de la reflectancia difusa.

### 3A.2.1 Introducción.

La utilización de laminados poliméricos de elevada transparencia ha encontrado un desarrollo progresivo debido a sus características derivadas de su estructura superficial (brillo y textura) [3.23] que les hace adecuados para uso protector, de soporte o de recubrimiento. Así, la propia industria óptica recurre a su empleo en la fabricación de polarizadores comerciales, divisores de haz, componente de lentes oftálmicas para evitar su rayado o proyección de sus fragmentos ante impactos, y en la industria de vidrios para la seguridad en la automoción con los parabrisas laminados y vidrios blindados, entre otras.

Los films o laminados poliméricos de polietileno producidos por extrusión y posterior expansión tubular por soplado han sido estudiados por reflectometría [3.24], buscando una cierta relación entre su rugosidad superficial y el grado de cristalinidad, ya que la citada superficie está soportada por otra más profunda que depende, en gran parte, del citado parámetro. Sin embargo, una valoración de la reflectancia especular, basada en las anteriores medidas, resultará de interés interpretativo, para poder discriminar las componentes de reflectancia difusa en este tipo de films, pues según sea su cuantía podremos clasificarles (a) como *difusor perfecto*, con componente especular nula, *altamente difusor* o "mate", con una componente especular bastante considerable o como *elemento poco difusor* o "brillante", con gran componente especular, como podemos observar en la Fig. 3A.10:

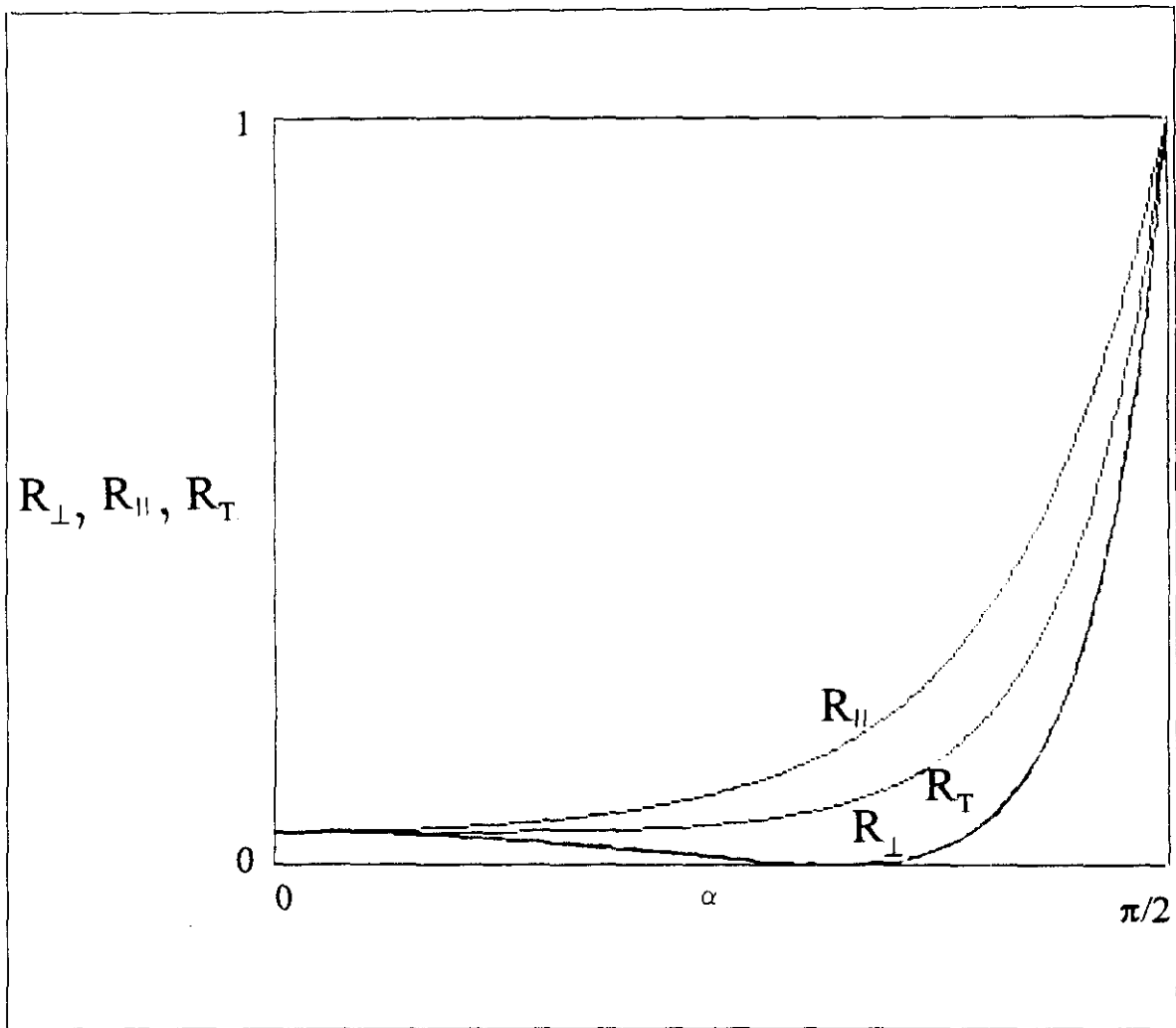


**FIG. 3A.10**(a) Reflexión teórica producida por un difusor perfecto. (b) Reflexión producida por un cuerpo altamente difusor o "mate". (c) Reflexión producida por un cuerpo poco difusor o "brillante".

### 3A2.2 Cálculo de reflectancias.

Para resolver los cálculos del citado parámetro vamos a considerar el material de las muestras bajo dos aspectos dependientes de su comportamiento reflectivo :

A) *Isótropo*, es decir se comportaría como isótropo, con un índice de refracción único que, en este caso, sería el valor medio de los obtenidos para la componentes perpendicular y paralela. Entónces, con este valor calculamos sus respectivos ángulos de refracción, y posteriormente aplicamos las conocidas *fórmulas de Fresnel* [3.25] obteniendo los valores correspondientes de las reflectancias perpendicular, paralela y su media aritmética como reflectancia total, que representadas gráficamente resulta la Fig. 3A.11 :



**FIG. 3A.11** En esta gráfica están representadas la reflectancia normal o perpendicular, la reflectancia paralela y la reflectancia total para una muestra genérica de las cinco que hemos manejado.

### B) Anisotropo.

En este caso, su comportamiento respecto del índice de refracción va a depender de la dirección o ángulo que consideremos respecto de una dirección que tomamos como referencia que coincide casi siempre con la dirección de extrusión. Este hecho da origen a la aparición de dos índices: *ordinario*  $n_o$  y otro *extraordinario*  $n_e$ , si lo consideramos *uniáxico*, lo que equivale a que presenta un sólo eje óptico o dirección absoluta de isotropía respecto de la luz. También aquí hemos de considerar dos subcasos:

1) Que el eje óptico sea *paralelo* a la superficie.

Considerando este supuesto, hemos de tomar para el caso de nuestro interés como valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario los contenidos en la Tabla 3A.3. Entonces las reflectancias especulares perpendicular y paralela pueden ser evaluadas mediante las conocidas fórmulas de Fresnel, igual que en el caso anterior. Para el caso de incidencia perpendicular a la lámina ( $\phi = 0$ ), emplearemos las expresiones simplificadas de las citadas fórmulas, según [3.25] :

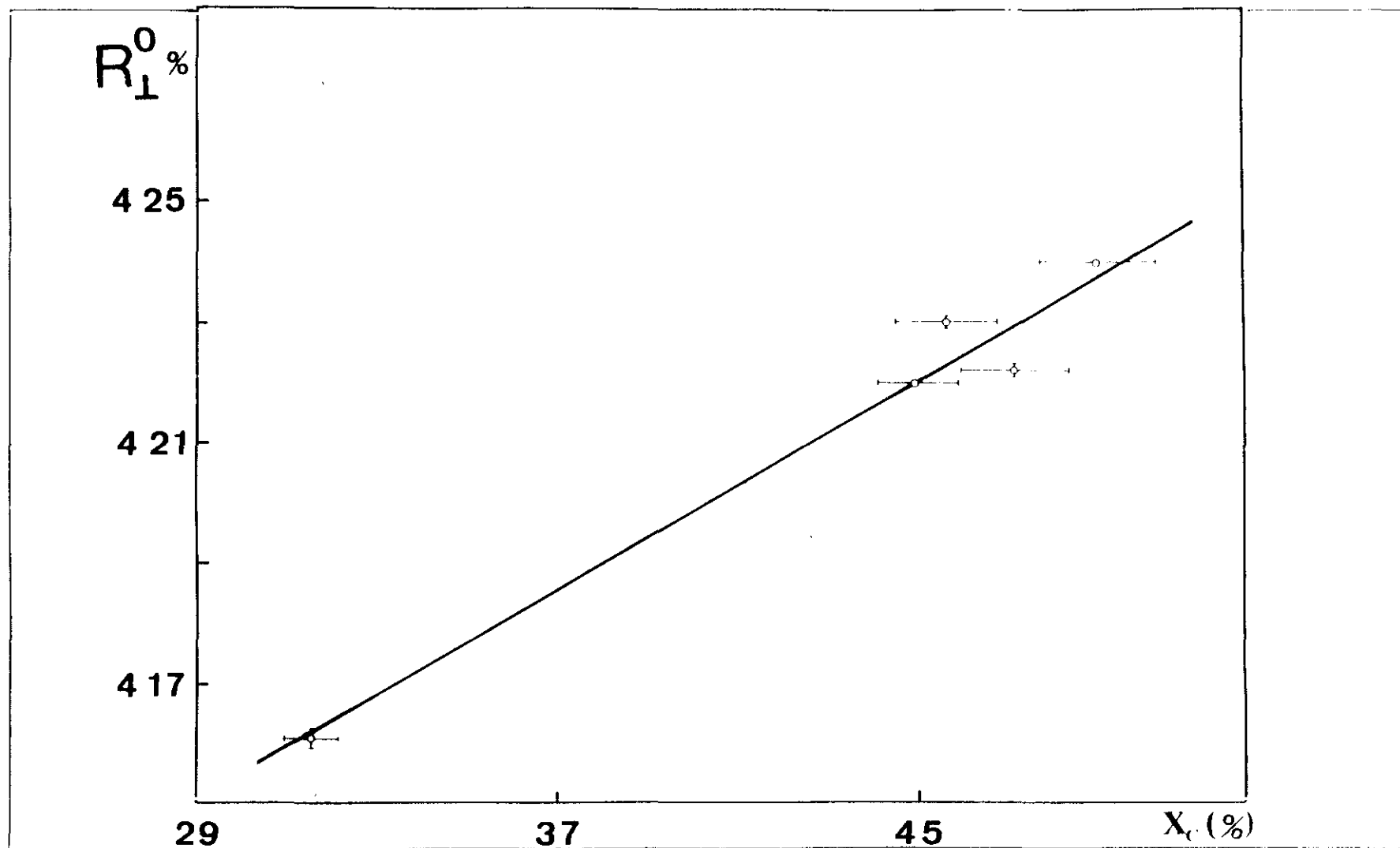
$$R_{\perp}^0(x_c) = \left[ \frac{n_o(x_c) - 1}{n_o(x_c) + 1} \right]^2, \quad (3A.3)$$

$$R_{\parallel}^0(x_c) = \left[ \frac{n_e(x_c) - 1}{n_e(x_c) + 1} \right]^2, \quad (3A.4)$$

cuyos valores pueden observarse en la Tabla 3A.7, junto con sus valores medios  $\bar{R}^0 = 1/2 (R_{\parallel}^0 + R_{\perp}^0)$ , que representados gráficamente en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , y que, ajustados por mínimos cuadrados resultan las *rectas*  $R_{\perp} = m_1 x_c + b_1$  y  $R_{\parallel} = m_2 x_c + b_2$ , cuyos *parámetros representativos* son  $m_1 = 4.45 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_1 = 0.040$  y un *coeficiente de correlación*  $r_1 = 0.9862$  y  $m_2 = -1.03 \cdot 10^{-4}$ ,  $b_2 = 0.046$  y por *coeficiente de correlación*  $r_2 = 0.9686$  como puede observarse en las Fig. 3A.12 y Fig. 3A.13.

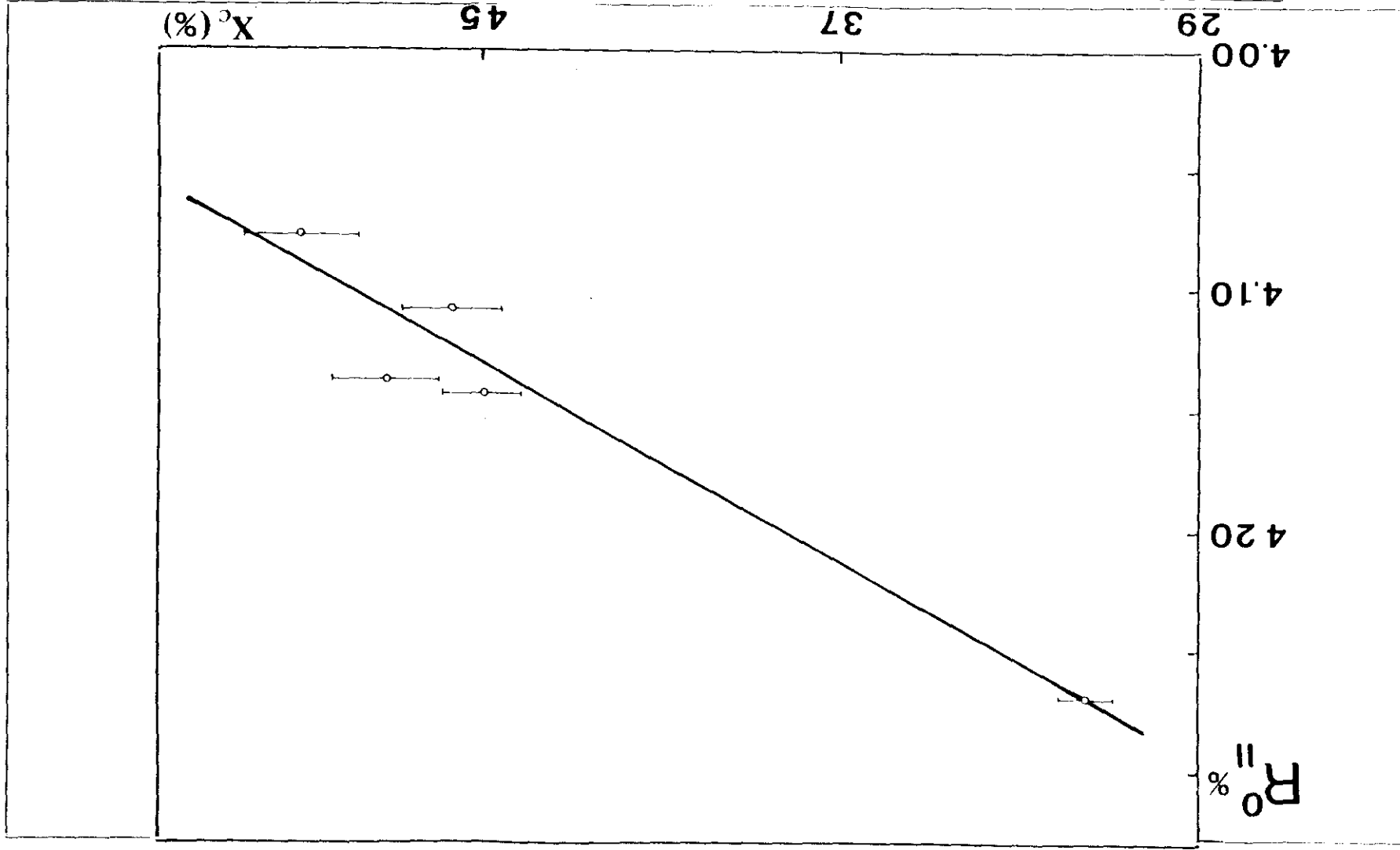
Muestra	$R_{\perp}^0$ (%)	$R_{\parallel}^0$ (%)	$\bar{R}^0$ (%)
A	4.16 ± 0.29	4.28 ± 0.13	4.22 ± 0.43
B	4.22 ± 0.14	4.14 ± 0.11	4.18 ± 0.24
C	4.23 ± 0.18	4.11 ± 0.07	4.17 ± 0.26
D	4.22 ± 0.19	4.14 ± 0.09	4.18 ± 0.28
E	4.24 ± 0.12	4.08 ± 0.04	4.16 ± 0.18

**TABLA 3A.7** Valores de la reflectancia perpendicular, paralela y media en incidencia normal ( $\phi = 0$ ) para las cinco muestras con diferentes grados de cristalinidad.



**FIG. 3A.12** Valores de la reflectancia especular *perpendicular* para incidencia normal ( $\phi = 0^\circ$ ) en función del grado de cristalinidad  $X_c$  y la recta de regresión  $R_1$ .

**FIG. 3A.13** Valores de la reflectancia especular *paralela* para incidencia normal ( $\phi = 0^\circ$ ) en función del grado de cristalinidad  $X_c$  y la recta de regresión  $R''$ .



Si en vez de estos índices hubieramos sustituido en las anteriores expresiones (3A.3) y (3A.4) las expresiones de las rectas de regresión  $f_j(x_c)$ , correspondiente a los valores de  $n_o$  y  $f_{1e}(x_c)$ , correspondiente a los valores de  $n_e$ , (en pág. 69) los coeficientes de correlación en estos ajustes alcanzan la unidad.

Pero si deseamos calcular los valores medios de la reflectancias paralela y perpendicular para otros ángulos de incidencia es necesario tener en cuenta las expresiones de Fresnel modificadas según [3.26], por suponerse que se trata de films *uniáxicos con el eje óptico paralelo a la superficie y contenido en el plano de incidencia*. Entónces, los valores de dichas reflectancias producidas por reflexiones multiples dentro de una lámina de caras planoparalelas vendrán dadas por las expresiones

$$R_{pp} = \frac{r_{01pp} + r_{12pp} \cdot \exp(-i2\beta_p)}{1 + r_{01pp}r_{12pp} \cdot \exp(-i2\beta_p)}, \quad (3A.5)$$

$$R_{ss} = \frac{r_{01ss} + r_{12ss} \cdot \exp(-i2\beta_s)}{1 + r_{01ss}r_{12ss} \cdot \exp(-i2\beta_s)}, \quad (3A.6)$$

donde  $r_{01pp/ss}$  y  $r_{12pp/ss}$  son los *coeficientes de reflexión paralelo o perpendicular*, entre el exterior - la primera cara y la segunda - el exterior, siendo  $\beta_p$  y  $\beta_s$  los desfases correspondientes paralelo y perpendicular. Dado que lo que nos interesa es obtener la reflectancia total, o lo que es equivalente a considerar *todos* los rayos reflejados externa e internamente, y salir aleatoriamente repartidos en todas direcciones como luz difusa, hemos atribuido un valor medio a la fases igual a la unidad, haciendo una integración media sobre ambos desfases. Si no tenemos en cuenta las aportaciones siguientes a la segunda reflexión, y calculamos los valores de las reflectancias medias totales para ángulos de incidencia de 20°, 60° y 85° (igual que antes, el valor medio lo obtenemos de la media aritmética de  $R_{pp}^x$  y  $R_{ss}^x$ ), con la intención de compararlos con los valores reflectométricos de la ref. [3.24], una vez transformados en reflectancias por la siguientes expresiones

$$R_{[1]}^{20} = 0.049R'_{20}, \quad (3A.7)$$

$$R_{[1]}^{60} = 0.10R'_{60}, \quad (3A.8)$$

$$R_{[1]}^{85} = 0.62R'_{85}, \quad (3A.9)$$

donde  $R'_{20/60/85}$  son los *valores reflectométricos* dados en la citada referencia. Entónces obtenemos los valores que se muestran en la Tabla 3A.8.

**TABLA 3A.8** Valores de las reflectancias medias totales, obtenidos mediante las formulas de Fresnel modificadas para medios anisotropos, para de incidencia de 20°, 60° y 85° comparadas con las provenientes de la ref. [3.24].

Muestra	$R_{20^\circ}$ (%)	$R_{20^\circ}^{[1]}$ (%)	$R_{60^\circ}$ (%)	$R_{60^\circ}^{[1]}$ (%)	$R_{85^\circ}$ (%)	$R_{85^\circ}^{[1]}$ (%)
A	16.60 ± 0.18	0.35 ± 0.04	26.24 ± 0.55	4.56 ± 0.20	61.36 ± 0.71	46.74 ± 1.11
B	16.45 ± 0.20	1.98 ± 0.13	26.46 ± 0.51	9.67 ± 0.24	61.50 ± 0.45	56.83 ± 1.73
C	16.39 ± 0.20	0.70 ± 0.02	26.47 ± 0.53	6.58 ± 0.06	61.53 ± 0.54	55.97 ± 1.11
D	16.44 ± 0.19	2.62 ± 0.09	26.44 ± 0.53	9.90 ± 0.06	61.51 ± 0.55	60.42 ± 0.43
E	16.35 ± 0.21	3.70 ± 0.09	26.51 ± 0.51	11.55 ± 0.13	61.56 ± .42	60.73 ± 0.49

EJE O. PARALELO

Ahora si representamos gráficamente los valores de  $\bar{R}^{60}$  en función de  $\bar{R}^{20}$ , así como  $\bar{R}^{85}$  en función de  $\bar{R}^{60}$  y las ajustamos por mínimos cuadrados, obtenemos dos rectas

$$\bar{R}_{\parallel}^{60} = q \cdot \bar{R}_{\parallel}^{20} + b, \quad (3A.10)$$

cuyos *coeficientes representativos* son  $q = -1.1310$  y  $b = 45.0168$ , con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}^{60}, \bar{R}^{20})_{\parallel} = 0.9871$ , y

$$\bar{R}_{\parallel}^{85} = p \cdot \bar{R}_{\parallel}^{60} + c. \quad (3A.11)$$

cuyos *coeficientes representativos* son  $p = 0.7410$  y  $c = 41.9155$ , con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}^{85}, \bar{R}^{60})_{\parallel} = 0.9999$ , como se muestra en las Fig. 3A.14 y Fig. 3A.15.

2) Que el eje óptico sea *perpendicular* a la superficie.

En este caso, para incidencia paralela al eje óptico, es decir, perpendicular a la superficie ( $\phi = 0^\circ$ ), las dos expresiones (3A.3) y (3A.4) se reducen a una única, por comportarse el material como si fuera *isótropo*, y por tanto,  $n_o = n_e$ . Por esta causa, los valores de la reflectancia son únicos y vienen representados por *la segunda columna* de la anterior Tabla 3A.7, que por ser obvia no la repetimos, así como su representación gráfica es la correspondiente a la Fig. 3A.13 sin más que cambiar en el eje de ordenadas  $R_{\perp}^0$  por  $R^0$ .

Para calcular las reflectancias medias para ángulos de  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $85^\circ$ , hacemos un tratamiento similar mediante las mismas expresiones (3A.5) y (3A.6) pero con los nuevos valores de  $n_o$  y  $n_e$  dados en la Tabla 3A.4, que emplearemos para calcular los respectivos coeficientes de reflexión que aparecen en las expresiones últimamente citadas. Con lo cual, resultan unos nuevos valores para estas reflectancias medias que vienen expuestos en la Tabla 3A.9. Si ahora representamos gráficamente los valores de  $\bar{R}^{60}$  en función de  $\bar{R}^{20}$  así como  $\bar{R}^{85}$  en función de  $\bar{R}^{60}$  y las ajustamos por mínimos cuadrados, obtenemos dos rectas

$$\bar{R}_{\perp}^{60} = m \bar{R}_{\perp}^{20} + d, \quad (3A.12)$$

cuyos *coeficientes representativos* son  $m = 0.3416$  y  $d = 20.7123$ , con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}^{60}, \bar{R}^{20})_{\perp} = 0.9985$ , y

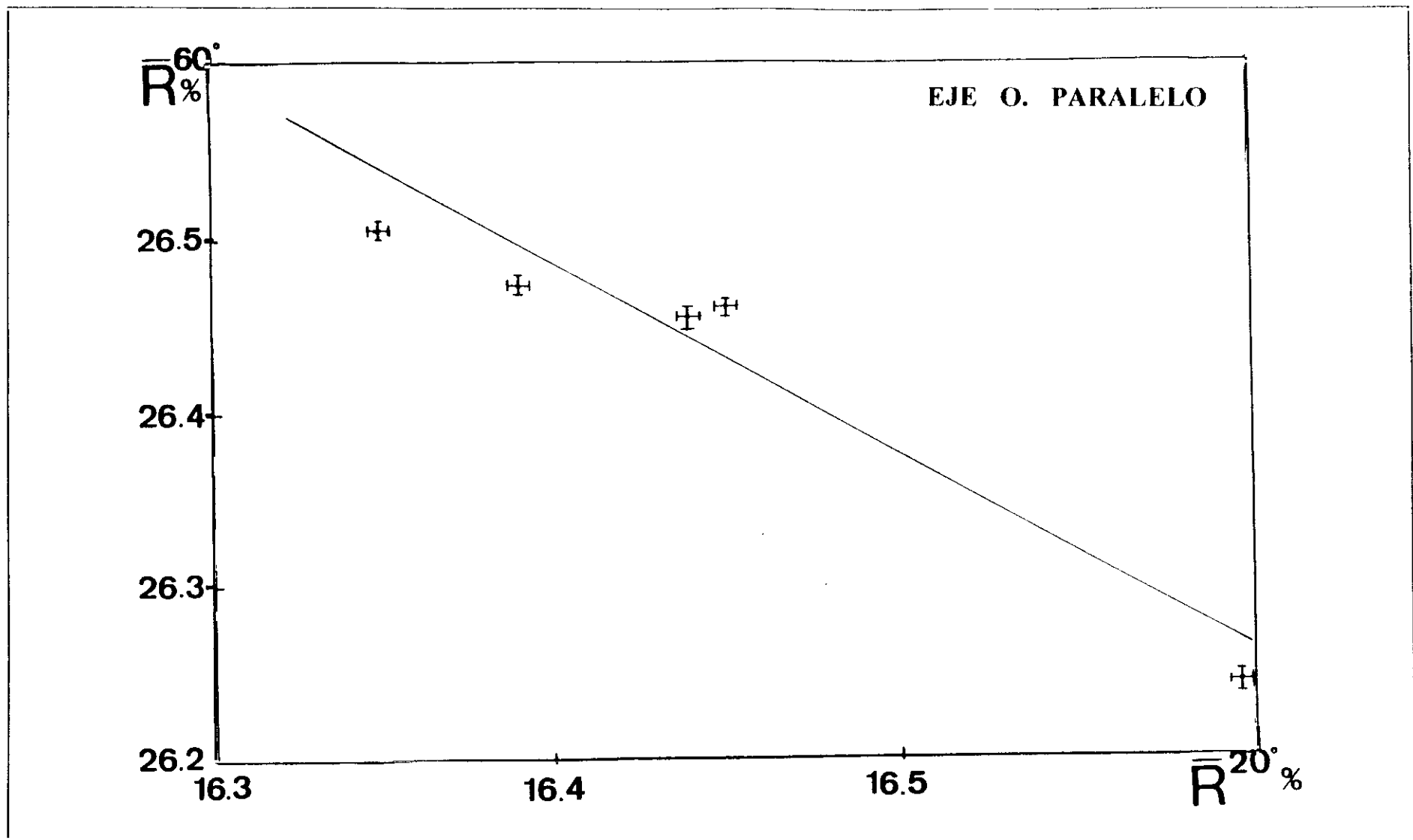
$$\bar{R}_{\perp}^{85} = n \bar{R}_{\perp}^{60} + e. \quad (3A.13)$$

cuyos *coeficientes representativos* son  $n = -1.4651$  y  $e = 100.0458$ , con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}^{85}, \bar{R}^{60})_{\perp} = 0.9930$ , como puede observarse en las Fig. 3A.16 y Fig. 3A.17.

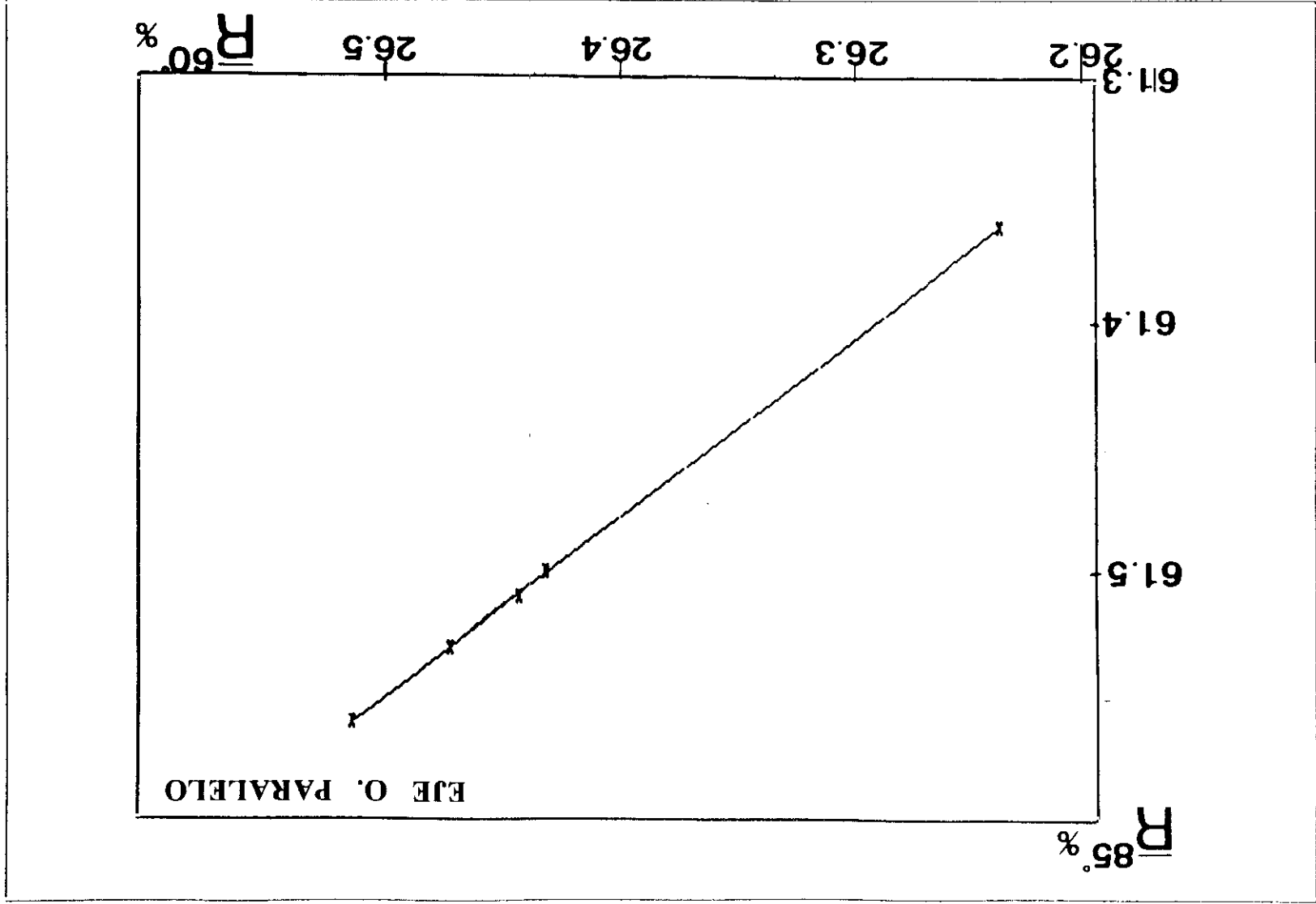
**TABLA 3A.9** Valores de las reflectancias medias totales, obtenidos mediante las formulas de Fresnel modificadas para medios anisotropos, para de incidencia de 20°, 60° y 85° comparadas con las provenientes de la ref. [3.24].

Muestra	$R_{20^\circ}$ (%)	$R_{20^\circ}^{[1]}$ (%)	$R_{60^\circ}$ (%)	$R_{60^\circ}^{[1]}$ (%)	$R_{85^\circ}$ (%)	$R_{85^\circ}^{[1]}$ (%)
A	16.36 ± 0.29	0.35 ± 0.04	26.30 ± 0.38	4.56 ± 0.20	61.51 ± 0.37	46.74 ± 1.11
B	16.61 ± 0.29	1.98 ± 0.13	26.39 ± 0.40	9.67 ± 0.24	61.39 ± 0.37	56.83 ± 1.73
C	16.66 ± 0.30	0.70 ± 0.02	26.40 ± 0.39	6.58 ± 0.06	61.36 ± 0.38	55.97 ± 1.11
D	16.62 ± 0.29	2.62 ± 0.09	26.39 ± 0.38	9.90 ± 0.06	61.39 ± 0.37	60.42 ± 0.43
E	16.71 ± 0.30	3.70 ± 0.09	26.42 ± 0.39	11.55 ± 0.13	61.33 ± 0.37	60.73 ± 0.49

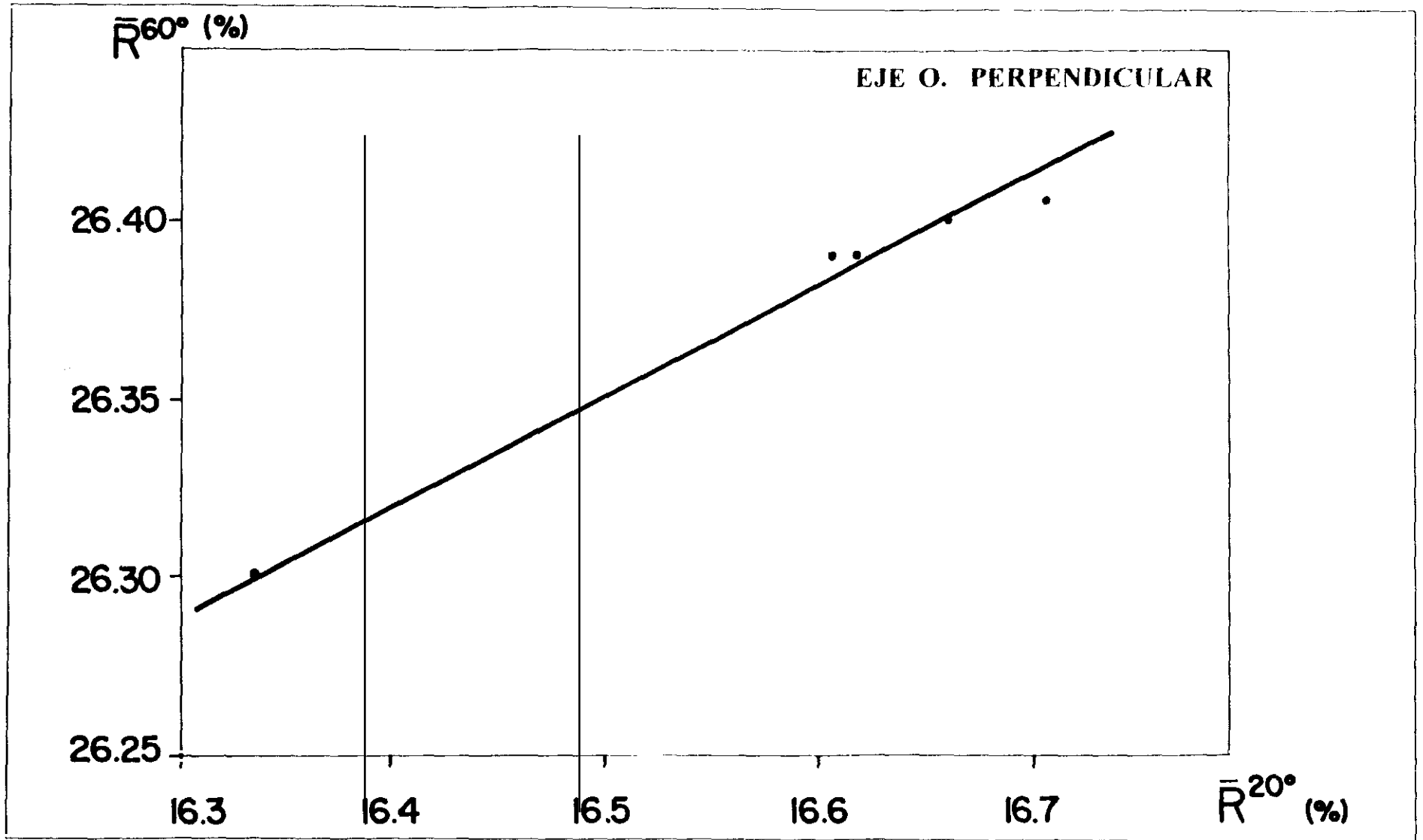
**EJE O. PERPENDICULAR**



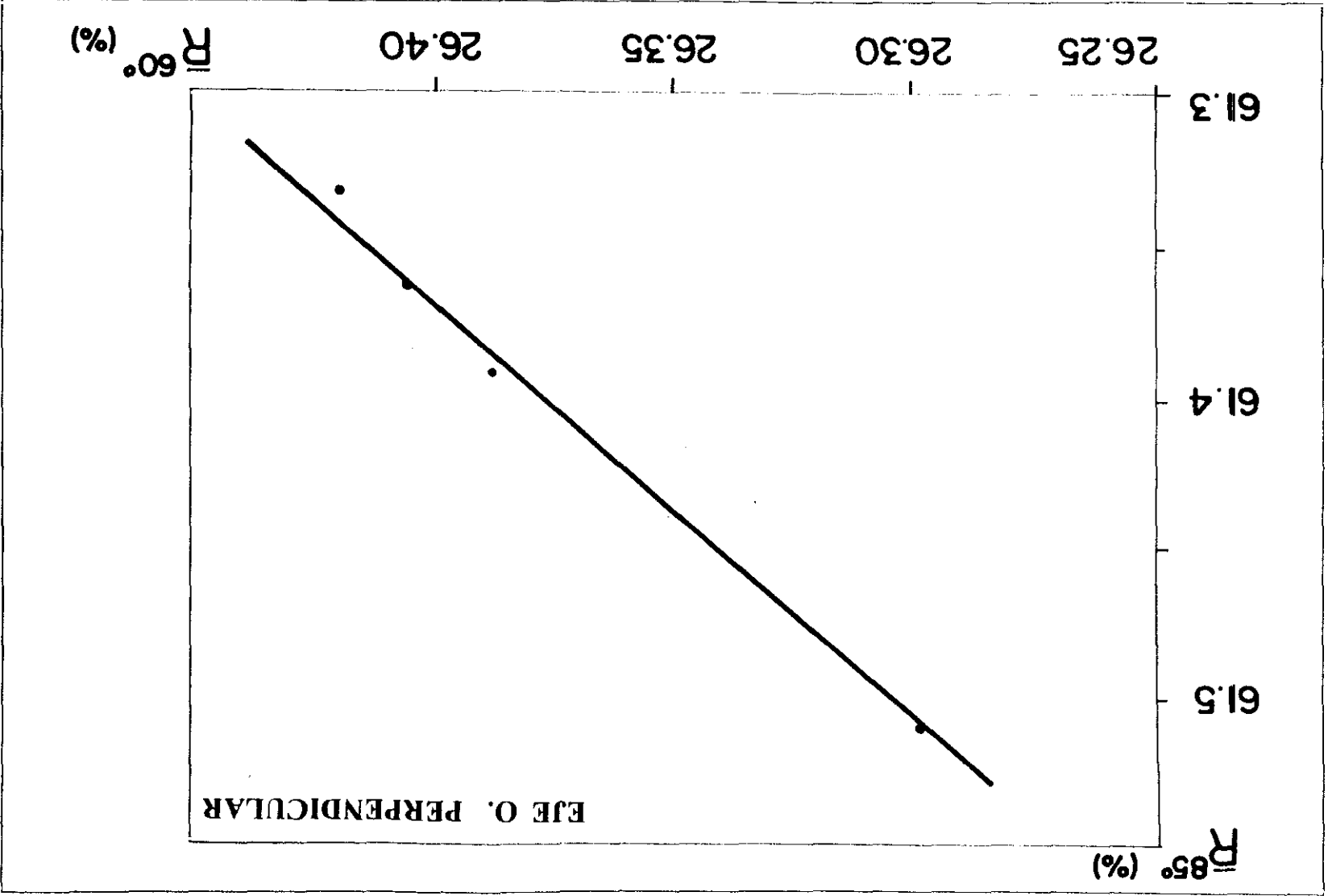
**FIG.3A.14** Valores de la reflectancia media total para un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de  $20^\circ$ , con su recta de regresión  $R_{||}^{60^\circ}$ .



**FIG.3A.15** Valores de la reflectancia media total para un ángulo de incidencia de 85° en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de 60°, con su recta de regresión  $R_{85}$ .



**FIG3A.16** Valores de la reflectancia media total para un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de  $20^\circ$ , con su recta de regresión  $R_1^{60^\circ}$ .



**FIG. 3A.17** Valores de la reflectancia media total para un ángulo de incidencia de  $85^\circ$  en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de  $60^\circ$ , con su recta de regresión  $R_{85^\circ}$ .

### 3A.2.3 Evaluación de la reflectancia media difusa.

1) *Eje óptico paralelo* a la superficie.

En orden a calcular los valores medios de la reflectancia difusa [3.27] para un ángulo de incidencia de  $20^\circ$ , nos basta con restar a los valores calculados para  $\bar{R}^{20}$  los correspondientes a la aplicación de la expresión (3A.7), dados en la segunda columna de la Tabla 3A.8, ya que este ángulo de incidencia tiene el valor mas bajo de reflectancia especular. Este resultado directo  $R_{dif}^{20}$  se presenta en la primera columna de la Tabla 3A.10.

Para calcular los valores de la reflectancia media difusa para un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  y su relación con los anteriormente obtenidos  $\bar{R}_{dif}^{20}$ , hemos de considerar los resultados obtenidos de la ref. [3.24], relacionados con las expresiones (3A.7) y (3A.8) para transformar éstos en reflectancias

$$R'_{60} = 6.3 + 23 \ln(R'_{20}) = 6.3 + 23 \ln(20.37R_{[1]}^{20}) \quad , \quad (3A.14)$$

donde  $R'_{60}$  y  $R'_{20}$  son *valores reflectométricos*. Ahora para obtener los valores definitivos de  $\bar{R}_{dif}^{60}$  hemos de restar de los valores obtenidos de la anterior expresión (3A.10) (en la tercera columna de la Tabla 3A.8), los resultados de la última expresión (3A.14), y que se muestran en la segunda columna de la Tabla 3A.10. Ajustandos por mínimos cuadrados, en función de  $R_{dif}^{20}$ , resulta

$$\bar{R}_{dif}^{60} = 0.380 \left[ \bar{R}_{dif}^{20} \right] - 9.180 \left[ \bar{R}_{dif}^{20} \right] + 70.342 \quad . \quad (3A.15)$$

Función que es de tipo *parabólico*, con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}_{dif}^{60}) = 0.9943$ , como puede observarse en la Fig. 3A.18.

De forma análoga, para conseguir un ajuste similar para  $R_{dif}^{85}$  en función de  $R_{dif}^{60}$  hemos de tener en cuenta los resultados de [3A.24], relacionados con las expresiones (3A.8) y (3A.9) para transformar éstos en reflectancias

$$R'_{85} = -4 + 24.7 \ln R'_{60} = -4 + 24.7 \ln(10R_{[1]}^{60}) \quad , \quad (3A.16)$$

donde  $R'_{85}$  y  $R'_{60}$  son *valores reflectométricos*. En este caso, una vez considerados los valores obtenidos de la expresión (3A.13) (en la quinta columna de la Tabla 3A.8) a los que hemos de restar los obtenidos mediante la expresión anterior (3A.16) y posteriormente

desarrollados en serie resulta

$$\bar{R}_{dif}^{85} = 0.741\bar{R}^{60} + \frac{30.580}{R_{[1]}^{60}} - \frac{7.645}{[\bar{R}_{[1]}^{60}]} - 13.745 \quad (3A.17)$$

la que proporciona los valores que aparecen en la última columna de la Tabla 3A.10. Tales valores pueden ser ajustados por mínimos cuadrados a una función *parabólica* cuya ecuación es

$$\bar{R}_{dif}^{85} = 0.068[\bar{R}_{dif}^{60}]^2 - 1.994[\bar{R}_{dif}^{60}] + 23.090. \quad (3A.18)$$

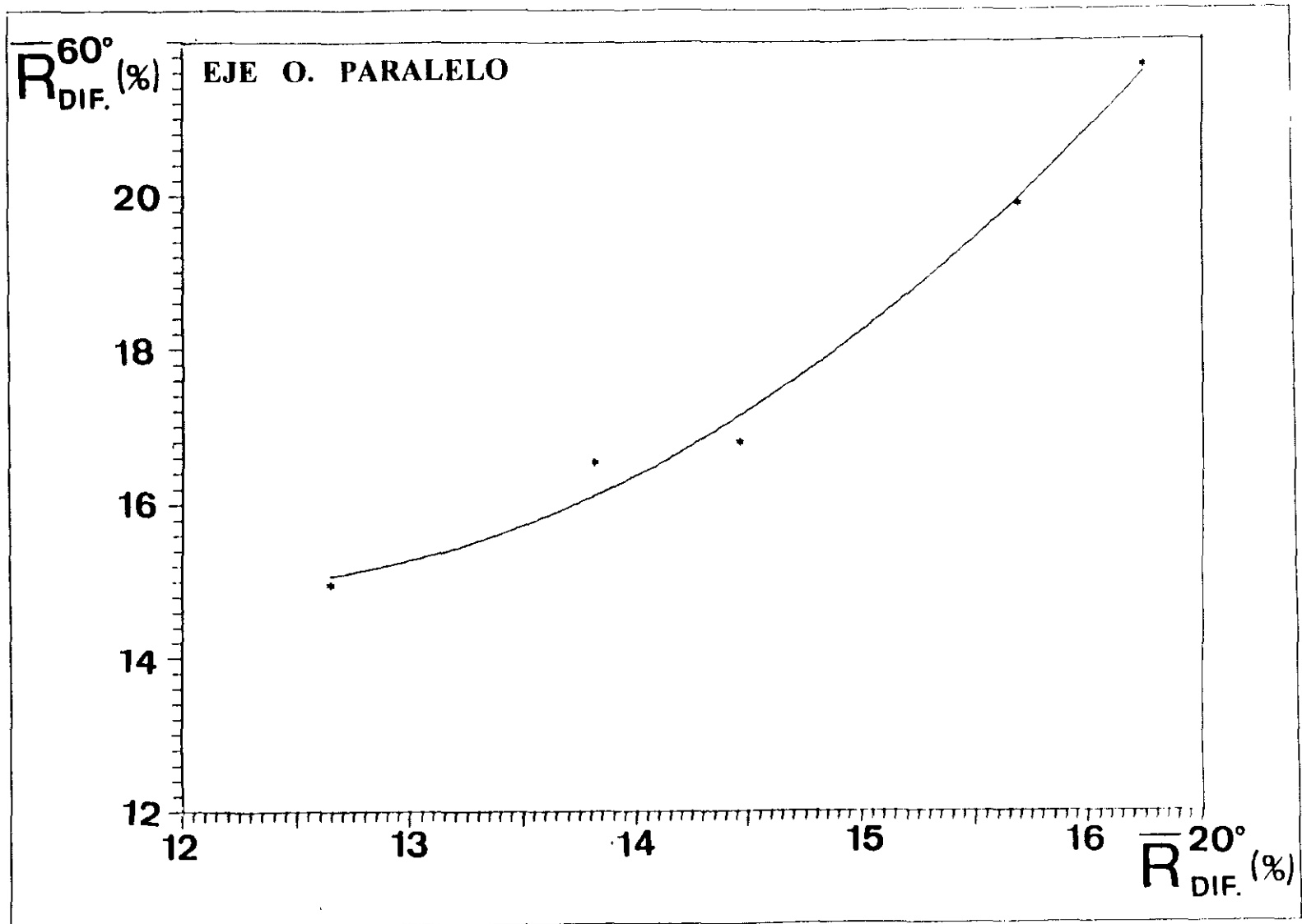
con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}_{dif}^{85}) = 0.9991$ , como puede observarse en la Fig. 3A.19.

Muestra	$\bar{R}_{dif}^{20^\circ}(\%)$	$\bar{R}_{dif}^{60^\circ}(\%)$	$\bar{R}_{dif}^{85^\circ}(\%)$
A	16.25 ± 0.22	21.68 ± 0.75	12.04 ± 0.67
B	14.47 ± 0.33	16.79 ± 0.75	8.94 ± 0.45
C	15.69 ± 0.22	19.89 ± 0.59	10.34 ± 0.43
D	13.82 ± 0.28	16.54 ± 0.59	8.86 ± 0.41
E	12.65 ± 0.30	14.96 ± 0.64	8.49 ± 0.40

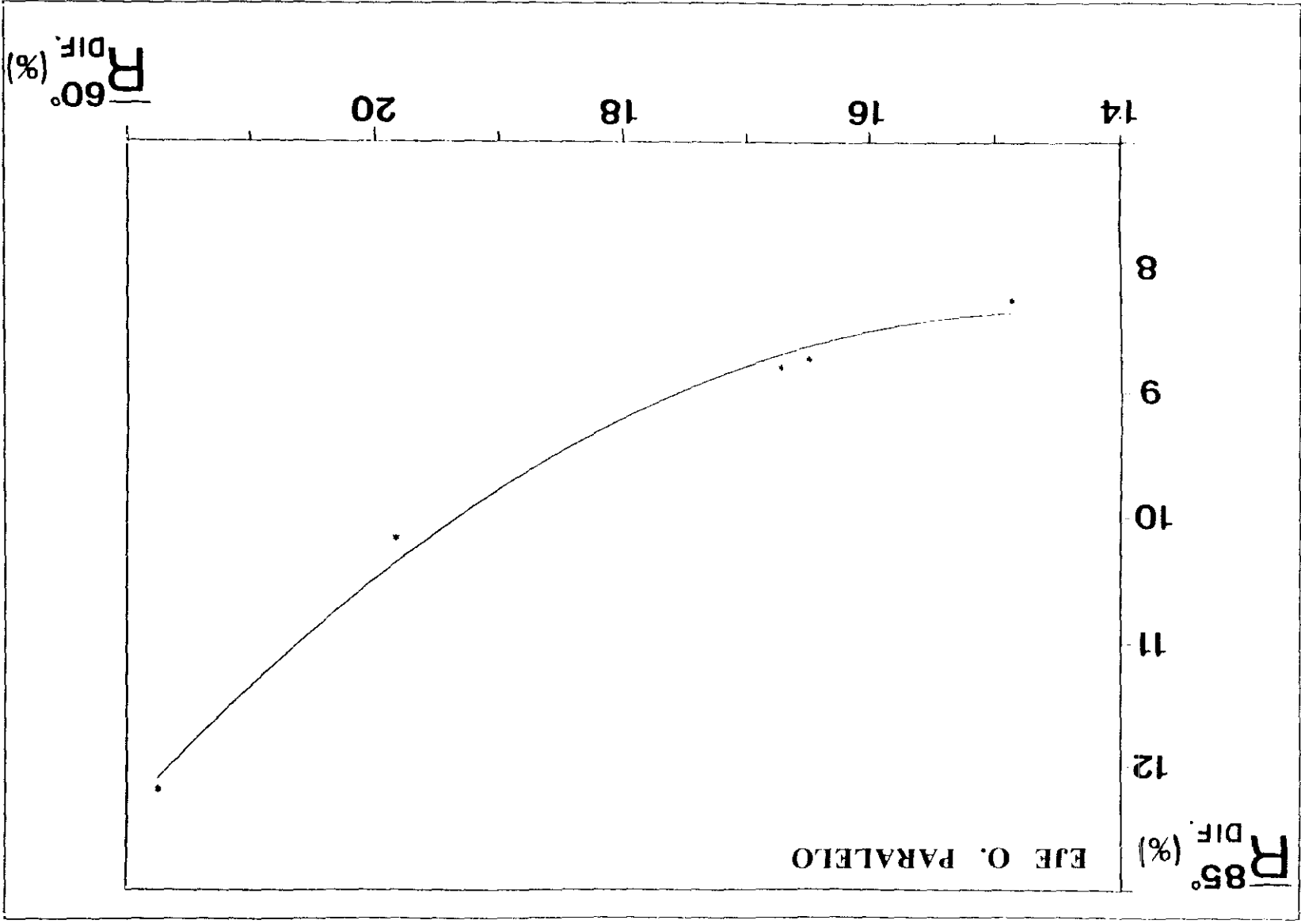
**TABLA 3A.10** Valores de la reflectancia media difusa para ángulos de incidencia de 20°, 60° y 85°, con el eje óptico *paralelo* a la superficie.

## 2) Eje óptico **perpendicular** a la superficie.

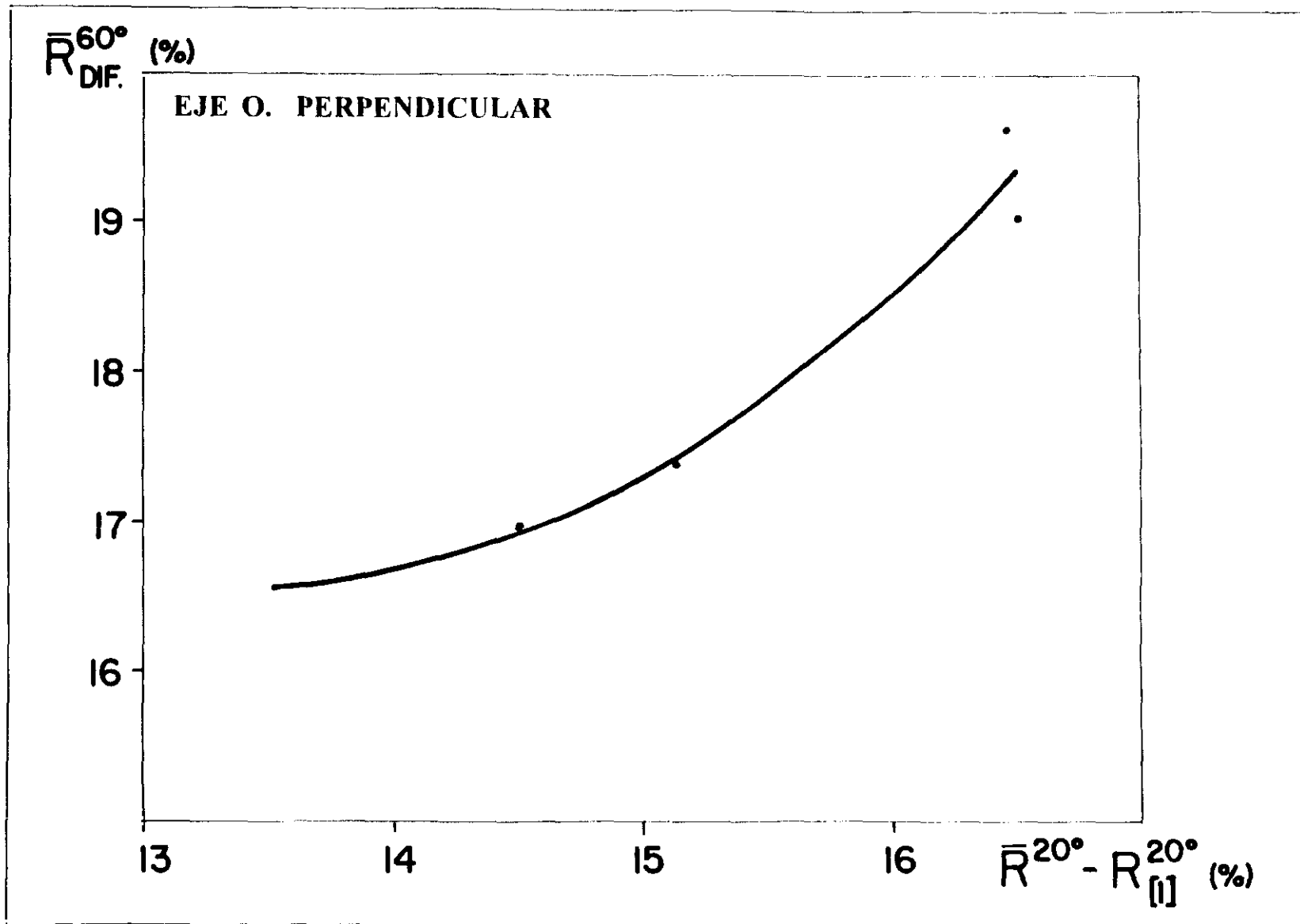
Análogamente al caso anterior, para calcular los valores medios de reflectancia difusa para un ángulo de incidencia de 20°, es necesario restar a los valores de  $\bar{R}^{20}$  (en la primera columna de la Tabla 3A.9) los correspondientes a la aplicación de la expresión (3A.7), dados en la segunda columna de esta misma Tabla 3A.9, este ángulo de incidencia sigue teniendo el valor mas bajo de reflectancia especular, a pesar de poseer alguna ligera diferencia, respecto del caso anterior, en cuanto al valor final de reflectancia difusa. Estos valores resultantes se exponen en la primera columna de la Tabla 3A.11.



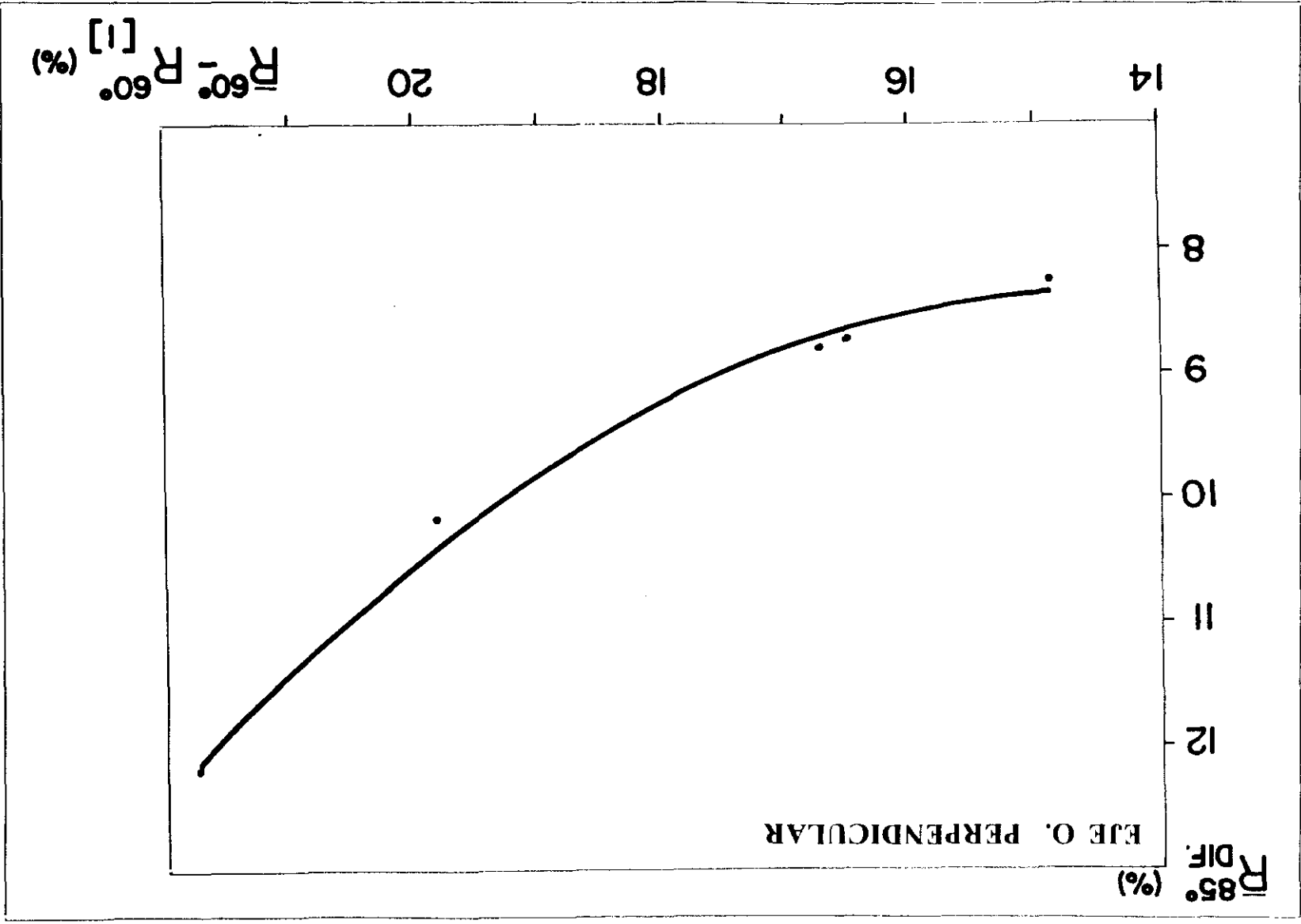
**FIG.3A.18** Ajuste por mínimos cuadrados a una función *parabólica* de los valores de reflectancia total media difusa para ángulo de incidencia de  $60^\circ$  en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de  $20^\circ$ .



**FIG.3A.19** Ajuste por mínimos cuadrados a una función *parabólica* de los valores de reflectancia total media difusa para ángulo de incidencia de 85° en función de la misma magnitud para ángulo de incidencia de 60°.



**FIG.3A.20** Ajuste por mínimos cuadrados a una función *parabólica* de los valores de reflectancia total media difusa para ángulo de incidencia de 60° en función de a misma magnitud para ángulo de incidencia de 20°.



Para obtener una función entre  $\bar{R}_{dif}^{60}$  y  $\bar{R}_{dif}^{20}$ , actuando de una forma análoga al caso anterior, hemos de restar a los valores representados en la tercera columna de la Tabla 3A.9, obtenidos para la expresión (3A.12), los resultados de la expresión (3A.14), una vez transformados en reflectancias mediante la (3A.8) anterior y desarrollando en serie se obtiene

$$\bar{R}_{dif}^{60} = 0.34\bar{R}^{20} + \frac{4.60}{R_{[1]}^{20}} - \frac{1.15}{[R_{[1]}^{20}]^2} + 9.70, \quad (3A.19)$$

que se muestran en la segunda columna de la Tabla 3A.11. Si tales valores son ajustados por mínimos cuadrados, en función de  $R_{dif}^{20}$ , resulta una función *parabólica*

$$\bar{R}_{dif}^{60} = 0.283[\bar{R}_{dif}^{20}]^2 - 7.270\bar{R}_{dif}^{20} + 63.332, \quad (3A.20)$$

con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}_{dif}^{60}) = 0.9976$ , como se muestra en la Fig. 3A.20.

Por otra parte, para poder representar  $\bar{R}_{dif}^{85}$  en función de  $\bar{R}_{dif}^{60}$  vamos a considerar los resultados obtenidos de la expresión (3A.13), presentados en la quinta columna de la Tabla 3A.9, a los que hemos de restar los provenientes de la (3A.16) una vez transformados en reflectancias (3A.9), y desarrollando en serie, se obtiene

$$\bar{R}_{dif}^{85} = -1.46\bar{R}^{60} + \frac{30.58}{R_{[1]}^{60}} - \frac{7.64}{[R_{[1]}^{60}]^2} + 44.38, \quad (3A.21)$$

cuyos valores se muestran en la última columna de la Tabla 3A.11. Si los ajustamos por mínimos cuadrados en función de  $\bar{R}_{dif}^{60}$ , se obtiene otra función *parabólica*

$$\bar{R}_{dif}^{85} = 0.073[\bar{R}_{dif}^{60}]^2 - 2.114\bar{R}_{dif}^{60} + 23.743. \quad (3A.22)$$

con un *coeficiente de correlación*  $r(\bar{R}_{dif}^{85}) = 0.9957$ , como puede observarse en la Fig. 3A.21.

Muestra	$\bar{R}_{dif}^{20^\circ}(\%)$	$\bar{R}_{dif}^{60^\circ}(\%)$	$\bar{R}_{dif}^{85^\circ}(\%)$
A	16.01 ± 0.35	19.04 ± 0.45	12.09 ± 0.91
B	14.63 ± 0.43	17.40 ± 0.22	8.80 ± 0.67
C	15.97 ± 0.32	19.64 ± 0.16	10.17 ± 0.62
D	14.00 ± 0.39	16.97 ± 0.15	8.73 ± 0.60
E	13.01 ± 0.39	15.56 ± 0.13	8.26 ± 0.61

**TABLA 3A.11** Valores de la reflectancia difusa para ángulos de incidencia de 20°, 60° y 85°, con el eje óptico *perpendicular* a la superficie.

De estos dos últimos epígrafes podemos sacar como conclusiones :

La relación entre reflectancias de ángulos acertadamente prefijados : el primero ( $20^\circ$ ) por ser prácticamente normal, el segundo ( $60^\circ$ ) por estar muy próximo al ángulo de Brewster y el tercero ( $85^\circ$ ) por estar muy próximo a la incidencia rasante, *son lineales dos a dos* y con tendencias contrarias según la posición del eje óptico. Mientras que las curvas que representan las mismas relaciones entre reflectancias difusas son de tipo *parabólico*, tanto para la posición del eje óptico paralelo o perpendicular a la superficie.

El contenido de estos dos últimos epígrafes han sido publicados por nosotros en [3.36].

### 3A.3 COEFICIENTE DE ABSORCIÓN. ESTIMACIÓN DE PLEOCROISMO.

#### 3A.3.1 Introducción.

Entendemos por *absorción luminosa* en el visible, aquella propiedad por la que, parte de la energía electromagnética, en el espectro visible, que atraviesa un medio material transparente es transformada, en otras formas de energía (luminescente, fotoionizante o calorífica)[3.28]. La experimentación demuestra, que dado un flujo incidente  $\Phi_{0,v}$ , de un haz monocromático y paralelo que atraviesa normalmente una lámina de caras planoparalelas, de espesor  $L$ , finito, el valor del flujo saliente será

$$\Phi_{L,v} = \Phi_{0,v} \cdot e^{-2\alpha L} = \Phi_{0,v} \cdot e^{-\chi_v L}, \quad (3A.23)$$

que es la *ley de Lambert o ley de Bouger*, en donde  $2\alpha = \chi_v$ , es una constante denominada *coeficiente de absorción* del material.

Por otro lado, la I.U.P.A.C. define la magnitud absorbancia [3.29] como

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_{0,v}}{\Phi_{L,v}}, \quad (3A.24)$$

de donde se obtiene el valor del *coeficiente de absorción* en función de la absorbancia medida

$$\chi_v = \frac{A \ln 10}{L}. \quad (3A.25)$$

Supongamos ahora una onda plana que atraviesa un medio dielectrico o conductor absorbente podemos definir un índice de refracción complejo [3.25]

$$n = n + iK = n(1 + k), \quad (3A.26)$$

donde  $k$  es el *índice de atenuación* (o factor de extinción) y  $K$  el *índice de absorción*.

Su relación con el coeficiente de absorción es

$$\chi_v = \frac{4\pi\nu}{c}K = \frac{4\pi\nu}{c}nk = \frac{4\pi}{\lambda_0}K = \frac{4\pi}{\lambda}k. \quad (3A.27)$$

donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la luz monocromática *en el vacio*, que en nuestro caso vale  $\lambda_0 = 0.583 \mu\text{m}$ . pues se trata de luz de Sodio en el vacio. Mientras que  $\lambda$  es la longitud de onda en el interior del medio.

Ahora bien, si suponemos que el material posee un cierto *pleocroismo*, es decir distinta absorción según la dirección. Entonces, si medimos el coeficiente de absorción en la dirección de la línea neutra de índice ordinario:  $\chi_{v,o}$  será distinto del que obtenemos

en la dirección de la ótra línea neutra de índice extraordinario:  $\chi_{v,e}$ . Por tanto, de la ecuación anterior (3A.27), se obtiene

$$K_{o,e} = \frac{\lambda_0}{4\pi} \chi_{o,e}, \quad (3A.28)$$

o bien

$$k_{o,e} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_{o,e}} \chi_{o,e}, \quad (3A.29)$$

Con lo cual se pueden escribir los índices de refracción totales o complejos ordinario y extraordinario que proporcionan una estimación de su posible pleocroismo

$$n_{o,e} = n_{o,e} + iK_{o,e} = n_{o,e}(1 + k_{o,e}), \quad (3A.30)$$

en donde están escritos en función de sus índices de absorción y de atenuación.

### 3A.3.2 Coeficiente de absorción y estimación del pleocroismo en sus líneas neutras.

Disponemos de una serie de valores de la absorbancia de doce muestras de polietileno obtenidas de G. Pinto[1.3] a partir de sus gráficas de absorbancia, para la longitud de onda del Sodio, en posición secundaria, que es la más proxima al valor real. De éstos sin más que aplicar la expresión (3A.25), y teniendo en cuenta los espesores medios que vienen dados en la Tabla 3B.1 de la segunda parte de este capítulo, hemos obtenido los valores medios del coeficiente de absorción. Hay que tener en cuenta que estos valores se obtuvieron con luz no polarizada y en una posición cualquiera de la muestra, cuyo resumen de los resultados se muestran en la Tabla 3A.12.

Si representamos gráficamente estos valores del coeficiente genérico de absorción, en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , se obtiene la gráfica de la Fig. 3A.22, en donde hemos efectuado un ajuste por mínimos cuadrados, mediante el polinomio:

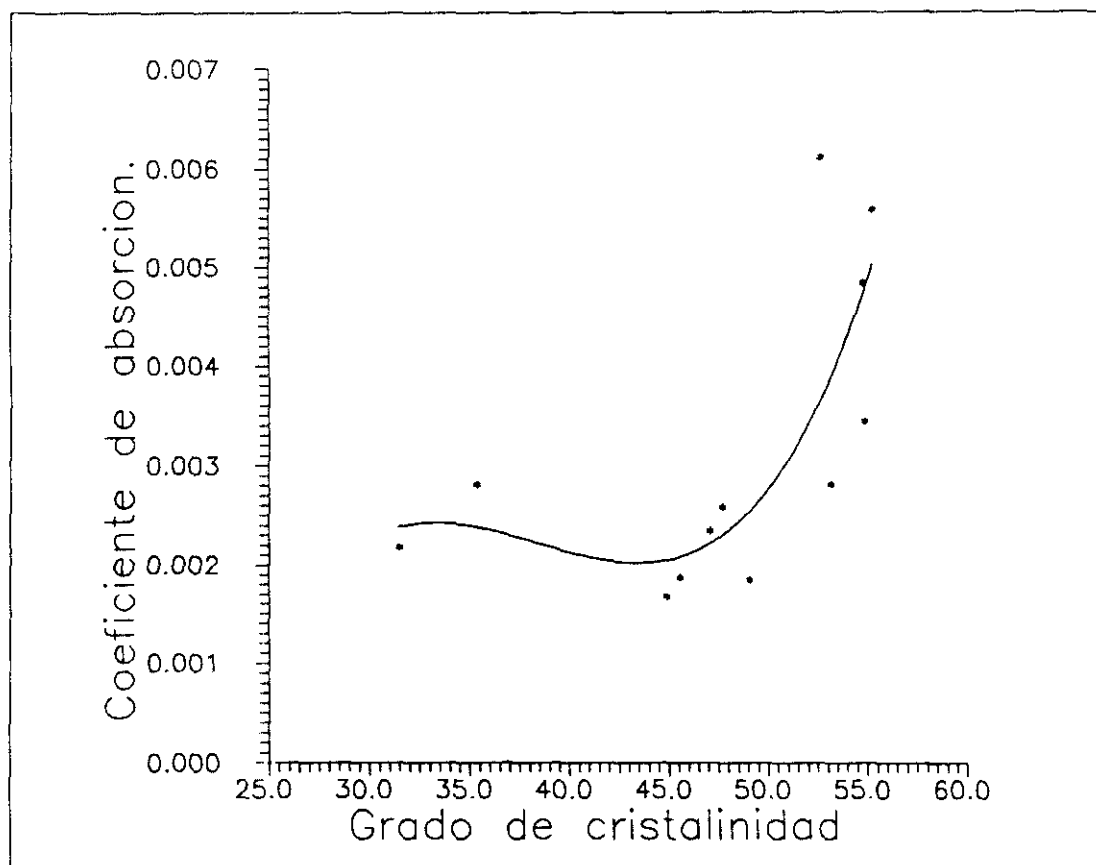
$$F_1(x_c) = 7.9(10^{-7})(x_c)^3 - 9.1(10^{-5})(x_c)^2 + 3.4(10^{-3})x_c - 0.04$$

con un coeficiente de correlación  $r_1 = 0.8840$ .

Para comprobar si existe pleocroismo en las cinco muestras de polietileno que habitualmente tratamos y en caso afirmativo, dar una estimación de su valor, efectuamos una serie de medidas con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 555, donde introducimos dichas muestras de polietileno, orientadas mediante un goniómetro rotativo solidario con el portamuestras y cuya dirección principal coincide con la dirección de extrusión y el cero de ángulos del goniómetro. Como elemento polarizador utilizamos un prisma de Glan-Thomson [3.30], cuya capacidad de polarización actua en UV. y V. permanecien-

$X_c$	$d (\mu)$	$A (10^{-3})$	$\chi_v(10^{-4})(\mu^{-1})$
$52.7 \pm 0.9$	$32 \pm 1$	$85 \pm 5$	$61 \pm 5$
$55.3 \pm 1.3$	$35 \pm 2$	$85 \pm 5$	$56 \pm 2$
$54.8 \pm 1.6$	$38 \pm 1$	$80 \pm 4$	$49 \pm 3$
$54.9 \pm 1.8$	$46 \pm 1$	$69 \pm 5$	$35 \pm 2$
$35.4 \pm 0.8$	$50 \pm 1$	$61 \pm 5$	$28 \pm 3$
$53.2 \pm 1.5$	$53 \pm 1$	$65 \pm 5$	$28 \pm 2$
$35.1 \pm 0.6$	$57 \pm 1$	$54 \pm 5$	$22 \pm 4$
$45.6 \pm 1.1$	$66 \pm 1$	$54 \pm 5$	$19 \pm 3$
$44.9 \pm 0.9$	$63 \pm 1$	$46 \pm 5$	$17 \pm 2$
$49.1 \pm 1.3$	$76 \pm 2$	$61 \pm 5$	$18 \pm 2$
$47.7 \pm 0.9$	$48 \pm 1$	$54 \pm 5$	$26 \pm 3$
$47.1 \pm 1.2$	$45 \pm 1$	$46 \pm 5$	$24 \pm 3$

**TABLA 3A.12** Valores obtenidos del coeficiente de absorción, absorbancia, espesor y grado de cristalinidad de las muestras de polietileno ya mencionadas.



**FIG. 3A.22** Valores del coeficiente genérico de absorción en función del grado de cristalinidad con un ajuste polinómico de tercer grado.

do fijo con su eje de transmisión vertical, paralelo al cero ya mencionado. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 3A.13 :

$X_c$	L. N. (°)	A	Indice
$31.5 \pm 0.6$	70	0.509	$n_e$
	160	0.194	$n_o$
$44.9 \pm 0.9$	133	0.136	$n_e$
	43	0.370	$n_o$
$45.6 \pm 1.1$	165	0.322	$n_e$
	75	0.11	$n_o$
$47.1 \pm 1.2$	42	0.284	$n_e$
	132	0.118	$n_o$
$49.1 \pm 1.3$	53	0.366	$n_e$
	143	0.105	$n_o$

**TABLA 3A.13** Valores de la absorbancia según la posición de su respectiva línea neutra en grados, junto con el índice de refracción correspondiente y el grado de cristalinidad.

Si ahora aplicamos, igual que antes, la expresión (3A.25), conocidos los espesores, obtenemos los coeficientes de absorción ordinario :  $\chi_o$  y extraordinario :  $\chi_e$ , después de tener en cuenta las expresiones (3A.28) y (3A.29) obtenemos los valores de los índices de absorción y de atenuación ordinarios y extraordinarios :  $K_{o,e}$  y  $k_{o,e}$ , cuyos valores se exponen en la Tabla 3A.14. De su análisis deducimos que, salvo el valor del coeficiente de absorción ordinario de la primera muestra que es algo elevado, 0.02, los restantes oscilan sobre  $0.012 \pm 3.2 \cdot 10^{-4}$ , que son, aproximadamente, la mitad del primero, mientras que en los extraordinarios el primero vale  $\approx 0.008$  y los restantes oscilan sobre

$X_c$	$\chi_o (10^{-4})$	$\chi_e (10^{-4})$	$K_o (10^{-4})$	$K_e (10^{-4})$	$k_o (10^{-4})$	$k_e (10^{-5})$
$31.2 \pm 0.6$	$203 \pm 5$	$77 \pm 2$	$9.5 \pm 0.2$	$3.6 \pm 0.1$	$6.3 \pm 0.2$	$23.8 \pm 0.7$
$44.9 \pm 0.9$	$134 \pm 3$	$50 \pm 2$	$6.3 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.1$	$4.1 \pm 0.1$	$15.3 \pm 0.5$
$45.6 \pm 1.1$	$113 \pm 2$	$38 \pm 1$	$5.3 \pm 0.1$	$1.8 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.1$	$11.7 \pm 0.5$
$47.1 \pm 1.2$	$145 \pm 5$	$60 \pm 3$	$6.8 \pm 0.4$	$2.8 \pm 0.1$	$4.5 \pm 0.2$	$18.7 \pm 0.9$
$49.1 \pm 1.3$	$113 \pm 3$	$32 \pm 1$	$5.3 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.1$	$10.1 \pm 0.4$

**TABLA 3A.14** Valores de los coeficientes de absorción, índices de absorción e índices de atenuación ordinarios y extraordinarios, junto con el grado de cristalinidad de las cinco muestras de polietileno.

$0.0045 \pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Por tanto, inferimos que los valores de los coeficientes de absorción extraordinario son aproximadamente, un tercio menores que los ordinarios, luego aquí se observa la existencia de un pequeño efecto de absorción, junto con un *debil pleocroismo*.

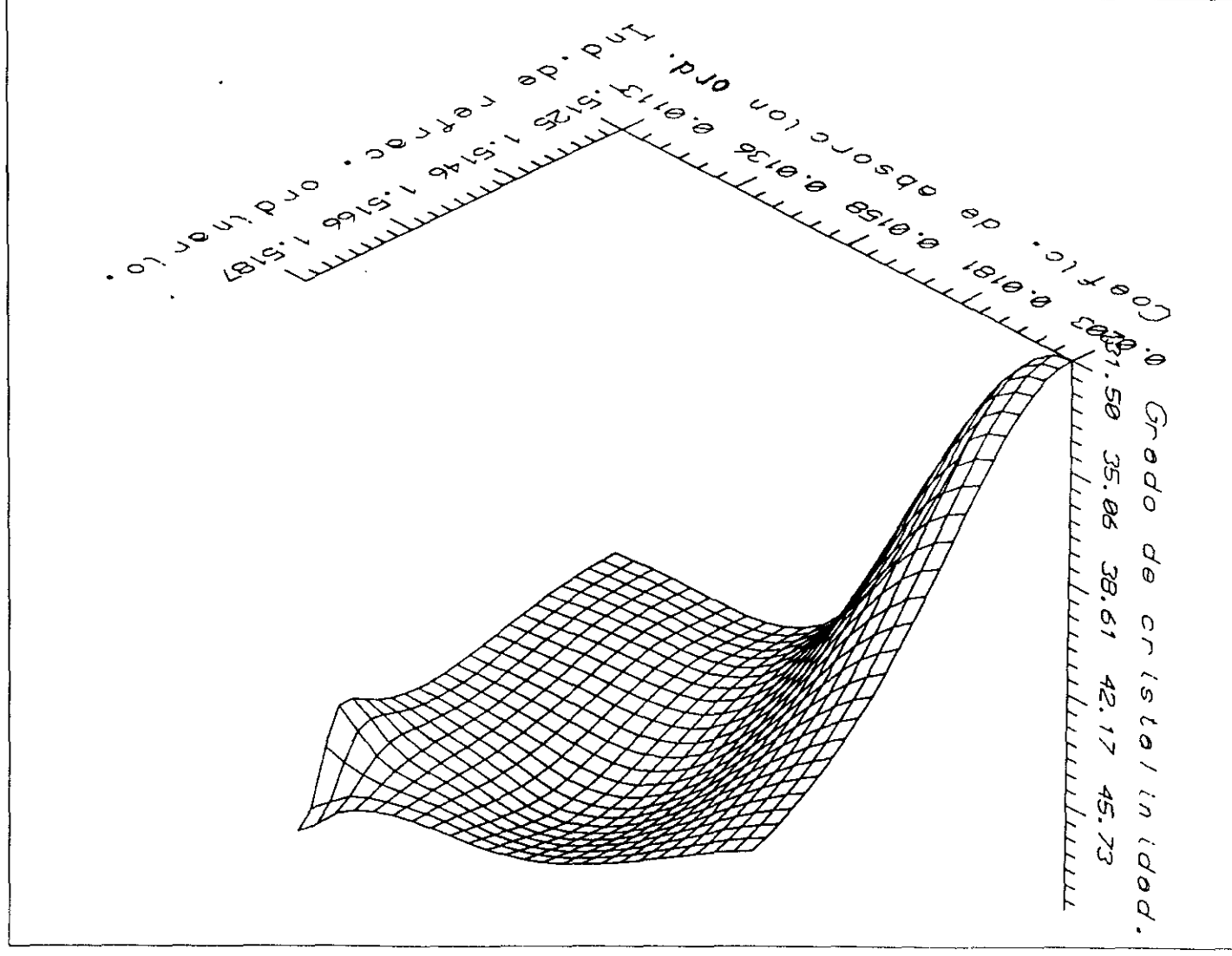
Por tanto, ahora ya estamos en condiciones de escribir los valores de los cinco índices de refracción totales o complejos para las cinco muestras que vienen expuestos en la Tabla 3A.15 :

$n_o' = n_o + iK_o$	$n_o' = n_o(1 + ik_o)$
$1.5125 + 9.5 i 10^{-4}$	$1.5125 (1 + 6.3 i 10^{-4})$
$1.5171 + 6.3 i 10^{-4}$	$1.5171 (1 + 4.1 i 10^{-4})$
$1.5178 + 5.3 i 10^{-4}$	$1.5178 (1 + 3.5 i 10^{-4})$
$1.5172 + 6.8 i 10^{-4}$	$1.5172 (1 + 4.5 i 10^{-4})$
$1.5178 + 5.3 i 10^{-4}$	$1.5178 (1 + 3.5 i 10^{-4})$
$n_e' = n_e + iK_e$	$n_e' = n_e(1 + ik_e)$
$1.5235 + 3.6 i 10^{-4}$	$1.5235 (1 + 2.4 i 10^{-4})$
$1.5095 + 2.3 i 10^{-4}$	$1.5095 (1 + 1.5 i 10^{-4})$
$1.5058 + 1.8 i 10^{-4}$	$1.5058 (1 + 1.2 i 10^{-4})$
$1.5089 + 2.8 i 10^{-4}$	$1.5089 (1 + 1.9 i 10^{-4})$
$1.5024 + 1.5 i 10^{-4}$	$1.5024 (1 + 1.0 i 10^{-4})$

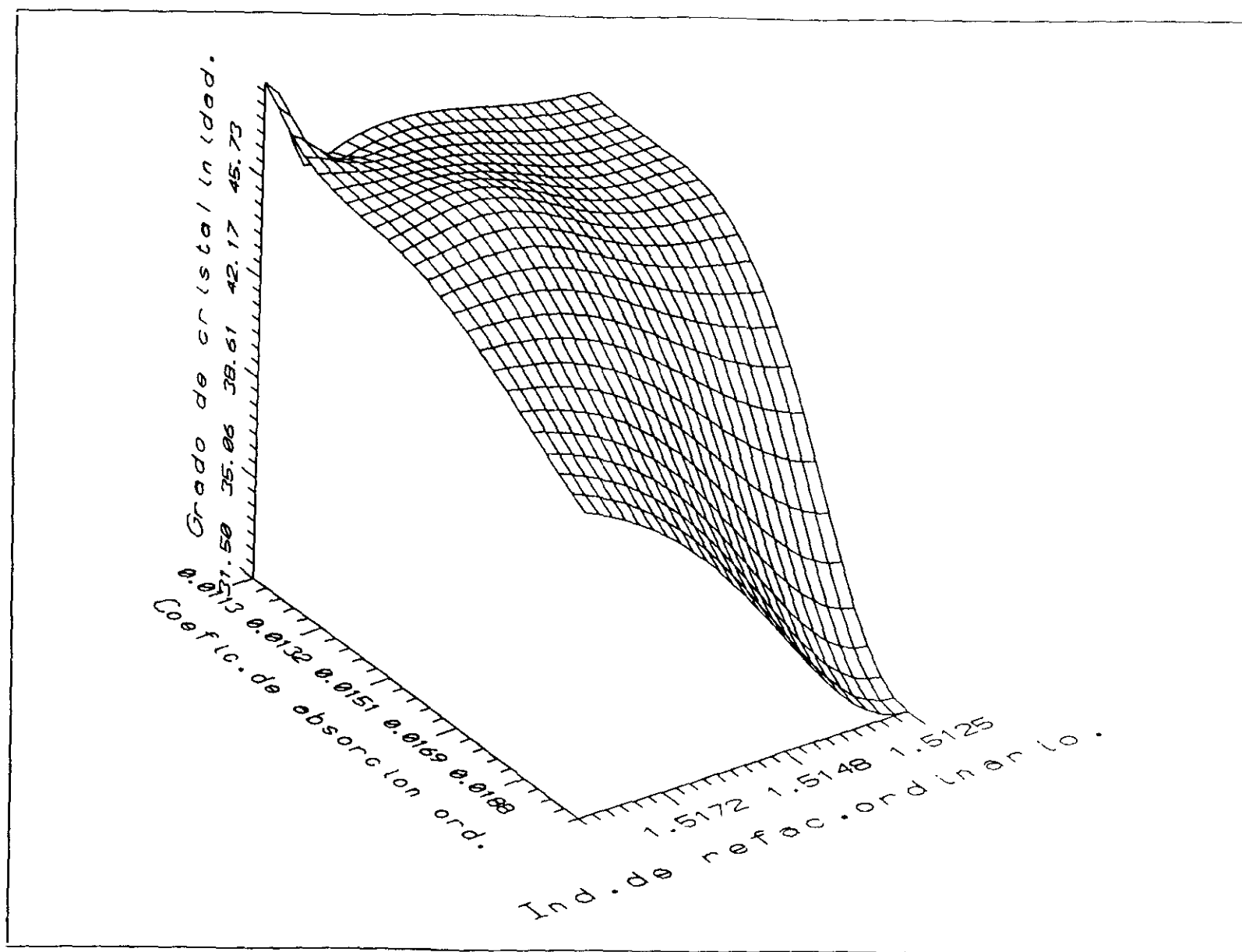
**TABLA 3A.15** Valores de los índices de refracción complejos para cinco muestras de polietileno en función del índice de absorción y del índice de atenuación.

Con objeto de aclarar más las relaciones funcionales que pueden establecerse entre las tres magnitudes que hasta aquí hemos empleado : grado de cristalinidad  $x_c$ , índice de refracción ordinario y extraordinario  $n_{o,e}$  y los coeficientes de absorción ordinario y extraordinario  $\chi_{o,e}$  procedemos a representar *en tres dimensiones* los valores obtenidos de estos tres parámetros, como puede observarse en la Fig. 3A.23 y Fig. 3A.24 la relación entre los tres parámetros para el caso ordinario, en dos perspectivas opuestas.

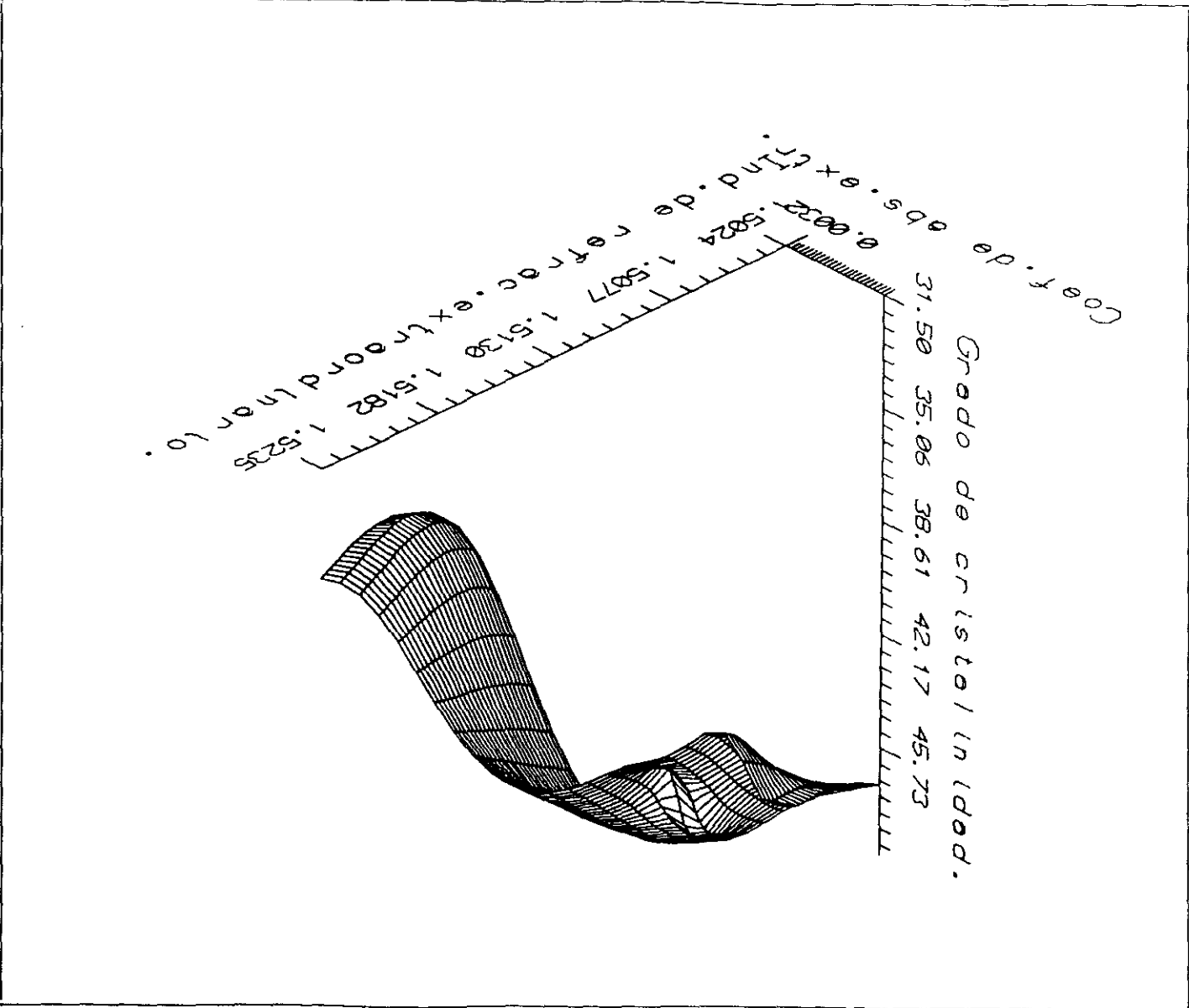
Si hacemos lo mismo para el caso extraordinario, nos resultan las Fig. 3A.25 y Fig. 3A.26, que presentamos a continuación.



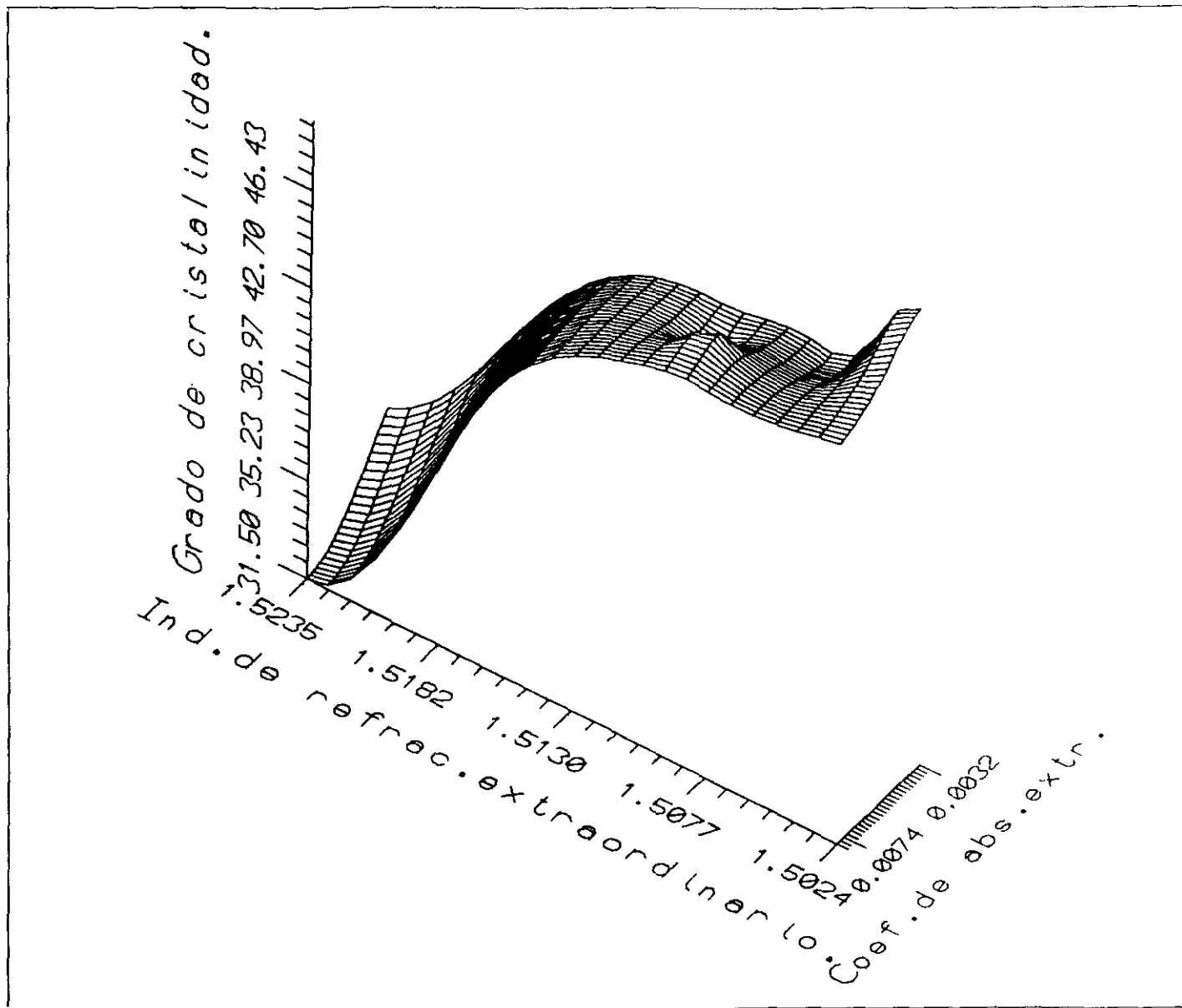
**FIG. 3A.23** Representación gráfica en tres dimensiones (vista en primer plano) que relaciona el grado de cristalinidad con el coeficiente de absorción y con el índice de refracción en el caso ordinario.



**FIG. 3A.24** Representación gráfica en tres dimensiones (vista en último plano o vista trasera) que relaciona el grado de cristalinidad con el coeficiente de absorción y con el índice de refracción ordinario.



**FIG. 3A.25** Representación gráfica en tres dimensiones (vista en primer plano o vista delantera) que relaciona el grado de cristalinidad con el coeficiente de absorción y con el índice de refracción extraordinario.



**FIG. 3A.26** Representación gráfica en tres dimensiones (vista en último plano o vista trasera) que relaciona el grado de cristalinidad con el coeficiente de absorción y con el índice de refracción extraordinario.

## 3B BIRREFRINGENTE Y ANISOTROPA.

### 3B.1 Medida de birrefringencias.

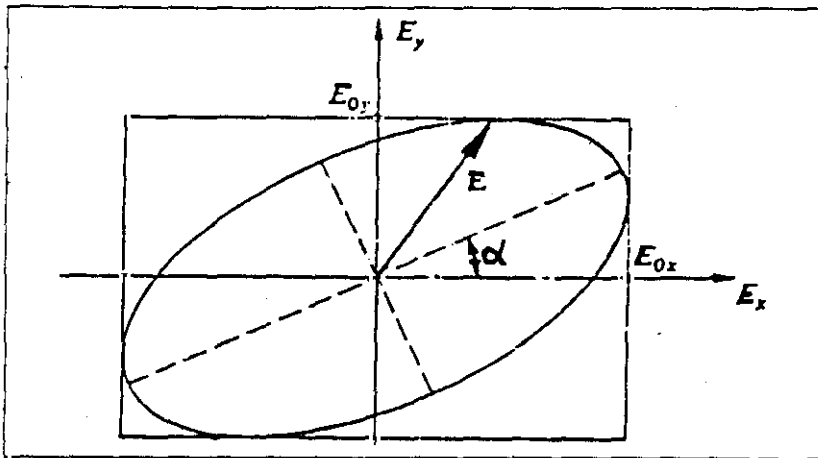
#### 3B.1.1 Polarización.

La luz polarizada se describe por un vector campo eléctrico  $E$  transversal a la dirección de propagación de la luz que puede tomarse como resultante de la composición de otros dos ortogonales  $E_y$  y  $E_x$  que pueden ser considerados como sistema de referencia. En general, su extremo describe una *trayectoria elíptica* (Fig. 3B.1), cuya ecuación viene dada por

$$\left[ \frac{E_y}{E_{0y}} \right]^2 + \left[ \frac{E_x}{E_{0x}} \right]^2 - 2 \left[ \frac{E_x}{E_{0x}} \right] \left[ \frac{E_y}{E_{0y}} \right] \cos \delta = \sin^2 \delta, \quad (3B.1)$$

siendo  $E_{0x}$  y  $E_{0y}$  las *amplitudes* de este vector en las direcciones  $x$  e  $y$ , y  $\delta$  la *diferencia de fase* entre sus componentes; cuyos ejes principales han rotado un ángulo  $\alpha$ , con respecto a un sistema de referencia, tal que:

$$\tan 2\alpha = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \delta}{E_{0x} - E_{0y}}, \quad (3B.2)$$



**FIG. 3B.1** Elipse general de polarización.

La ecuación (3B.1) anterior se simplifica si los ejes principales se encuentran alineados con los ejes coordenados; es decir, si  $\alpha = 0$ , lo que es equivalente a  $\delta = \pm\pi/2, \pm3\pi/2, \pm5\pi/2 \dots$  en cuyo caso se obtiene

$$\frac{E_y^2}{E_{0y}^2} + \frac{E_x^2}{E_{0x}^2} = 1. \quad (3B.3)$$

Aquí hemos de considerar que si  $0 < \delta < \pi$ , la elipse o la circunferencia gira a derechas o la polarización es *destrógira*, y si  $\pi < \delta < 2\pi$ , gira en sentido contrario, es decir *levógira*.

Si además,  $E_{0x} = E_{0y} = E_0$ , se verifica

$$E_y^2 + E_x^2 = E_0^2, \quad (3B.4)$$

que es la ecuación de una circunferencia, lo que equivale o representa *luz polarizada circular*. Si  $\delta$  es un múltiplo de  $\pi$ , par o impar, la ecuación (3B.1) se transforma en:

$$E_y = \pm \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x = \pm M E_x, \quad (3B.5)$$

que representan dos líneas rectas con pendientes  $M = \pm \frac{E_{0y}}{E_{0x}}$ , que corresponde a *luz polarizada lineal* o *planopolarizada* en un plano de vibración, que es aquella que más vamos a emplear tanto en el montaje del compensador de Babinet, como ya lo hicimos con el refractómetro de Abbe para la determinación de los índices de refracción ordinario y extraordinario.

### 3B.1.2 Birrefringencia y anisotropía ópticas

Ciertos polímeros, como el polietileno, están compuestos de grandes cadenas moleculares, largas y complejas, como veremos, que en estado de fusión - en el llamado "meltz" - la distribución espacial de estas cadenas es "al azar", comportándose como un material isótropo, no apareciendo anisotropía alguna a nivel global.

Pero, si acompañado al proceso de solidificación, se emplean técnicas tales como el extrusado y laminado, durante ellos se inducen *tensiones* con direcciones preferentes, dando lugar a una cierta reordenación de las cadenas poliméricas, lo que origina la aparición de *anisotropía* y, por tanto, *birrefringencia*.

Hemos de tener en cuenta que esta anisotropía tiene *causas microscópicas*, debido a las fuerzas que unen las moléculas entre sí, pues en la dirección de la cadena, normalmente imperan fuerzas de tipo *covalente*, mucho más poderosas que las que las unen a estructuras amorfas, o de *Van der Waals*, por lo que los electrones oscilarán con más dificultad en la dirección longitudinal de los elementos cristalinos, que en su dirección ortogonal. También otros materiales como el celofán, o *acetato de celulosa*, extrusados y laminados presentan una anisotropía semejante.

Una característica peculiar de los materiales birrefringentes (como su nombre indica), es que su índice de refracción *no* tiene un único valor, sino que presenta un valor diferente para el haz ordinario ( $n_o$ ), que para el haz extraordinario ( $n_e$ ). De todos modos, existen ciertas direcciones propias del medio en las que esto no ocurre, sino que el índice es único y no se produce birrefringencia, denominadas *ejes ópticos*, o sus proyecciones, las *líneas neutras* que normalmente sirven para determinar los verdaderos valores de  $n_o$  y  $n_e$  a través de procedimientos refractométricos, como ya expusimos en la secc. 3A.1.

En los *ejes ópticos* de los materiales anisótropos, la luz se comporta como si fueran totalmente isotrópicos, por lo que se denominan *uniáxicos* si tienen *un sólo* eje óptico o *biáxicos* si tienen *dos*, como es el caso del material objeto de este trabajo.

Cuando un haz luminoso atraviesa un medio anisótropo, se descompone en dos : un haz "o" en estado planopolarizado perpendicular a la *sección principal* (plano formado por la dirección de propagación y el eje óptico) y otro haz "e", en igual estado, pero en el plano de la sección principal. El medio presenta *diferente* índice de refracción para cada uno de estos haces ( $n_o, n_e$ ). El valor de  $n_o$  *es fijo* (independiente de la dirección de propagación), pero *no así*  $n_e$ , que varía entre los valores :  $n_{min} \leq n_e \leq n_{max}$ . En todos los casos,  $n_o$  coincide bien con  $n_{min}$  (medio birrefringente *positivo* :  $n_e - n_o > 0$ ) o con  $n_{max}$  (medio birrefringente *negativo* :  $n_e - n_o < 0$ ). En general, se nota por aquel valor extremo de éste que no coincide con  $n_o$ ; por tanto, a la cantidad  $n_e - n_o$  se le conoce por *birrefringencia* del material.

### 3B.1.3 Técnicas experimentales para la medida de la Birrefringencia.

#### I. Utilización del Compensador de Babinet.

Para obtener medidas aceptables en la birrefringencia de laminados poliméricos, en este caso de *polietileno*, transparentes con distribución espacial *uniforme* o *media* (entendemos por *uniforme* el valor medio, en todo el campo espacial abarcado, en cada momento, por el compensador) y *biorientados* (con dos ejes ópticos o su proyección sobre la superficie), hemos efectuado un *montaje en banco óptico* que consta de los siguientes elementos :

- *Fuente de luz blanca* ( lámpara de incandescencia de 40 W.).
- *Fuente de luz monocromática*, con lámpara de vapor de sodio a baja presión (Philips SO-X, 35 W.,  $\lambda = 589.3 \pm 6.5 \cdot 10^{-5}$  nm.).
- *Lámina traslúcida difusora*.
- *Lente colimadora*.
- Dos polarizadores lineales, *polarizador* y *analizador*, montados sobre limbos circulares, divididos en grados sexagesimales (*Ealing 22--9062* y *PTI*).
- *Compensador de Babinet*.

-- *Soporte goniométrico circular*, sobre el que se dispone la muestra .

-- *Segunda lente convergente (ocular)* que sirve para observar con aumento las líneas del compensador .

El sistema opera de tal forma que sobre la muestra problema incide normalmente un haz de luz monocromática polarizada linealmente, de forma que el ángulo que forma su plano, con respecto a las dos *líneas neutras* (previamente determinadas) sea de  $45^\circ$ .

El *compensador de Babinet* está formado por dos cuñas de cuarzo cristalino (uniáxico positivo) cortadas bajo un ángulo muy pequeño y colocadas una junto a la otra, tales que sus ejes ópticos forman entre sí un ángulo de  $90^\circ$  : uno es perpendicular a la arista de la cuña y, en la otra, paralelo.

Si se incide con luz planopolarizada de azimut  $\alpha$ , respecto del eje óptico de la primera cuña, en ella se producirá un desfase que dependerá de su espesor; pero al pasar a la segunda cuña, por tener el eje óptico girado  $90^\circ$ , la componente ordinaria se convierte extraordinaria y viceversa, en otras palabras, ambas vibraciones intercambian sus velocidades al pasar de una cuña a la otra, contrarrestando sus efectos, obteniéndose en total un desfase, en cada punto, que depende de la diferencia de espesores. En el punto donde las dos láminas o cuñas tengan igual espesor, el desfase será nulo, comportándose como una lámina de caras planoparalelas totalmente isótropa. Pero, en un punto dado, se puede ir graduando el desfase introducido, desplazando una cuña respecto de la otra, por medio de un tornillo micrométrico de que está dotado el compensador.

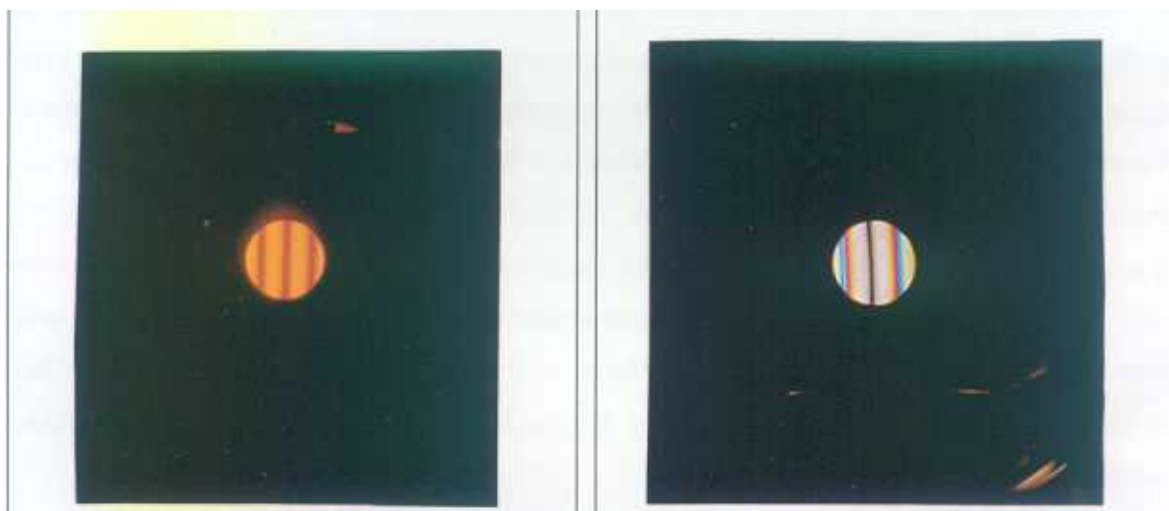
En estas condiciones , el compensador será atravesado por dos componentes perpendiculares que saldrán con un desfase :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)(d_1 - d_2) \quad (3B.6)$$

el cual variará con la diferencia de espesores  $(d_1 - d_2)$  de las dos cuñas en el punto de incidencia. Como esta diferencia de fase varía continuamente en el campo del compensador, a la salida se tendrán puntos en los que  $\delta = 2k\pi$  donde la recomposición de vibraciones dará luz polarizada linealmente de la misma orientación que la incidente, o si  $\delta = (2k + 1)\pi$ , de orientación perpendicular a la anterior. En otros puntos se obtendrán luces polarizadas circulares o elípticas, dextrogiras o levógiras. Si ahora, se proyecta esta luz sobre el analizador - que está cruzado con el polarizador - las componentes polarizadas linealmente de la misma orientación que la incidente en el polarizador serán extinguidas, no siéndolo, al menos, parcialmente las demás.

Se tiene así, después de pasar el analizador, un campo surcado de bandas oscuras paralelas a las aristas de las cuñas, existiendo entre los centros de dos consecutivas un desfase de  $2\pi$ .

Si la luz con la que se incide en el dispositivo es *monocromática* por ejemplo ( $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ ) y  $n_e - n_o$  son constantes, resulta una serie de líneas claras y oscuras que nos suministra la lámpara de vapor de Sodio (Fig. 3B.2), pero si la luz es *blanca* donde hay extinción para un color, no la hay para otro y las bandas aparecen *coloreadas*, y más oscuras, excepto para el punto de equilibrio del compensador, donde  $d_1 = d_2$ , y por tanto, en él se cumple que  $\delta = 0$  para todas las longitudes de onda que forman el espectro de la luz blanca. En este punto aparecerá una franja negra que es la que se toma como referencia en todas las medidas como cero del compensador (Fig.3B.3). Los retardos  $\delta$  se han medido a través de los desplazamientos que las diferentes muestras ocasionan en la citada línea negra.



**FIG. 3B.2** Fotografía del espectro observado a través del compensador con luz de sodio.

**FIG. 3B.3** Fotografía del espectro observado a través del compensador con luz blanca.

Los espesores de las muestras de polietileno mencionadas, necesarios para el cálculo de la birrefringencia de cada muestra, han sido obtenidos de [1.3].

El motivo de haber resaltado el fondo de las últimas cinco muestras en la siguiente Tabla 3B.1 es debido a que son las más transparentes, por tanto las utilizadas por nosotros ya que eran las únicas con que pudimos hacer las medidas de refractometría, pues las restantes por su estado de oxidación fué imposible efectuarlas por este método.

MUESTRA	ESPESOR ( $\mu$ )
1	$32 \pm 1$
2	$35 \pm 2$
3	$38 \pm 1$
4	$46 \pm 1$
5	$50 \pm 1$
6	$53 \pm 1$
7	$57 \pm 1$
8	$66 \pm 1$
9	$63 \pm 1$
10	$76 \pm 2$
11	$48 \pm 1$
12	$45 \pm 1$

**TABLA 3B.1** Valores de los espesores medios de todas las muestras de polietileno estudiadas

Ahora bien, para conseguir unos resultados experimentales fiables, hemos de emplear unos métodos de ajuste previos, que son :

### A. Metodo de localización de las líneas de transmisión de los polarizadores.

El método a que hemos recurrido no es demasiado preciso, pues se trata de utilizar las propiedades de extinción de la componente perpendicular de la luz reflejada por un medio dieléctrico. Usamos una pila de vidrios planos o portaobjetos y hacemos incidir luz natural sobre ellos, bajo el denominado *ángulo de Brewster*, que cumple :

$$\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i} \cong 1.53 . \quad (3B.7)$$

pues  $n_i \cong 1$ . En este caso :  $\theta_B = 57^\circ$ .

Esta luz planopolarizada sirve para hacer coincidir las líneas de transmisión de ambos polarizadores, con la indicación de cero grados, correspondiente al limbo goniométrico circular donde están montados.

## B. Determinación de las líneas neutras.

Con el montaje descrito anteriormente, pero quitando el compensador, procedemos, una vez conocida la posición de las líneas de transmisión, a "cruzar" ambos polarizadores, hasta conseguir la extinción completa, pues la luz planopolarizada por  $P$  es extinguida por  $A$  al estar colocado con su línea de transmisión perpendicular a la de  $P$ . En estas condiciones se introduce la lámina de polietileno problema entre ambos, montada en un soporte goniométrico y el campo vuelve a iluminarse debido a su birrefringencia. Ahora se va girando lentamente hasta llegar a una posición angular en la cual se comporta, como una lámina totalmente isótropa, es decir, con un solo índice, por haber alcanzado la *primera línea neutra*, volviendo a oscurecerse el campo, y entonces anotamos el valor del ángulo correspondiente y continuamos girando hasta que vuelva a ocurrir el mismo fenómeno, ya que nos hallamos en la otra *línea neutra* (generalmente  $\approx 90^\circ$  de la posición de la primera).

## C. Calibrado del compensador.

Disponemos como fuente de iluminación la mencionada lámpara de vapor de sodio. Con  $P$  y  $A$  cruzados se introduce entre ambos el compensador y se buscan las direcciones de extinción del campo luminoso. Se obtiene que a  $45^\circ$  de las direcciones de extinción aparecen las rayas oscuras con su máxima nitidez e intensidad. El calibrado consiste en medir el número de vueltas del tornillo micrométrico (medidas sobre el compensador en una escala que lleva incorporada), equivalentes al desfase de  $2\pi$ , ya que al girar el tornillo, desplazamos una cuña sobre otra, por lo que las rayas se pueden ir centrando. Esto puede conseguirse de distintas formas :

a) Por varios desplazamientos entre bandas consecutivas, tantos a la derecha como a la izquierda.

b) Midiendo el retardo producido por una lámina  $\lambda/4$ , cuyo valor es conocido con sus márgenes de error. Esta lámina ha de colocarse entre el polarizador  $P$  y el analizador  $A$ . Ambas determinaciones proporcionan resultados conformes.

Por medio de 50 medidas, según el procedimiento a) hemos obtenido *un retardo* (medido en divisiones del compensador) correspondiente a un desfase de  $2\pi$  :

$$\Delta_{2\pi} = 12.1 \pm 0.2 \text{ div.}, \quad (3B.8)$$

que equivale a :

$$\Delta_{\text{rad}} = 1.92 \pm 0.03 \text{ div/rad} . \quad (3B.9)$$

El cálculo de errores se ha efectuado con una distribución normal, tomando  $N = 50$  medidas y a  $2\sigma$ , siendo  $\sigma = 0.21$ , lo cual es equivalente a

$$\frac{2\sigma}{\mu} = 3.5\% , \quad (3B.10)$$

La *precisión* del compensador (es decir, el error medio de observación de una raya) es

$$\Delta_{1 \text{ raya}} = \pm 0.06 \text{ div} . , \quad (3B.11)$$

valor que , traducido a *desfase* equivale a

$$\Delta\delta_{1 \text{ raya}} = \pm 3.12 \cdot 10^{-3} \text{ rad} . , \quad (3B.12)$$

medido con un *error relativo*  $\approx 0.5\%$ .

El *cero de la escala* del compensador vale, según nuestras observaciones :

$$O_{\Delta} = 66.25 \pm 0.25 \text{ div} . , \quad (3B.13)$$

resultando un *error relativo de la indicación de cero* :

$$\frac{\Delta O_{\Delta}}{O_{\Delta}} = 3.5\% , \quad (3B.14)$$

que coincide con el resultado anterior básicamente, lo que indica que el error en la observación de la división cero del compensador, repercute en igual cuantía, en la sobrestimación del error relativo de la media.

## D. Medida de los retardos producidos por las láminas.

Como sabemos , el máximo retardo se introducirá en aquellas posiciones que estén en la bisectriz de las líneas neutras, es decir a  $\pm 45^{\circ}$  de una de ellas . Entonces, al hacer incidir luz polarizada desde  $0^{\circ}$  a  $45^{\circ}$  de una de sus líneas neutras, se genera un desplazamiento de bandas que, a partir de ahora, notaremos por  $d$  (divisiones). Por tanto, el *retardo* introducido, será

$$\Delta\delta = 2\pi \Delta d/d_o . \quad (3B.15)$$

en donde  $d_o \equiv O_{\Delta}$  e  $\Delta d = d - d_o$ .

En este apartado es dónde necesitamos usar, alternativamente, luz blanca y luz monocromática. El motivo es que, con luz monocromática, todas las bandas oscuras son

similares, y en el giro de  $45^\circ$ , algunas desaparecen del campo, por tanto, no se sabe bien cuál es la raya de referencia cuyo desplazamiento se estaba midiendo.

Sin embargo, con luz blanca, sólo hay una línea *negra* para  $d_o = O_A$ , es decir, para aquella posición en que la anchura de las dos cuñas son iguales, compensando sus efectos, o lo que es igual, no introducen ningún desfase:  $\delta = 0$ , pero esto se cumple para todas las longitudes de onda contenidas en la luz blanca dando, por tanto, una raya negra. Lo que no ocurre en las demás posiciones, ya que entónces las demás líneas son coloreadas (Fig. 3B.3). Esta línea negra sirve de referencia y podemos medir con facilidad su desplazamiento al girar la muestra. Posteriormente, se afinan las medidas, teniendo ya una idea de su cuantía y posición de la línea de referencia, con luz monocromática, que proporciona unas líneas más oscuras, estrechas y mejor definidas.

Así pues, conocido el retardo  $\Delta\delta$  y el espesor medio  $D$ , dado en la Tabla 3B.1, podemos obtener el valor de la birrefringencia mediante la expresión

$$n_e - n_o = \frac{\lambda \Delta\delta}{2\pi D}, \quad (3B.16)$$

Y por tanto, considerando  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$  (promedio del doblete de la luz de sodio), si sustituimos la expresión (3B.15) en la (3B.16), resulta

$$n_e - n_o = \frac{\lambda \Delta d}{d_o D}. \quad (3B.17)$$

## E. Medidas experimentales.

En los primeros resultados experimentales que obtuvimos apreciamos que, a pesar de la aparente homogeneidad de las citadas muestras, obteníamos distintos valores de birrefringencia a  $\pm 45^\circ$  del valor angular de una línea neutra, así como también ocurría el mismo suceso al acometer las medidas en la otra línea neutra, teniendo sólo en común el *valor de empalme*:  $\text{Birref}(\theta_1 + 45^\circ) = \text{Birref}(\theta_2 - 45^\circ)$ , siendo  $\theta_2 = \theta_1 + 90^\circ$ , por lo ya explicado anteriormente.

Pero como esto no siempre ocurre, procedimos a determinar la birrefringencia donde, la suponemos de valor máximo, es decir, a  $\pm 45^\circ$  (si las líneas neutras forman entre sí un ángulo de  $90^\circ$ ) y en las que esto no suceda a  $\alpha = \pm(\theta_1 - \theta_2)/2$ , siendo:  $\theta_1 = \text{Ang.}(l.n. 1)$  y  $\theta_2 = \text{Ang.}(l.n. 2)$ , lo cual es una primera prueba de su heterogeneidad (esto es idéntico a que algunas se observen "zonadas", con el microscopio de polarización, según el lenguaje de los geólogos)

Como criterio de ordenación de las muestras es aproximadamente el de su aumento de espesor, pero, realmente hemos adoptado el orden de obtención o fabricación.

Muestra	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$	Birrefringencia ( $n_e - n_o$ )			$X_c$ (Grado cristalinid.)
				$\theta_1 - \alpha$	$\theta_1 + \alpha = \theta_2 - \alpha$	$\theta_2 + \alpha$	
1	27	117	45	$-2.04 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	$-1.92 \cdot 10^{-3}$	0.527
2	55	145	45	$-2.39 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$-2.13 \cdot 10^{-3}$	0.553
3	46	128	41	$-1.57 \cdot 10^{-3}$	$8.42 \cdot 10^{-4}$	$-1.30 \cdot 10^{-3}$	0.548
4	70	157	$43^{\circ} 30'$	$-4.80 \cdot 10^{-4}$	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$-6.16 \cdot 10^{-4}$	0.549
5	50	140	45	$-2.14 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$-1.73 \cdot 10^{-3}$	0.354
6	50	140	45	$9.86 \cdot 10^{-4}$	$-1.02 \cdot 10^{-3}$	$7.57 \cdot 10^{-4}$	0.532
7	65	155	45	$-1.57 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$-1.17 \cdot 10^{-3}$	0.315
8	0	90	45	$3.50 \cdot 10^{-4}$	$-4.91 \cdot 10^{-4}$	$3.49 \cdot 10^{-4}$	0.456
9	43	133	45	$6.30 \cdot 10^{-4}$	$-1.45 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.449
10	61	151	45	$6.67 \cdot 10^{-4}$	$-8.70 \cdot 10^{-4}$	$6.35 \cdot 10^{-4}$	0.491
11	45	133	44	$3.07 \cdot 10^{-3}$	$-3.93 \cdot 10^{-3}$	$3.21 \cdot 10^{-3}$	0.477
12	33	125	46	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$-1.92 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$	0.471

**TABLA 3B.2** Tabla donde se exponen los valores de los ángulos de ambas líneas neutras, del intervalo medio angular, así como los tres valores de la birrefringencia y el grado de cristalinidad.

Otro de los problemas con que nos hemos encontrado al intentar medir los ángulos de las líneas neutras ha sido que, en algunas de las muestras, no obtenemos para ninguna posición angular determinada una *oscuridad* total, sino una *traza oscura* mas estrecha que el campo de visión, que para un ángulo determinado aparece por un lado y conforme giramos la muestra se va desplazando por el campo, hasta ocultarse por el otro extremo para otro valor angular mayor. En consecuencia, que en vez de tener un ángulo determinado y fijo para la primera línea neutra, obtenemos un *espectro de valores que representan a la posición de la citada línea neutra*. En estas circunstancias, hemos tomado el *valor medio*, que aproximadamente se corresponde con la posición centrada en el campo de observación.

$\theta$	$\delta n$	$\theta'$	$\delta n'$
22	-0.00111	10	0.00239
25	$9.82003 \cdot 10^{-4}$	13	0.00198
28	$-8.022 \cdot 10^{-4}$	16	0.00167
31	$7.33044 \cdot 10^{-4}$	19	0.00136
34	$6.22396 \cdot 10^{-4}$	22	0.00111
37	$4.97917 \cdot 10^{-4}$	25	$9.82003 \cdot 10^{-4}$
40	$4.70255 \cdot 10^{-4}$	28	$-8.022 \cdot 10^{-4}$
43	$3.87269 \cdot 10^{-4}$	31	$7.33044 \cdot 10^{-4}$
46	$2.48959 \cdot 10^{-4}$	34	$6.22396 \cdot 10^{-4}$
49	$1.10648 \cdot 10^{-4}$	37	$4.97917 \cdot 10^{-4}$
52	$4.14931 \cdot 10^{-5}$	40	$4.70255 \cdot 10^{-4}$
55	0	43	$3.87269 \cdot 10^{-4}$
58	$2.35127 \cdot 10^{-4}$	46	$2.48959 \cdot 10^{-4}$
61	$4.84086 \cdot 10^{-4}$	49	$1.10648 \cdot 10^{-4}$
63	$6.22396 \cdot 10^{-4}$	52	$4.14931 \cdot 10^{-5}$
67	$7.88369 \cdot 10^{-4}$	55	0
70	$9.26679 \cdot 10^{-4}$	58	$2.35127 \cdot 10^{-4}$
		61	$3.45776 \cdot 10^{-4}$
		64	$4.84086 \cdot 10^{-4}$
		67	$5.11748 \cdot 10^{-4}$
		70	$5.80903 \cdot 10^{-4}$
		73	$6.50058 \cdot 10^{-4}$
		76	$7.19213 \cdot 10^{-4}$
		79	$7.88369 \cdot 10^{-4}$
		82	$8.57524 \cdot 10^{-4}$
		85	$9.26679 \cdot 10^{-4}$
		87	$9.95834 \cdot 10^{-4}$
		90	0.00109
		93	0.00118
		96	0.00127
		99	0.00134
		102	

**TABLA 3B.3** Intervalo restringido de valores del ángulo para la *muestra 2* y sus correspondientes valores de birrefringencia medidos. También se incluye el intervalo ampliado de valores del ángulo, así como los de su birrefringencia, para la misma muestra.

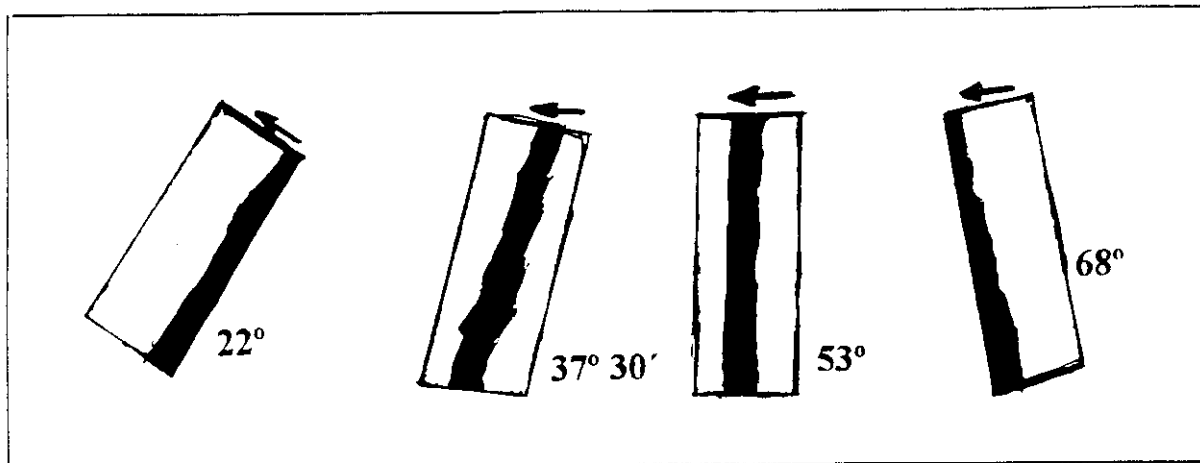
Así, por ejemplo, en el caso de la *muestra 2*, cuya evolución como línea neutra se expone en la Fig. 3B.4, su citado *espectro angular* se extiende de  $22^\circ$  a  $68^\circ$ , por lo que hemos tomado en la Tabla 3B.2 como *valor medio*:  $55^\circ$  (hemos de aclarar que, en este caso particular, este valor no es el que corresponde a la media aritmética, sino en aquel que la traza oscura estaba mejor centrada). Representados estos valores gráficamente y ajustados por mínimos cuadrados a una *recta*:  $F_1 = m_1 \cdot \theta + c_1$  (Fig. 3B.5) y se tienen como valores representativos:  $m_1 = 4.049 \cdot 10^{-5}$ ,  $c_1 = -0.00203$  y un coeficiente de correlación  $r_1 = 0.9887$ .

Con el fin de observar los efectos de esta anomalía, hemos determinado los valores de las birrefringencias cada  $2^\circ$ , desde el valor medio menos  $45^\circ$  hasta dicho valor medio más  $45^\circ$ , es decir desde  $10^\circ$  hasta  $102^\circ$ . Los resultados se exponen en la Tabla 3B.3, que pueden considerarse como una serie de valores, pertenecientes a una región aproximadamente rectilínea de una función coseniforme, en la que hemos efectuado un ajuste por mínimos cuadrados, obteniendo la *recta*:  $G = m_2 \cdot \theta + c_2$  (Fig. 3B.6), en donde  $m_2 = 3.54 \cdot 10^{-5}$ ,  $c_2 = -0.0020$  y un coeficiente de correlación lineal:  $r_2 = 0.9773$ .

Esto indica que, aunque la no uniformidad con que se presenta la determinación de la primera línea neutra, no influye, en principio, en la evolución de los valores de la birrefringencia de la citada muestra.

Una posible causa de que las líneas neutras no sean detectadas por una oscuridad uniforme y rectilínea del campo visual, tanto a través del montaje del compensador como a través del microscopio de polarización, puede deberse a que las direcciones de las cadenas ultramicroscópicas del polímero (prácticamente paralelas), que soportan esta dirección privilegiada (eje rápido o lento) en algunas muestras, no sean rectilíneas sino que posean una especie de mezcla de zonas lineales de distinta dirección, como las maclas en los minerales (lo que en geología se refiere como *muestras zonadas*) y que para nuestro estudio se manifiestan como si poseyeran cierta curvatura (Fig. 3B.4). Así al ir efectuando el giro del portamuestras, se van oscureciendo zonas lineales que, en ese momento, son paralelas a esta dirección y con el giro, van pasando de unas a las siguientes, dando este desplazamiento angular la sensación visual de desplazamiento de la zona oscura por la muestra.

Otras muestras que presentan un fenómeno del mismo tipo son: *muestra 5*, cuyo espectro va desde  $42^\circ$  a  $58^\circ$ , y en la que hemos tomado como valor "medio":  $50^\circ$ . Dentro del conjunto de las que hemos considerado como fundamentales, por las razones ya enunciadas, la *muestra 9*, de espectro:  $35^\circ$  a  $50^\circ$ , con valor "medio":  $43^\circ$ , la *muestra 7*, de  $50^\circ$  a  $95^\circ$ , y v.m.:  $65^\circ$ . Y, por último, la *muestra 8*, mas especial en su comportamiento, pues en  $55^\circ$  nacen dos trazos oscuros y finos a ambos lados del campo óptico y, conforme giramos la muestra, se van



**FIG. 3B.4.** Evolución y representación de una línea neutra anómala, perteneciente a la muestra 2 en cuatro posiciones, con valor angular creciente de izquierda a derecha.

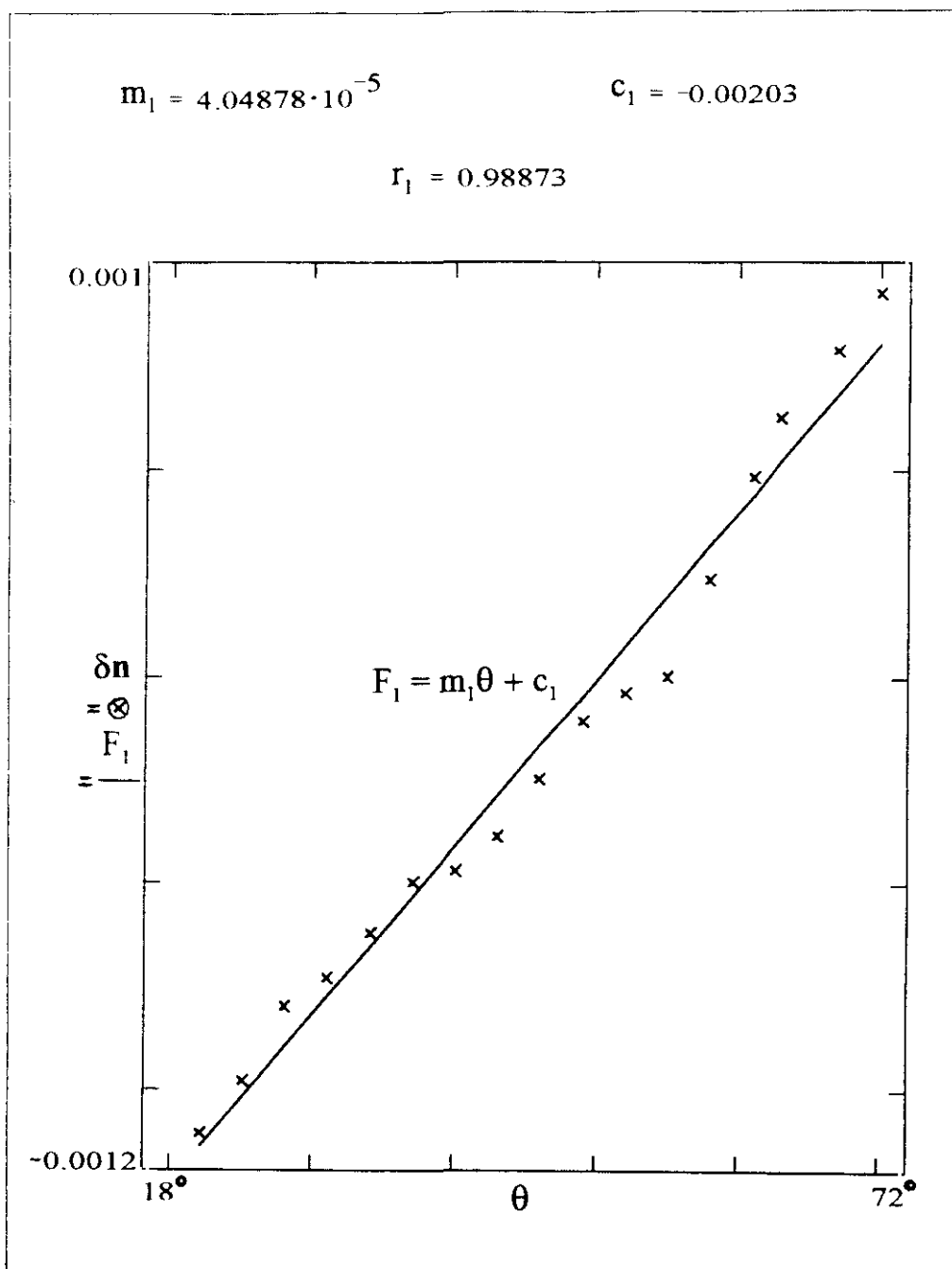
aproximando, hasta converger y unirse en el centro aproximadamente, para un valor angular de  $90^\circ$  que, tomaremos como valor "medio". Toda esta fenomenología no afecta a la cristalinidad en su aspecto cuantitativo, pero sí en el cualitativo pues estos fenómenos pueden venir causados por la no linealidad de las cadenas de microcristales o bien por su distinta transmitancia en las diversas zonas barridas por la iluminación del sistema óptico del montaje del compensador.

### 3B.1.4 Tratamiento de los resultados.

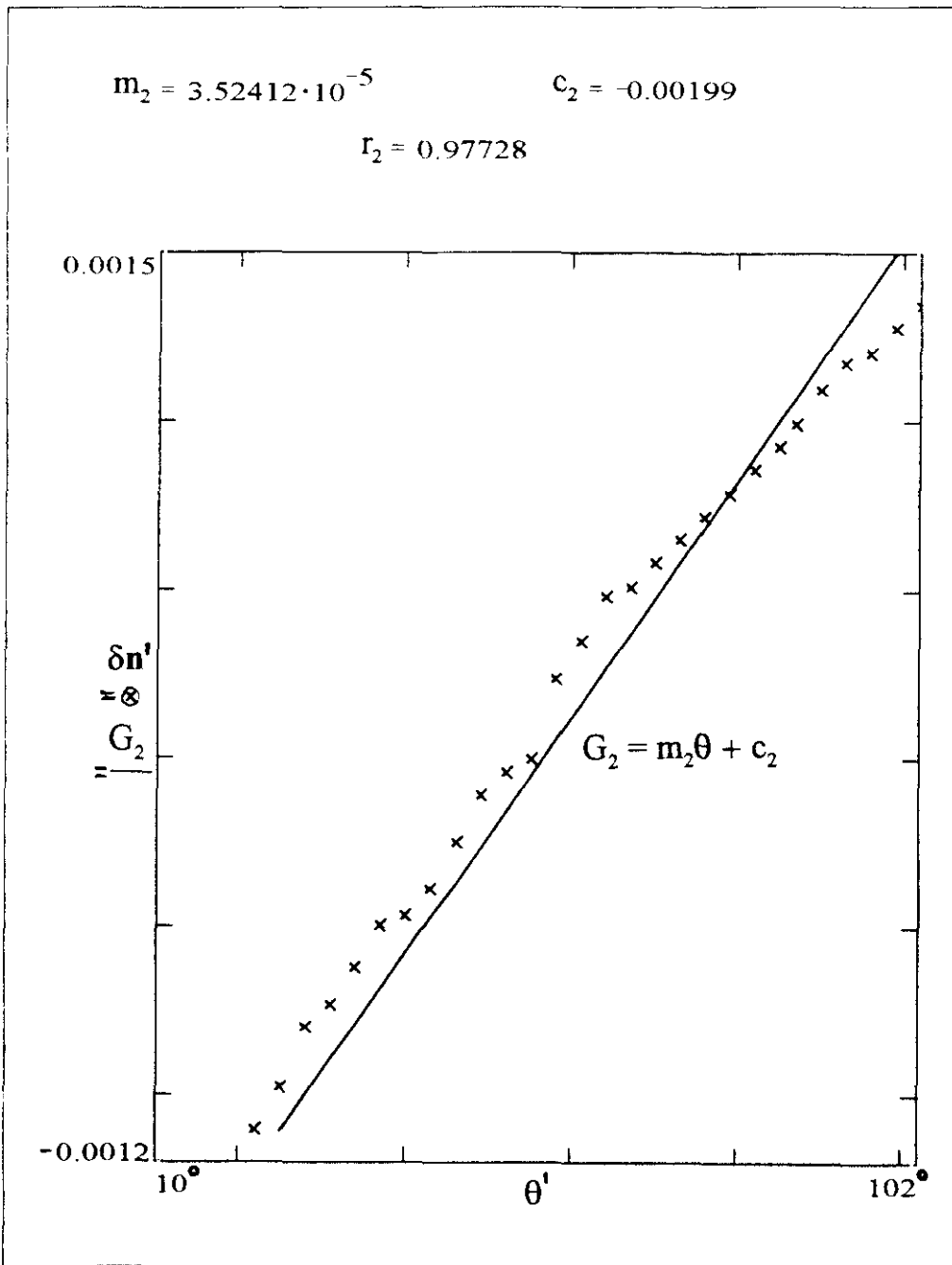
Los valores de la birrefringencia contenidos en la Tabla 3B.2, muestran que  $\theta_2 + \alpha$  no coincide casi nunca con el valor correspondiente a  $\theta_1 - \alpha$ , lo cual indica una disimetría, con una periodicidad de  $\pi$  radianes, como posteriormente comprobaremos.

Como primer tratamiento vamos a representar los valores obtenidos para la birrefringencia de las muestras 7, 9, 8, 10 y 12, respectivamente en las siguientes figuras: 3B.7, 3B.8, 3B.9, 3B.10 y 3B.11, con objeto de obtener unos ajustes matemáticos que nos proporcionen unas funciones, para, posteriormente, incluirlos en una teoría global.

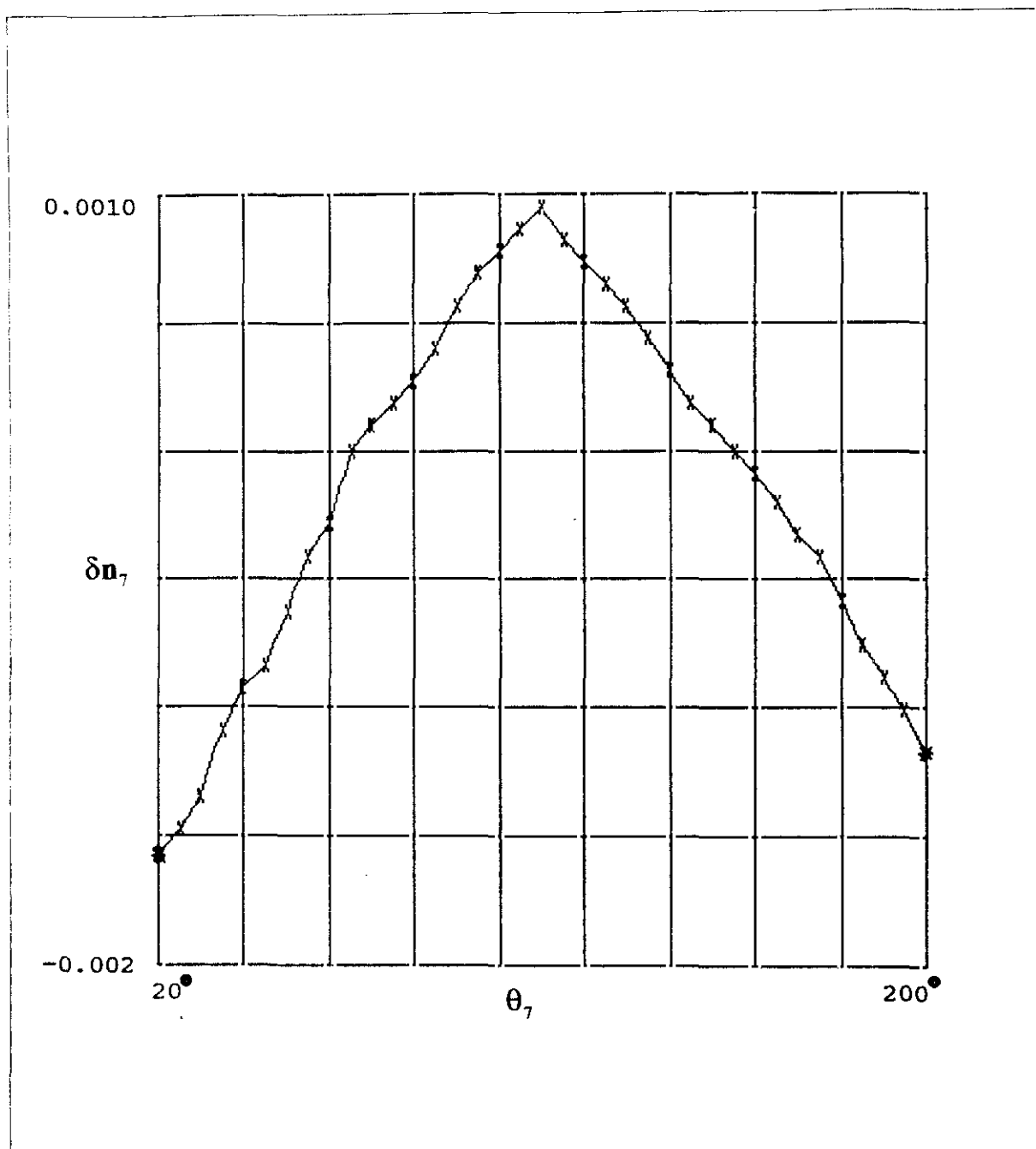
La birrefringencia presenta alteraciones pues su comportamiento no sería totalmente cosenoidal, sino que podría darse una posible influencia de las transmitancias paralela y perpendicular con una función característica en "diente de sierra" y, por otro lado, la de una *lamina desfasadora*, cuya función característica es siempre un *coseno*, siendo su acción conjunta una posible causa de las diferencias en los puntos extremos. Para comprobarlo



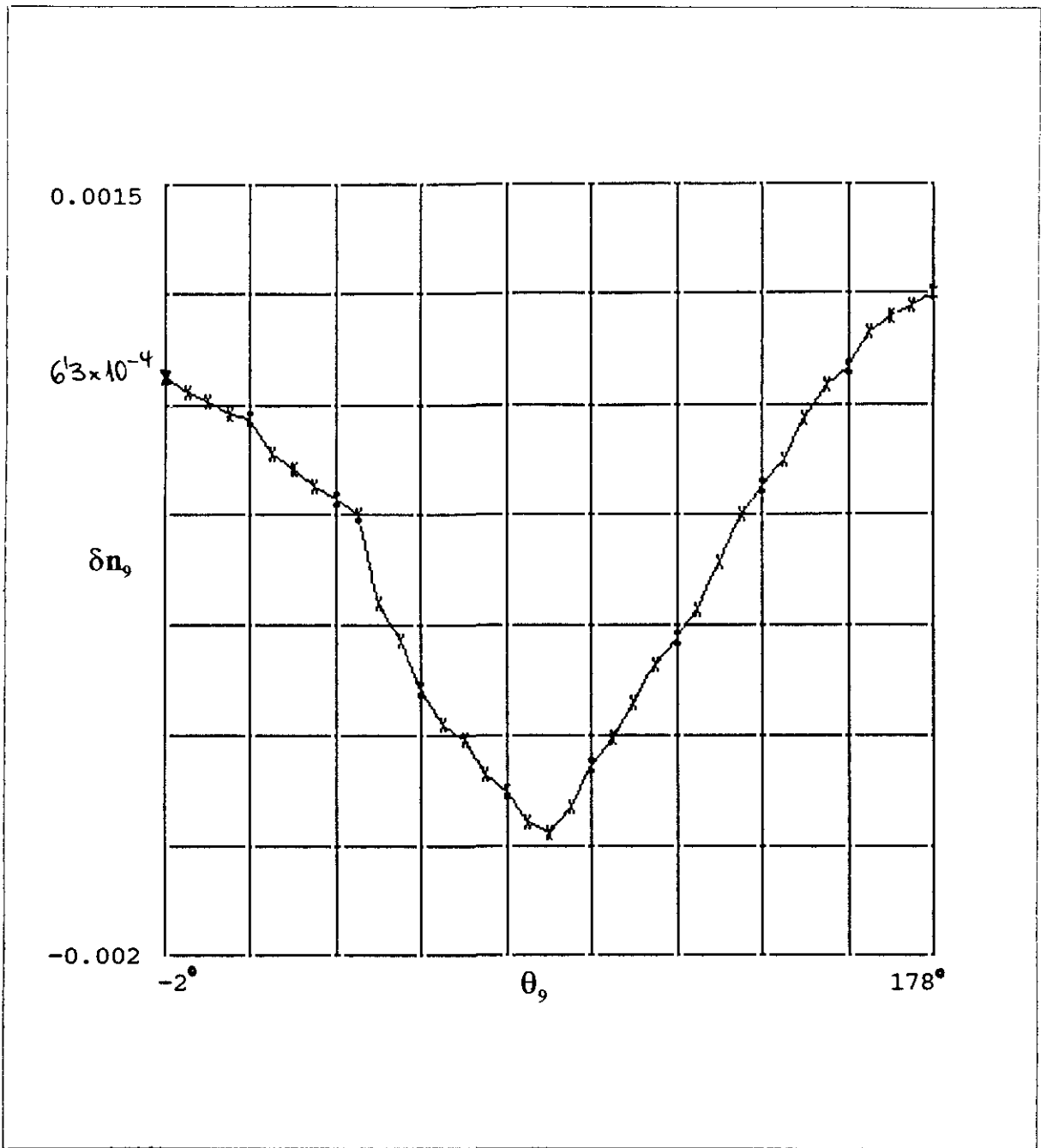
**FIG. 3B.5** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 2 en función de su intervalo restringido de valores del ángulo de giro real.



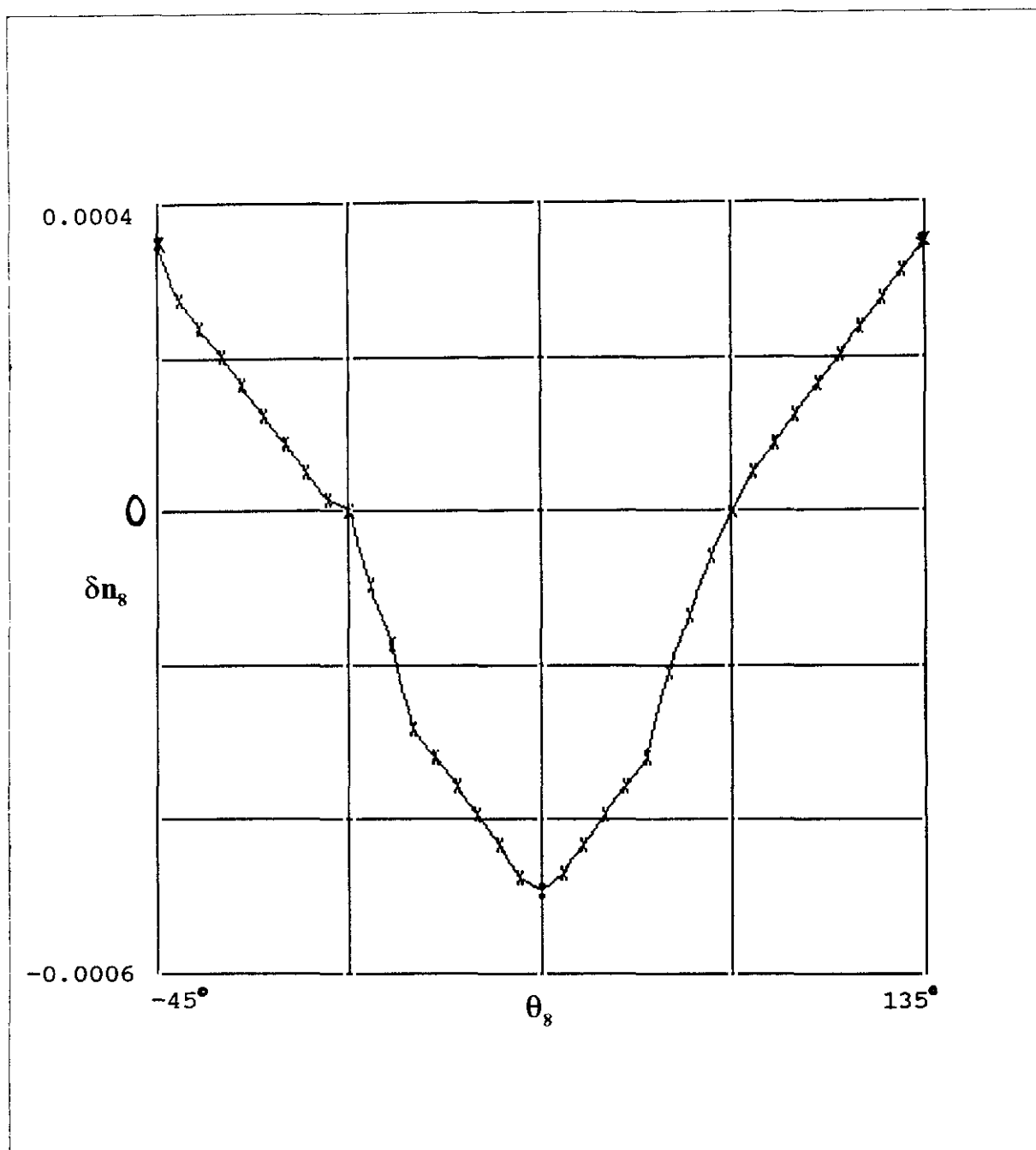
**FIG. 3B.6** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 2 en función de su intervalo ampliado de valores del ángulo de giro real.



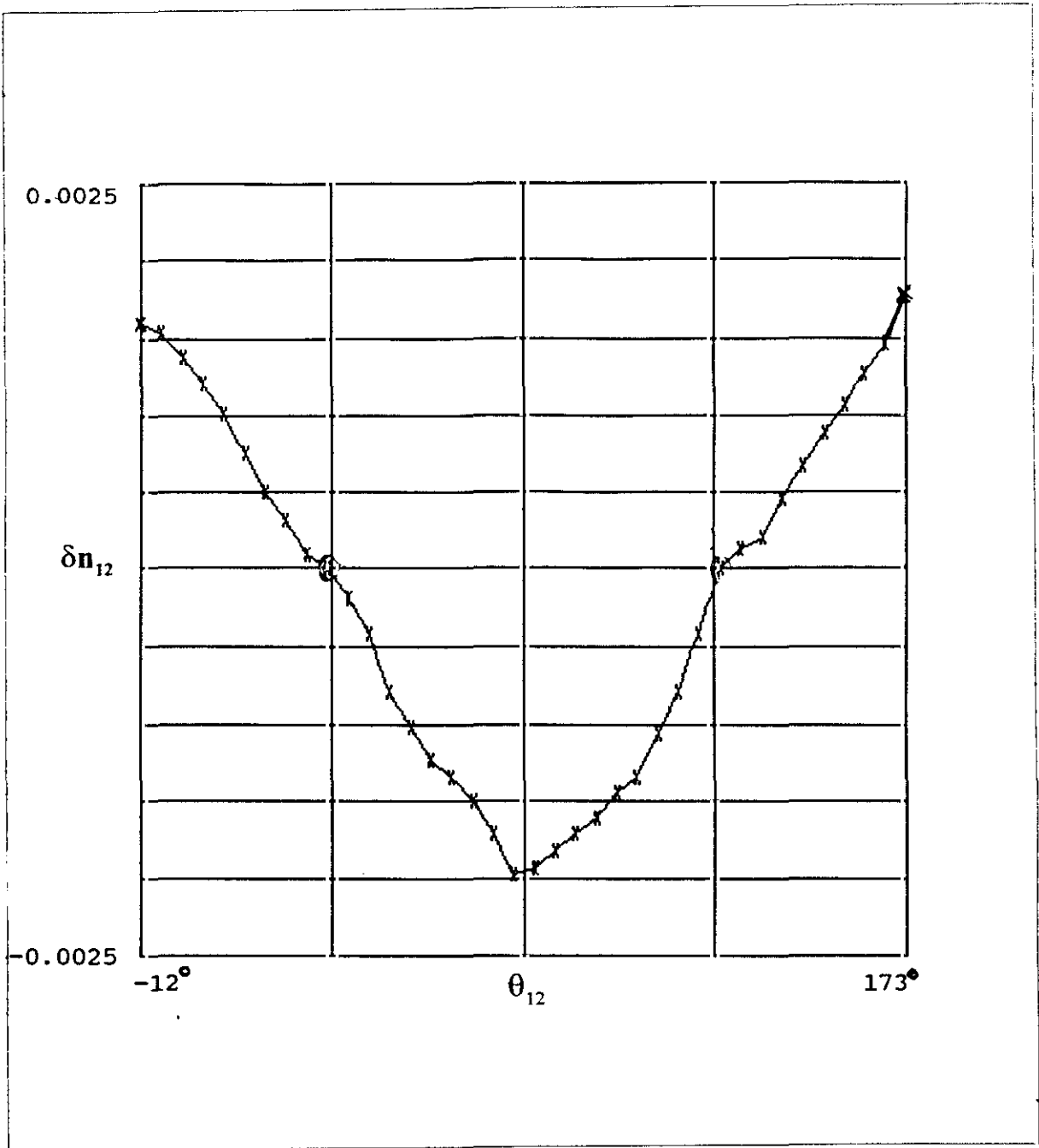
**FIG. 3B.7** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 7 en función del intervalo de valores del ángulo de giro real, desde  $\theta_1 - \alpha$  hasta  $\theta_2 + \alpha$ .



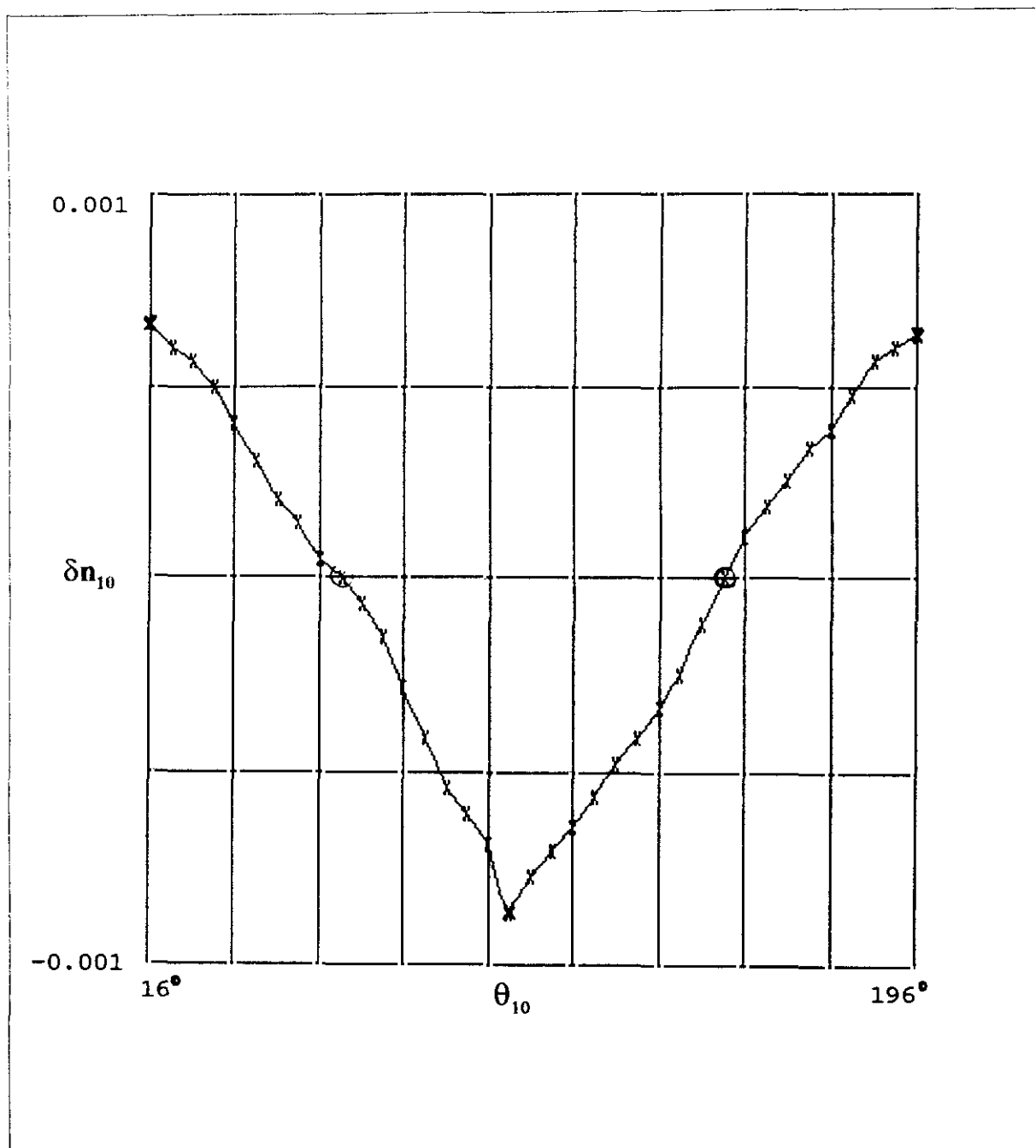
**FIG. 3B. 8** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 9 en función del intervalo de valores del ángulo de giro real, desde  $\theta_1 - \alpha$  hasta  $\theta_2 + \alpha$ .



**FIG. 3B.9** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 8 en función del intervalo de valores del ángulo de giro real, desde  $\theta_1 - \alpha$  hasta  $\theta_2 + \alpha$ .



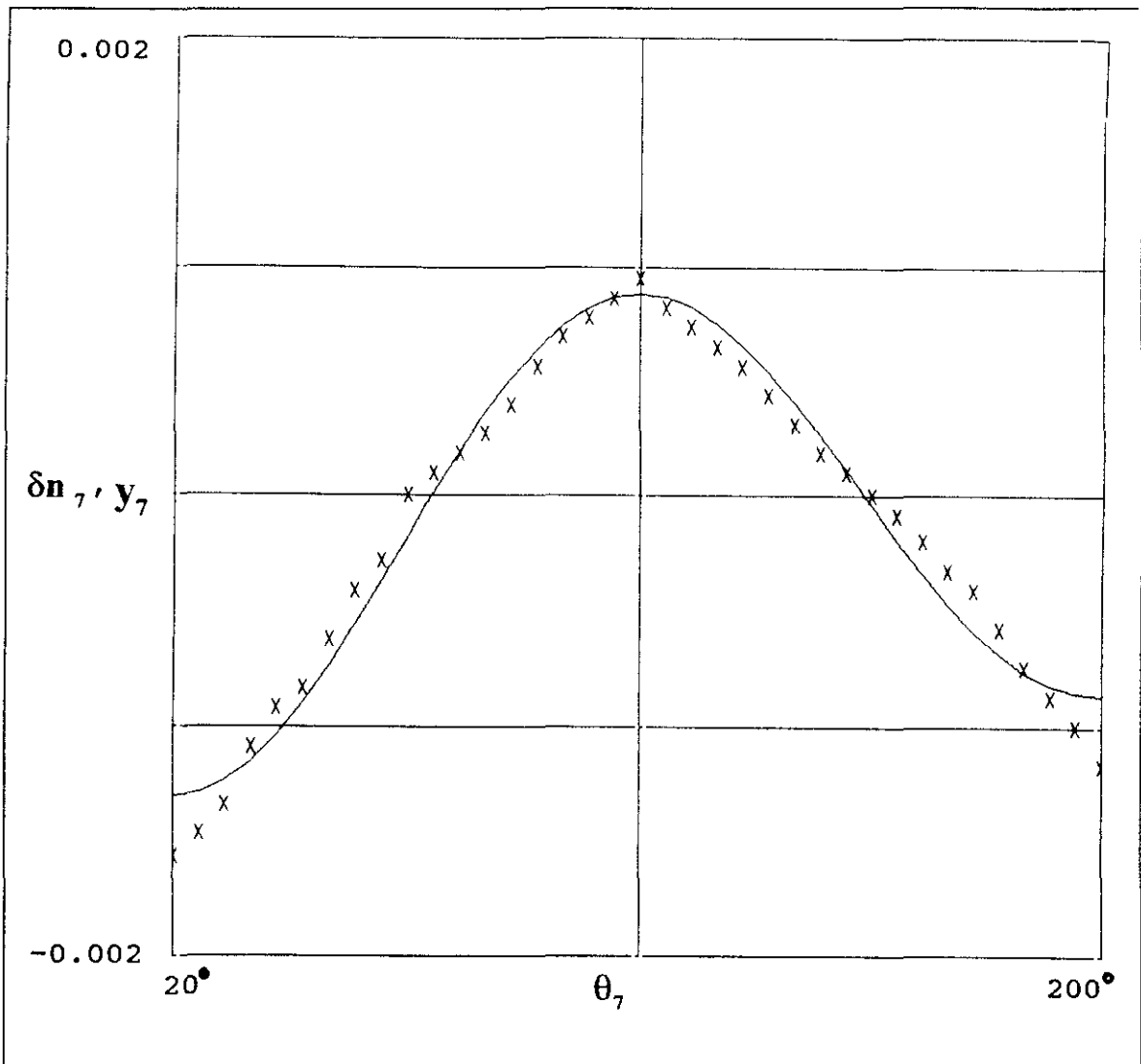
**FIG. 3B.10** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 12 en función del intervalo de valores del ángulo de giro real, desde  $\theta_1 - \alpha$  hasta  $\theta_2 + \alpha$ .



**FIG. 3B.11** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia de la muestra 10 en función del intervalo de valores del ángulo de giro real, desde  $\theta_1 - \alpha$  hasta  $\theta_2 + \alpha$ .

hemos encontrado una serie de *funciones producto* (salvo una pequeña traslación auxiliar que hemos empleado para conseguir un ajuste óptimo) del tipo "*diente de sierra*" desplazadas :  $y_1 = \pm p(\alpha\theta \pm \beta)$  por otra trascendente del tipo *coseno de un ángulo doble* ( porque así se reduce el ciclo completo de  $2\pi$  a  $\pi$  ) ya que , es en este intervalo de ángulos donde hemos efectuado las medidas de birrefringencia en donde vamos a ajustar la función :  $y_2 = \cos(2\theta - \varphi)$ , el valor del desfase corresponde al ángulo donde se han iniciado las medidas :  $\theta_1 - \alpha$ . Para ver si es factible nuestra hipótesis, vamos a tomar las medidas de birrefringencias de la *muestra 7*, cuyos valores vienen representados en la Fig. 3B.12

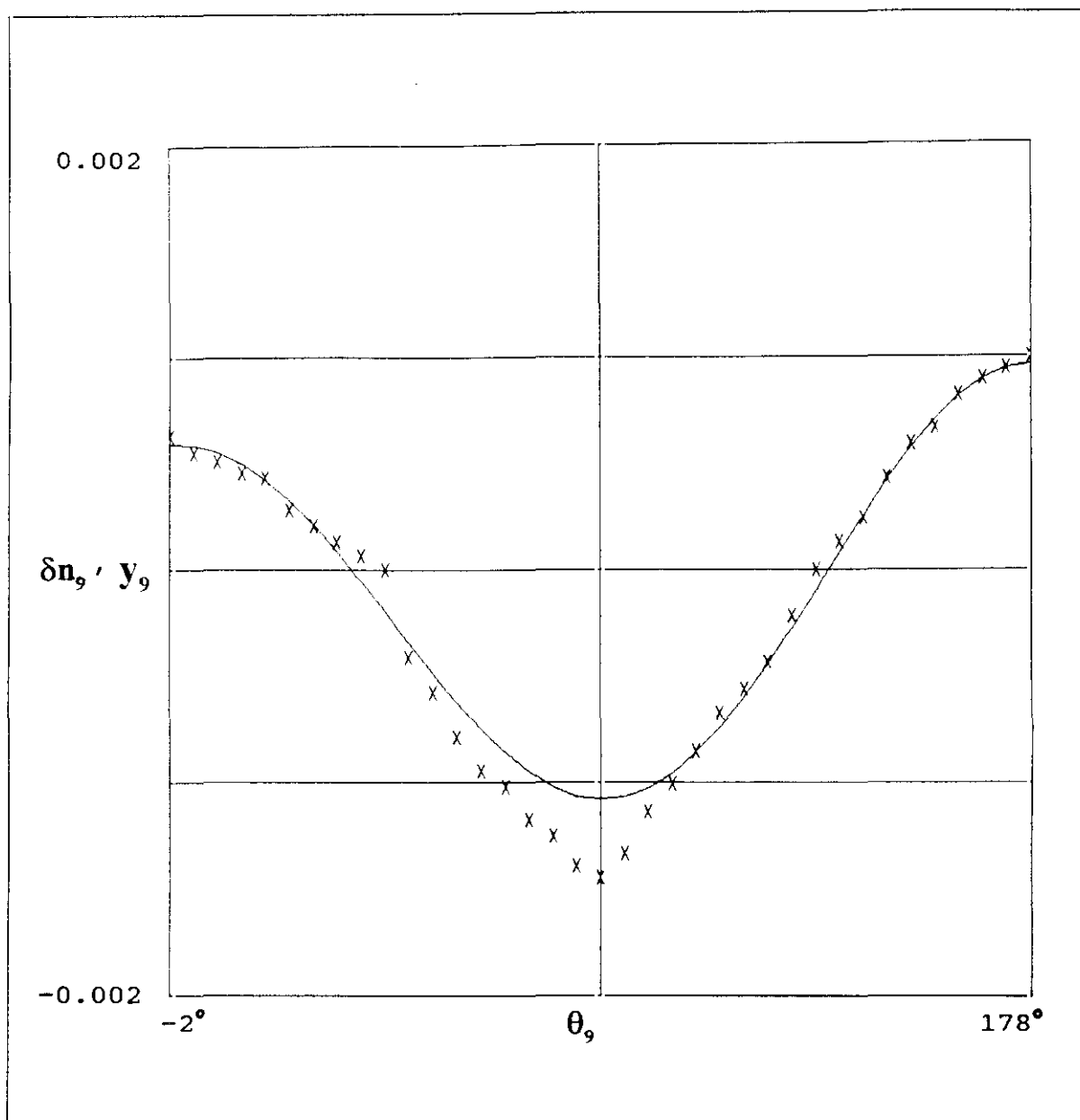
Después de múltiples ensayos matemáticos, con su aporte gráfico correspondiente, hemos podido comprobar que el ajuste óptimo se consigue calculando la ecuación de la recta que pasa por los dos puntos extremos, multiplicada por un coseno del tipo ya explicado.



**FIG. 3B.12** Representación gráfica del ajuste de los valores de la birrefringencia de la muestra 7, que también están representados por (x).

$$y_7 := 0.8 \cdot \left[ 0.55 \cdot \frac{10^{-3}}{180} \cdot \theta_i - 1.57 \cdot 10^{-3} \right] \cdot \cos \left[ \frac{\pi}{90} \cdot \theta_i - 2.2 \cdot \frac{\pi}{9} \right] - 0.10 \cdot 10^{-3} \quad (3B.18)$$

con un *coeficiente de correlación*, después de un ajuste por mínimos cuadrados, entre los valores de la birrefringencia obtenida y la función  $y_7$ , de **0.9863**.



**FIG. 3B.13** Representación gráfica del ajuste de los valores de la birrefringencia de la muestra 9, que también están representados por (x).

Vamos a efectuar el mismo tratamiento para la *muestra 9*, cuyos valores se hallan representados en la Fig. 3B.13 por tanto, actuando de idéntica manera, hemos obtenido la expresión :

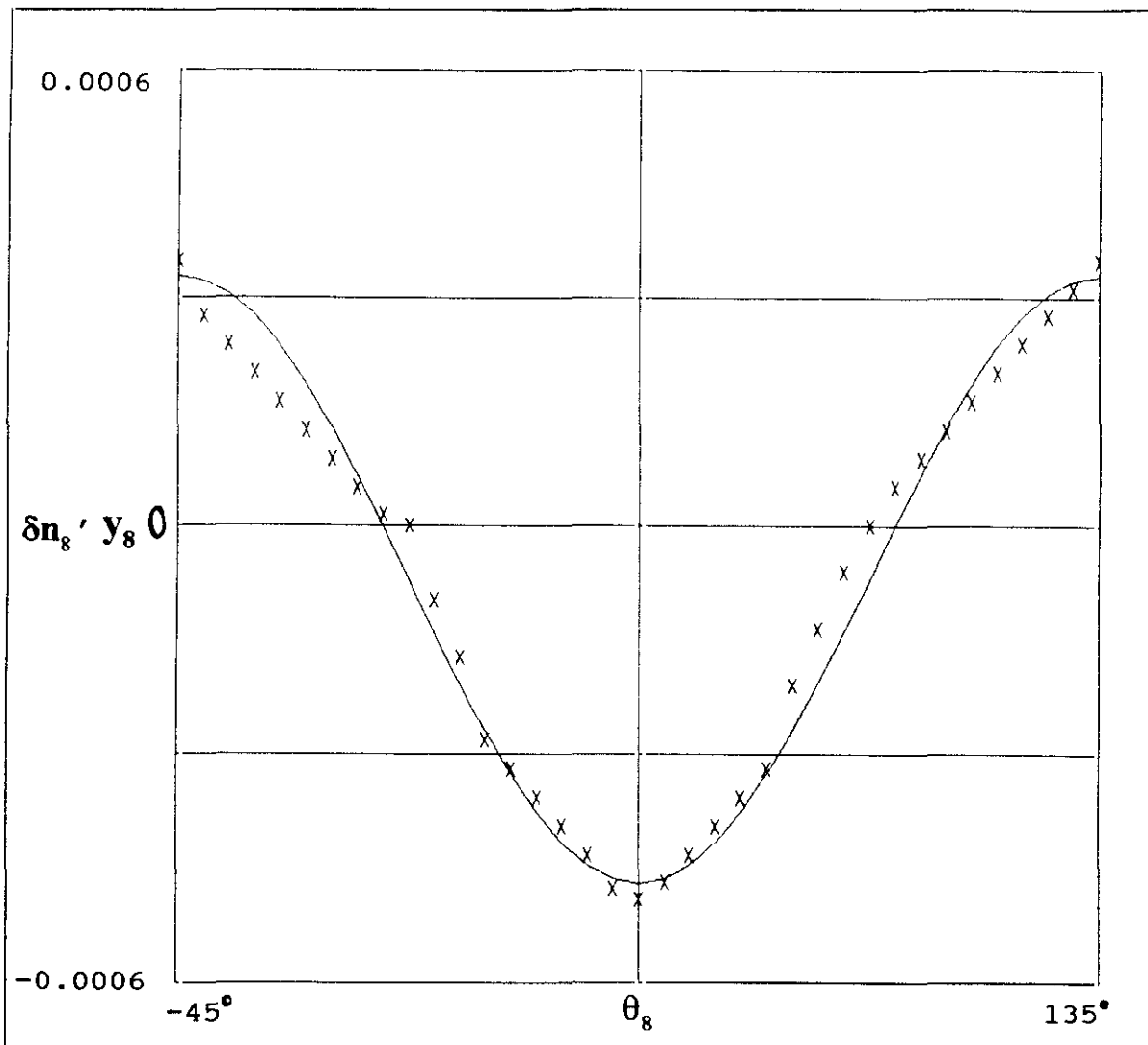
$$y_9 := \left[ 0.37 \cdot \frac{10^{-3}}{180} \cdot \theta_i + 0.75 \cdot 10^{-3} \right] \cdot \cos \left[ 2 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \theta_i + 3.5 \cdot \frac{\pi}{90} \right] - 0.15 \cdot 10^{-3} \quad (3B.19)$$

obteniendo un *coeficiente de correlación*, entre ambas funciones, de valor **0.9911**.

Pasemos a la *muestra 8*, cuyos valores vienen dados por su representación gráfica discreta en la Fig. 3B.14. Sometidos al mismo proceso de ajuste que los anteriores, ha resultado, por ser los puntos inicial y final de igual valor exactamente, una expresión matemática más sencilla, que viene expresada por:

$$y_8 := -0.4 \cdot 10^{-3} \cdot \cos \left[ \frac{\pi}{90} \cdot \theta_i - \frac{\pi}{2} \right] - 0.7 \cdot 10^{-4} \quad (3B.20)$$

con un *coeficiente de correlación* entre ambas funciones igual a **0.9907**.

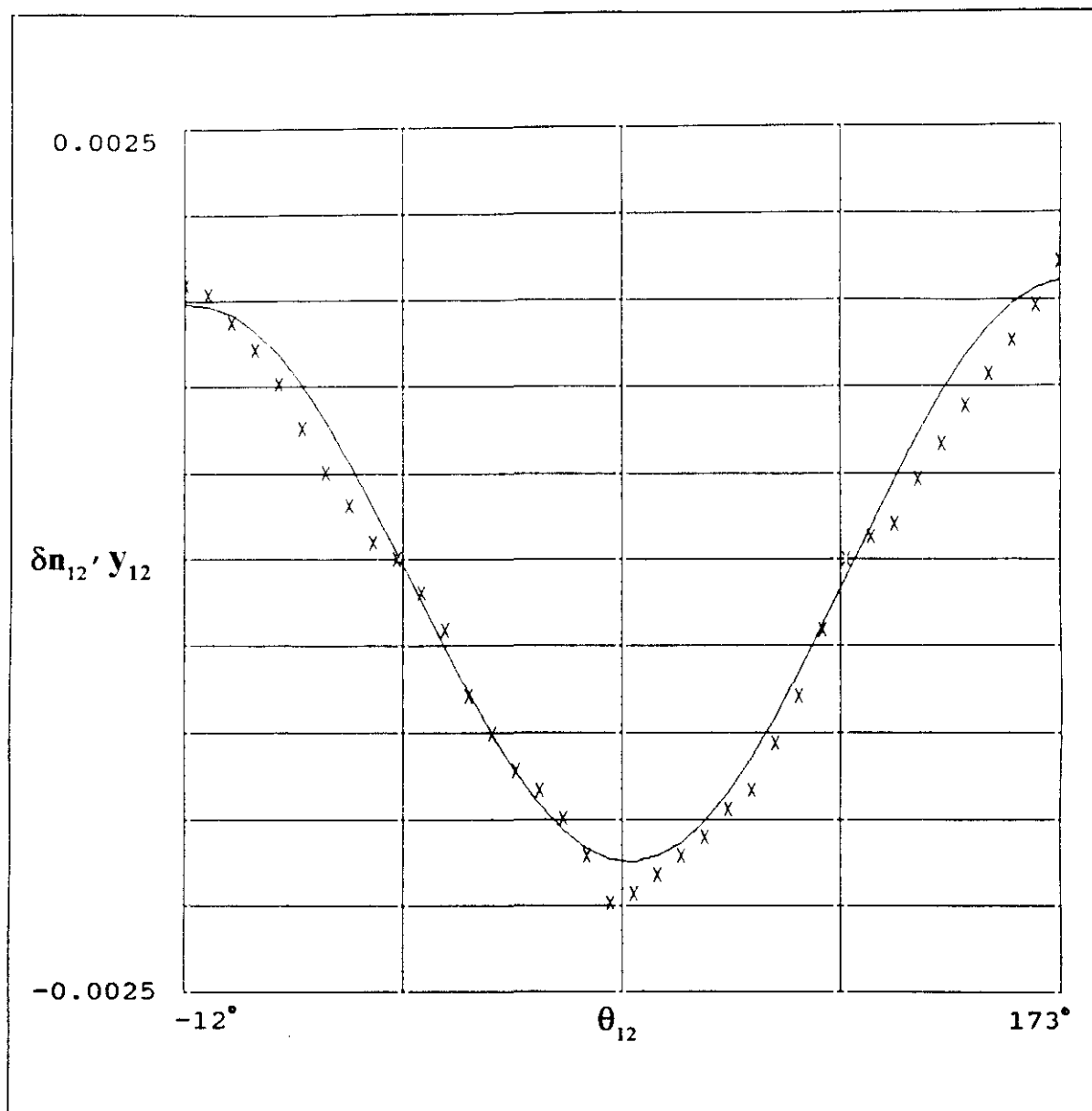


**FIG. 3B.14** Representación gráfica del ajuste de los valores de la birrefringencia de la muestra 8, que también están representados por (x).

Si consideramos la siguiente *muestra 12*, cuyos valores de birrefringencia están representados gráficamente en la anterior Fig. 3B.15, que tratados adecuadamente mediante el método ya explicado, resulta como curva de ajuste la expresión:

$$y_{12} := \left[ 0.13 \cdot \frac{10^{-3}}{185} \cdot \theta + 1.59 \cdot 10^{-3} \right] \cdot \cos \left[ 2 \cdot \frac{\pi}{185} \cdot \theta + 3.5 \cdot \frac{\pi}{30} \right] - 10^{-4} \quad (3B.21)$$

Representada gráficamente, se obtiene



**FIG. 3B.15** Representación gráfica del ajuste de los valores de la birrefringencia de la muestra 12, también representados aquí por (x).

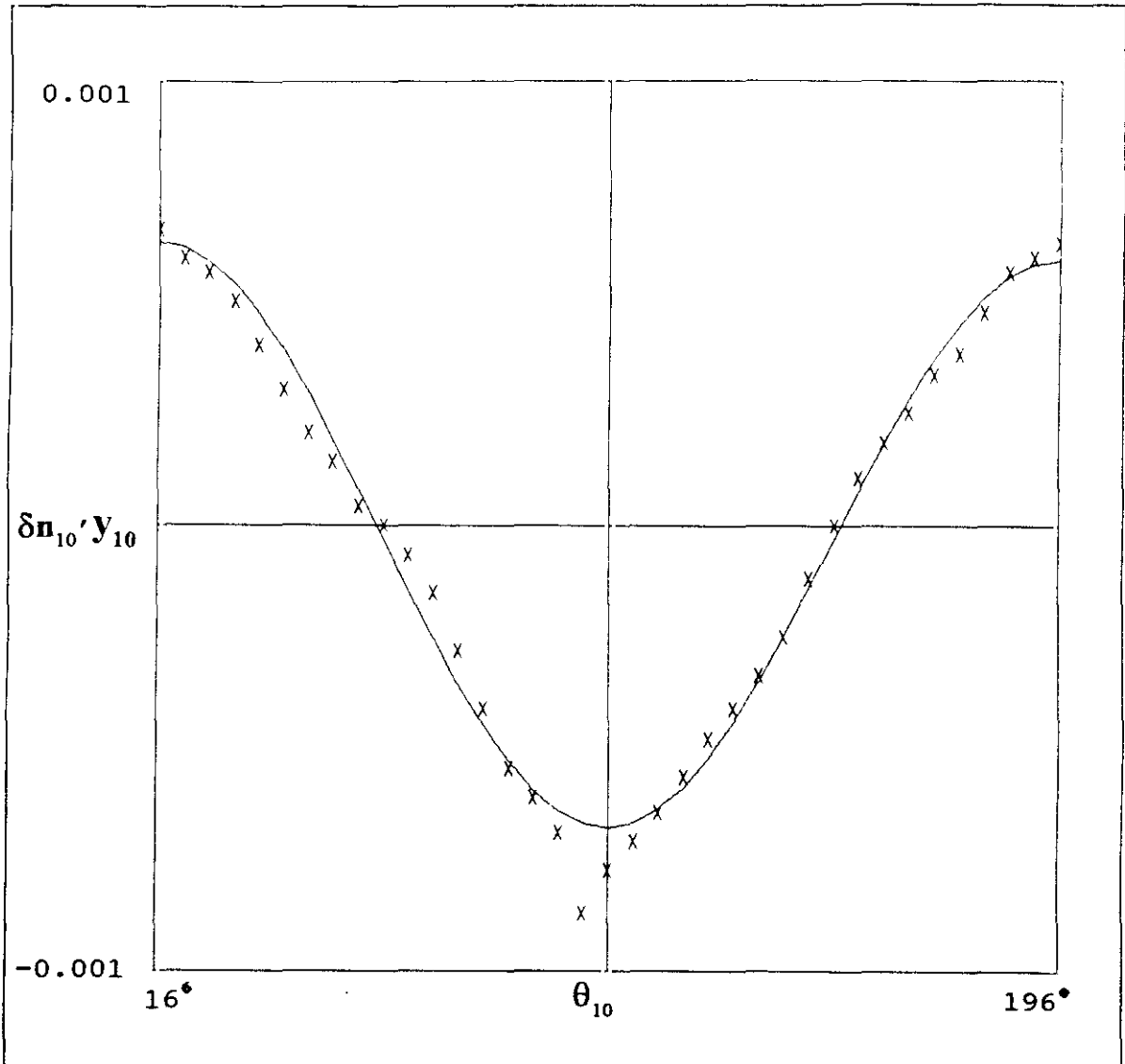
con un **coeficiente de correlación** cuyo valor es **0.9941**.

Pasemos finalmente, a considerar la última *muestra 10*, cuyos valores se hallan representados gráficamente en la Fig. 3B.16, los cuales, sometidos como todos los anterio-

res al idéntico proceso de ajuste, ha resultado la expresión :

$$y_{10} := \left[ -0.41 \cdot \frac{10^{-4}}{180} \cdot \theta_i + 0.67 \cdot 10^{-3} \right] \cdot \cos \left[ \frac{\pi}{90} \cdot \theta_i - 16 \cdot \frac{\pi}{90} \right] - 0.3 \cdot 10^{-4} \quad (3B.22)$$

que representada gráficamente , de igual forma , obtenemos



**FIG. 3B.16** Representación gráfica del ajuste de los valores de la birrefringencia de la muestra 10, que también están representados por (x).

con un *coeficiente de correlación* entre las dos funciones discreta y continua, que vale 0.9925.

### 3B.1.5 Una interpretación teórica.

En este apartado vamos a plantear una interpretación teórica en el formalismo del cálculo de Jones [3.31] que abarque a todo el sistema óptico ligado al compensador de Babinet, con todos los elementos necesarios para la determinación de las birrefringencias.

#### 1) Introducción.

Tipos de matrices.

a) *Polarizador lineal que actúa paralelamente al eje X :*

$$P_{\parallel} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow P_{\parallel} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = P_{\parallel} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3B.23)$$

$$\text{siendo } P_{\parallel}^2 \leq \frac{1}{2} \Rightarrow P_{\parallel} \leq \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (3B.24)$$

b) *Polarizador lineal que actúa paralelamente al eje Y :*

$$P_{\perp} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow P_{\perp} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = P_{\perp} \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \end{pmatrix}, \quad (3B.25)$$

$$\text{siendo } P_{\perp}^2 \leq \frac{1}{2} \Rightarrow P_{\perp} \leq \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (3B.26)$$

c) *Rotación del plano de polarización un ángulo  $\alpha$  y  $-\alpha$ , respectivamente*

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \operatorname{sen} \alpha \\ -\operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \\ \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (3B.27)$$

d) *Lámina de fase (o que introduce un desfase  $2\delta = 2(\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})$ ) :*

$$\begin{pmatrix} e^{-i2\delta_{\parallel}} & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta_{\perp}} \end{pmatrix} = e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix}. \quad (3B.28)$$

## 2) Coeficientes de transmisión.

Vamos a considerar estos elementos como parámetros trascendentes que más adelante tendremos en consideración. Por definición, se consideran

$$t_{\parallel} = \frac{2}{n_{\parallel} + 1} \quad \text{y} \quad t_{\perp} = \frac{2}{n_{\perp} + 1}, \quad (3B.29)$$

$$\text{Si designamos por} \quad n_{\perp} - n_{\parallel} = n_o - n_e = N, \quad (3B.30)$$

y posteriormente, siendo  $d$  el espesor medio de la lámina

$$\Delta = (n_e - n_o)d = -Nd, \quad (3B.31)$$

Entonces

$$t_{\perp} = \frac{2}{n_{\parallel} + N + 1} = \frac{2}{n_{\parallel} + 1} \left( 1 + \frac{N}{n_{\parallel} + 1} \right)^{-1}, \quad (3B.32)$$

que, desarrollando en serie:

$$t_{\perp} = t_{\parallel} \left( 1 - \frac{N}{n_{\parallel} + 1} \right) = t_{\parallel} \left( 1 - \frac{N}{2} t_{\parallel} \right), \quad (3B.33)$$

$$\text{Si ahora designamos por} \quad Nt_{\parallel} = C = 2\varepsilon = -\frac{\Delta}{d}t_{\parallel}, \quad (3B.34)$$

$$\text{resulta} \quad t_{\perp} = t_{\parallel} \left( 1 - \frac{C}{2} \right) = t_{\parallel} \left( 1 + \frac{t_{\parallel}}{2d} \Delta \right). \quad (3B.35)$$

## 3) Caso compuesto por dos polarizadores cruzados y una lámina de fase ideal.

En este caso consideramos los tres primeros elementos base, de forma que se considera que el efecto de éste conjunto es desfasar y rotar simultáneamente, según la matriz de amplitud

$$\begin{pmatrix} 0 \\ S_L^I \end{pmatrix} = P_{\perp} P_{\parallel} e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen} \alpha \\ \text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = P_{\perp} P_{\parallel} E_x e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sen} \alpha \cos \alpha [1 - e^{-i2\delta}] \end{pmatrix}. \quad (3B.36)$$

Si consideramos una lámina de media onda :  $2\delta_{\perp} = \pi \Rightarrow 2\Delta = \lambda/2$ , se verifica

$$\begin{pmatrix} 0 \\ S_L^I \end{pmatrix}_{\frac{\lambda}{2}} = P_{\perp} P_{\parallel} E_x \begin{pmatrix} 0 \\ 2\text{sen}\alpha \cos\alpha \end{pmatrix} = P_{\perp} P_{\parallel} E_x \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sen}2\alpha \end{pmatrix}. \quad (3B.37)$$

que, como vemos corresponde a un *rotor*.

Ahora consideramos la situación de esta *lámina ideal de fase* actuando como *rotor* del plano de polarización y desfasador o modificador de la fase con la variación del ángulo  $\theta$ . En este caso la matriz resultante será

$$\begin{aligned} & e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\text{sen}\alpha \\ \text{sen}\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha & \text{sen}\alpha \\ -\text{sen}\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} = \\ & = e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} \cos^2\alpha + e^{-i2\delta} \text{sen}^2\alpha & (1 - e^{-i2\delta}) \text{sen}\alpha \cos\alpha \\ (1 - e^{-i2\delta}) \text{sen}\alpha \cos\alpha & \text{sen}^2\alpha + e^{-i2\delta} \cos^2\alpha \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3B.38)$$

#### 4) Caso de un compensador de Babinet ideal acompañado de los tres elementos del caso anterior.

En este caso vamos a considerar al compensador de Babinet como una lámina "anti-fase", cuya matriz representativa será como la ya vista en 1) pero con una fase contraria.

Esta matriz, *localmente* nos resulta *cero*, pues al multiplicarse por la contraria, la resultante es la matriz *unidad*. Por tanto, al aplicarla en la expresión (3B.36) se anula el corchete, resultando  $S = 0$ .

En otros puntos aparece un desfase  $2\delta_i^c(\alpha) \propto 2\delta_i^c(\theta)$ , resultando una matriz de fase total

$$e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{\parallel}^c)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2[\delta - \delta_i^c(\theta)]} \end{pmatrix} = e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{\parallel}^c)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{4\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta)} \end{pmatrix}, \quad (3B.39)$$

en donde hemos considerado  $[\delta - \delta_i^c(\theta)] = 2\pi/\lambda \Delta_i^c(\theta)$ .

Por tanto, la *respuesta en amplitud*, será

$$\begin{pmatrix} 0 \\ S_c^I \end{pmatrix} = \frac{P_{\perp} P_{\parallel}}{2} e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{\parallel}^c)} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sen}2\alpha [1 - e^{-i2[\delta - \delta_i^c(\theta)]}] \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{P_{\perp} P_{\parallel}}{2} e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} \Delta_i^c} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sen} 2\alpha \left[ 1 - e^{-i \frac{4\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta)} \right] \end{pmatrix}. \quad (3B.40)$$

Luego la respuesta ideal en intensidad,  $R_c^I$ , será

$$R_c^I = \begin{pmatrix} 0 & S_c^{I*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S_c^I \end{pmatrix} = S_c^{I*} S_c^I = P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 E_x^2 \text{sen}^2 2\alpha \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta) = \quad (3.48)$$

$$= P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 E_x^2 \text{sen}^2 2\alpha \text{sen}^2 [\delta - \delta_i^c(\theta)]. \quad (3B.41)$$

Esta última expresión puede también escribirse

$$R_c^I = \frac{1}{4} P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 E_x^2 \left[ \cos 2 \left[ \alpha - \frac{\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta) \right] - \cos 2 \left[ \alpha + \frac{\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta) \right] \right]^2 = \quad (3B.42)$$

$$= \frac{1}{4} P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 E_x^2 \left\{ \cos [2\alpha - [\delta - \delta_i^c(\theta)]] - \cos [2\alpha + [\delta - \delta_i^c(\theta)]] \right\}^2. \quad (3B.43)$$

En la situación particular "local", se verifica que  $P_{\perp}^2 = P_{\parallel}^2 = 1/2$  y  $E_x^2 = I_0$  (intensidad incidente), así como  $\alpha = \theta = \pi/4$  y  $\Delta_i^c(\pi/4) = \lambda/2\pi [(\delta - \delta_i^c)(\pi/4)] = 0$  (Cero Babinet). Y la respuesta local será

$$R_c^I\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{4} I_0 \text{sen}^2 \frac{\pi}{2} \text{sen}^2 0 = 0.$$

En otros puntos o ángulos, será

$$R_c^I(\theta) = \frac{1}{4} I_0 \text{sen}^2 2\alpha \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_i^c(\theta). \quad (3B.44)$$

##### 5) Caso de dos polarizadores cruzados y una lámina de fase real.

El hecho de la existencia de índices de refracción distintos en las dos líneas neutras de la lámina de fase, así como la variación del índice extraordinario con el ángulo  $\theta$ , que nos proporciona dos valores distintos para dicho índice (lámina de fase anisótropa y sólo localmente homogénea), así como, posteriormente, la presencia del compensador de Babinet introducen modificaciones en la respuesta óptica de las medidas de birrefringencia, conforme a los resultados experimentales que se pretende justificar.

Entonces, la matriz que representa a esta lámina de fase real será

$$L.F.R. = e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} t_{\parallel} & 0 \\ 0 & t_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\parallel} & 0 \\ 0 & t_{\perp} \end{pmatrix} = \quad (3B.45)$$

pero, teniendo en cuenta la expresión(3B.33) resulta

$$t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \left(1 - \frac{C}{2}\right)^2 e^{-i2\delta} \end{pmatrix} = \quad (3B.46)$$

si en el desarrollo de  $(1 - C/2)^2 \approx (1 - C)$ , si se desprecia el cuadrado del segundo término, quedará :

$$t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1 - C)e^{-i2\delta^R(\theta)} \end{pmatrix} = t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1 - C)e^{-i\frac{4\pi}{\lambda}\Delta_l^R(\theta)} \end{pmatrix}, \quad (3B.47)$$

Veamos ahora la incidencia de la señal real, o respuesta real de este sistema óptico tanto en amplitud como en intensidad :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ S_L^R \end{pmatrix} = t_{\parallel}^2 P_{\perp} P_{\parallel} e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen} \alpha \\ \text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1 - C)e^{-i\frac{4\pi}{\lambda}\Delta_l^R(\theta)} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \text{sen} \alpha \\ -\text{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2} t_{\parallel}^2 P_{\perp} P_{\parallel} e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 0 \\ \text{sen} 2\alpha \left[ 1 - (1 - C)e^{-i\frac{4\pi}{\lambda}\Delta_l^R(\theta)} \right] \end{pmatrix}. \quad (3B.48)$$

Por tanto, multiplicando la matriz o vector conjugado por la anterior(3B.48) la respuesta final en *intensidad* será

$$R_L^R = S_L^{R*} S_L^R = t_{\parallel}^4 I_o P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 \text{sen}^2 2\alpha \left[ \left(\frac{C}{2}\right)^2 + (1 - C) \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_l^R(\theta) \right]. \quad (3B.49)$$

*Ecuación de la respuesta final* : Si existen uno o varios valores de  $\theta$ , para los que se verifica que  $R_L^R = 0 \Rightarrow \left[\left(\frac{C}{2}\right)^2 = (C - 1) \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_l^R(\theta)\right]$ . (3B.50)

que expresada en función de la expresión(3B.34), resulta

$$\left[ \frac{t_{\parallel}}{2d} \Delta_l^R(\theta) \right]^2 = - \left[ 1 + \frac{\Delta_l^R(\theta)}{d} \right] \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_l^R(\theta). \quad (3B.51)$$

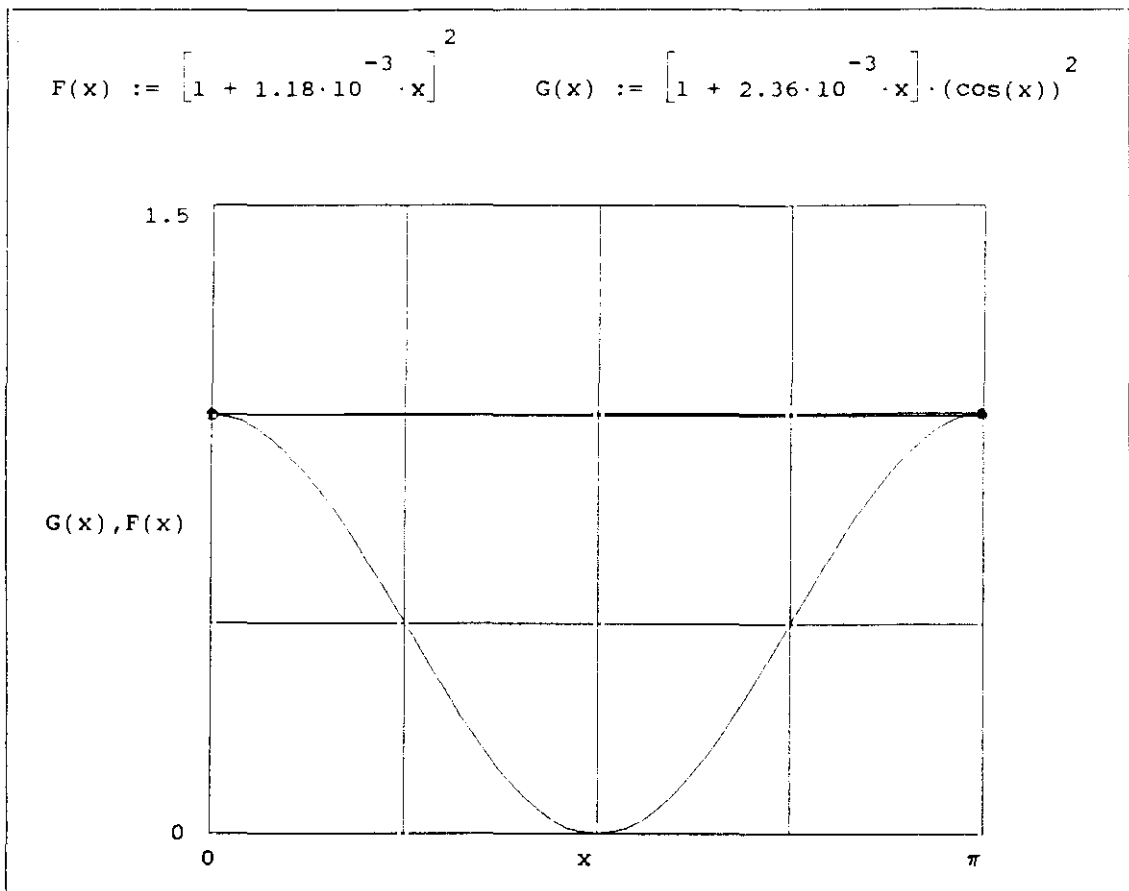
expresión que, para evitar este signo menos, puede escribirse también

$$\left[ 1 + \frac{t_{\parallel}}{2d} \Delta_l^R(\theta) \right]^2 = \left[ 1 + \frac{t_{\parallel}}{d} \Delta_l^R(\theta) \right] \cos^2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_l^R(\theta) \right). \quad (3B.52)$$

que también puede venir escrita en función de

$$\left( 1 - \frac{C}{2} \right)^2 = (1 - C) \cos^2 \delta_l^R(\theta). \quad (3B.53)$$

Ahora vamos a considerar, por ejemplo, la muestra 9, aplicando sus valores para representarla gráficamente y así poder interpretar su significado.



**FIG. 3B.17** Representación gráfica de la ecuación que cumplen los ceros de intensidad en el caso de la lámina de fase real.

En esta doble ecuación vemos que, en general, los ceros coinciden con los valores extremos de  $0$  y  $\pi$ , que representan la posición de una línea neutra, pero lo más interesante

es la curva inferior pues se trata de la curva de respuesta de la lámina en función del desfase producido por dicha lámina.

Ahora consideramos la situación de esta lámina de fase real cuando actúa en su doble vertiente : como rotora del plano de polarización y modificadora de la fase

$$e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \\ \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\parallel} & 0 \\ 0 & t_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{\parallel} & 0 \\ 0 & t_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \operatorname{sen} \alpha \\ -\operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

pero, teniendo en cuenta las expresiones(3B.45)y(3B.46),podemos saber la equivalencia de las tres matrices centrales :

$$t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1-C)e^{-i2\delta} \end{pmatrix} = t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i2\delta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -Ce^{-i2\delta} \end{pmatrix} \right] \quad (3B.54)$$

que vemos que la primera matriz de la suma corresponde al caso ideal y la segunda aparece por efecto de la corrección debida a la acción real de la lámina.

Ahora efectuamos el producto de las matrices del giro por la del efecto de corrección, resulta

$$\begin{aligned} t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\parallel}} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \\ \operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -Ce^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \operatorname{sen} \alpha \\ -\operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} = \\ = -t_{\parallel}^2 e^{-i2\delta_{\perp}} \begin{pmatrix} \operatorname{sen}^2 \alpha & -\operatorname{sen} \alpha \cos \alpha \\ -\operatorname{sen} \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \cdot C, \end{aligned} \quad (3B.55)$$

Esta última expresión(3B.55)hemos de sumarla con la correspondiente al caso ideal(3B.38) por la razón anteriormente explicada, con lo que resulta

$$t_{\parallel}^2 \begin{pmatrix} e^{-i2\delta_{\parallel}} \cos^2 \alpha + e^{-i2\delta_{\perp}} (1-C) \operatorname{sen}^2 \alpha & \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha [e^{-i2\delta_{\parallel}} - (1-C)e^{-i2\delta_{\perp}}] \\ \operatorname{sen} \alpha \cos \alpha [e^{-i2\delta_{\parallel}} - (1-C)e^{-i2\delta_{\perp}}] & e^{-i2\delta_{\parallel}} \operatorname{sen}^2 \alpha + e^{-i2\delta_{\perp}} (1-C) \cos^2 \alpha \end{pmatrix} \quad (3B.56)$$

5') Identificación formal de la lámina de fase real con una lámina ideal equivalente.

Para poder ejecutar esta identificación vamos a comparar los cuatro elementos reales de la expresión anterior(3B.56)con los de la anterior ideal(3B.38)pero con la notación idéntica pero dotada de un subrayado. Por tanto, ésto lo simbolizamos mediante la identidad

$$\begin{pmatrix} A^R & B^R \\ C^R & D^R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{A} & \underline{B} \\ \underline{C} & \underline{D} \end{pmatrix}, \quad (3B.57)$$

Entonces, a partir de esta identificación formal se obtiene

$$\begin{aligned} \underline{A}) \quad & e^{-i2\delta_{\parallel}} \cos^2 \underline{\alpha} + e^{-i2\delta_{\perp}} \text{sen}^2 \underline{\alpha} = t_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}} \cos^2 \alpha + e^{-i2\delta_{\perp}} (1 - C) \text{sen}^2 \alpha] \quad (a) \\ \left. \begin{array}{l} \underline{B}) \\ \text{y} \\ \underline{C}) \end{array} \right\} & (e^{-i2\delta_{\parallel}} - e^{-i2\delta_{\perp}}) \text{sen} \underline{\alpha} \cos \underline{\alpha} = t_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}} - (1 - C) e^{-i2\delta_{\perp}}] \text{sen} \alpha \cos \alpha \quad (b) \\ \underline{D}) \quad & e^{-i2\delta_{\parallel}} \text{sen}^2 \underline{\alpha} + e^{-i2\delta_{\perp}} \cos^2 \underline{\alpha} = t_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}} \text{sen}^2 \alpha + e^{-i2\delta_{\perp}} (1 - C) \cos^2 \alpha] \quad (c) \end{aligned}$$

Para su resolución en primer lugar vamos a efectuar la suma de (a) y (c):

$$e^{-i2\delta_{\parallel}} + e^{-i2\delta_{\perp}} = t_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}} + (1 - C) e^{-i2\delta_{\perp}}], \quad (3B.58)$$

En esta expresión compleja, hemos de igualar sus partes reales y después sus imaginarias, obteniendo de esta forma las dos ecuaciones:

$$\text{P.R.} \quad \cos 2\underline{\delta}_{\parallel} + \cos 2\underline{\delta}_{\perp} = t_{\parallel}^2 [\cos 2\delta_{\parallel} + (1 - C) \cos 2\delta_{\perp}], \quad (3B.59)$$

De donde, identificando término a término y componiendo, resulta

$$\cos 2\underline{\delta} = t_{\parallel}^4 (1 - C) \cos 2\delta = t_{\parallel}^2 t_{\perp}^2 \cos 2\delta, \quad (3B.60)$$

$$\text{P.I.} \quad \text{sen} 2\underline{\delta}_{\parallel} + \text{sen} 2\underline{\delta}_{\perp} = t_{\parallel}^2 [\text{sen} 2\delta_{\parallel} + (1 - C) \text{sen} 2\delta_{\perp}], \quad (3B.61)$$

y operando igualmente, se obtiene

$$\text{sen} 2\underline{\delta} = t_{\parallel}^4 (1 - C) \text{sen} 2\delta = t_{\parallel}^2 t_{\perp}^2 \text{sen} 2\delta, \quad (3B.62)$$

de la forma idéntica de las dos ecuaciones (3B.60) y (3B.62) implica la constancia de la tangente

$$\text{tg} 2\underline{\delta} = \text{tg} 2\delta. \quad (3B.63)$$

lo cual nos indica que a efectos de la tangente, el desfase ideal se comporta igual que el real, mientras que a efectos de seno y coseno son proporcionales a través de los cuadrados de las transmitancias paralela y perpendicular.

Veamos ahora si al introducir la lámina real se ha producido alguna alteración en el ángulo ideal de giro del plano de polarización  $\alpha$  :

De la ecuación(3B.57b) multiplicada por 1/2, si escribimos la parte real

$$\text{P.R.} \left[ \cos \underline{\delta}_{\parallel} - \cos \underline{\delta}_{\perp} \right] \text{sen} 2\underline{\alpha} = t_{\parallel}^2 \left[ \cos \delta_{\parallel} - (1 - C) \cos \delta_{\perp} \right] \text{sen} 2\alpha, \quad (3B.64)$$

pero teniendo en cuenta las expresiones derivadas de (3B.59) y (3B.61) las expresiones de los corchetes son idénticas, por tanto

$$\text{sen} 2\underline{\alpha} = \text{sen} 2\alpha, \quad (3B.65)$$

Por otra parte, si restamos en la expresiones (3B.57) la (c) de la (a), resulta

$$\cos 2\underline{\alpha} \left[ e^{-i2\underline{\delta}_{\parallel}} - e^{-i2\underline{\delta}_{\perp}} \right] = t_{\parallel}^2 \left[ e^{-i2\delta_{\parallel}} - (1 - C)e^{-i2\delta_{\perp}} \right] \cos 2\alpha, \quad (3B.66)$$

cuya parte real es

$$\cos 2\underline{\alpha} \left[ \cos \underline{\delta}_{\parallel} - \cos \underline{\delta}_{\perp} \right] = t_{\parallel}^2 \left[ \cos \delta_{\parallel} - (1 - C) \cos \delta_{\perp} \right] \cos 2\alpha, \quad (3B.67)$$

ocurriendo aquí igual que en el caso anterior, por tanto

$$\cos 2\underline{\alpha} = \cos 2\alpha \Rightarrow \underline{\alpha} = \alpha \pm K \frac{\pi}{2} \quad (3B.68)$$

Lo cual indica que no existe modificación de ángulos del plano de polarización al pasar del caso ideal al real, salvo en incrementos de  $\pi/2$ , que es dónde teóricamente se hallan las líneas neutras, por tanto, *sólo* hay cambio de fase debida a la *diferente transmitancia* o variación de la transmitancia de las líneas neutras debida a la aleatoriedad de los microcristales mas o menos orientados en una de estas direcciones.

## 6) Caso de lámina de fase real mas compensador real .

En este caso, análogamente a lo que vimos en el caso ideal [ caso 4)], aquí también hemos de introducir una nueva matriz "antifase" representativa del efecto real del compensador, que será

$$e^{+i2\underline{\delta}_{c\parallel}^R} T_{\parallel}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1 - D)e^{+i2\underline{\delta}_{c\perp}^R(\theta)} \end{pmatrix}, \quad (3B.69)$$

donde 
$$D = T_{\parallel} N^C, \quad (3B.70)$$

siendo  $T_{\parallel}$  la transmitancia paralela en el interior del compensador y

$$N^C = n_{\perp}^c - n_{\parallel}^c = n_o^c - n_e^c, \quad (3B.71)$$

así como el valor de la diferencia de caminos ópticos en el interior del compensador es

$$\Delta_C^R = (n_o^c - n_e^c) d^c = N^C d^c, \quad (3B.72)$$

de dónde podemos despejar  $N^C$ , y sustituida en la(3B.70) resulta

$$D = +\frac{T_{\parallel}}{d^c} \Delta_C^R, \quad (3B.73)$$

Si ahora relacionamos la matriz del compensador real(3B.69)con todos estos complementos, con la ya vista(3B.54)relativa a la acción real de la lámina de fase, resulta

$$t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{c\parallel}^R)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1-C)e^{-i2\delta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1-D)e^{-i2\delta_c^R} \end{pmatrix} = \\ t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{c\parallel}^R)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & (1-C)(1-D)e^{-i2[\delta - \delta_c^R(\theta)]} \end{pmatrix}, \quad (3B.74)$$

donde 
$$\delta - \delta_c^R(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_C^R, \quad (3B.75)$$

con lo cuál, la *matriz de respuesta total* será 
$$t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{c\parallel}^R)}.$$

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \alpha' + e^{-2(\delta - \delta_c^R)} (1-C)(1-D) \operatorname{sen}^2 \alpha' & \operatorname{sen} \alpha' \cos \alpha' [1 - (1-C)(1-D)e^{-i2(\delta - \delta_c^R)}] \\ \operatorname{sen} \alpha' \cos \alpha' [1 - (1-C)(1-D)e^{-i2(\delta - \delta_c^R)}] & \operatorname{sen}^2 \alpha' + e^{-i2(\delta - \delta_c^R)} (1-C)(1-D) \cos^2 \alpha' \end{pmatrix}, \quad (3B.76)$$

Comparando con la matriz de respuesta en amplitud para este caso del compensador ideal (3B.40) la correspondiente a este caso será

$$\begin{pmatrix} 0 \\ S_c^R \end{pmatrix} = \frac{1}{2} P_{\perp} P_{\parallel} t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 E_x e^{-i2(\delta_{\parallel} - \delta_{c\parallel}^R)} \begin{pmatrix} 0 \\ \operatorname{sen} 2\alpha' [1 - (1-C)(1-D)e^{-i\frac{4\pi}{\lambda} \Delta_C^R(\theta)}] \end{pmatrix}. \quad (3B.77)$$

Si aquí designamos  $H = (C - D)$ , es decir  $(1 - C)(1 - D) \cong 1 - (C - D) = 1 - H$ , (3B.78) donde hemos despreciado  $CD$ , por ser un efecto de interacción de segundo orden.

Entonces la matriz de *respuesta total* en intensidad será

$$R_c^R = \begin{pmatrix} 0 & S_c^{R*} \\ S_c^R & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S_c^R \end{pmatrix} = \frac{1}{4} P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 t_{\parallel}^4 T_{\parallel}^4 \text{sen}^2 2\alpha \left[ \left( \frac{H}{2} \right)^2 + (1 - H) \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_c^R \right]. \quad (3B.79)$$

respuesta que corresponde a la combinación de una lámina de fase *real* y un compensador de Babinet *real*.

Si ocurre que  $H = 0 \Leftrightarrow C = 0$  y  $D = 0 \Rightarrow R_c^R = R_c^I$ , pues  $\delta_c^R \cong \delta_c^I$  y si  $D = 0 \Rightarrow 1 - H = 1 - C$ , es decir  $H = C \Rightarrow R_c^R = R_L^R$ , por tanto, la expresión anterior (3B.79) es la más general pues abarca todos los casos anteriores. Sea  $R_c^R = 0$ .

$$\text{Lo cual} \Rightarrow \left( \frac{H}{2} \right)^2 + (1 - H) \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_c^R = \left( \frac{H}{2} \right)^2 + (1 - H) \text{sen}^2 \delta^R = 0, \quad (3B.80)$$

o sea :

$$\left( \frac{C+D}{2} \right)^2 = [(C+D) - 1] \text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_c^R = [(C+D) - 1] \text{sen}^2 \delta^R, \quad (3B.81)$$

$$\text{en donde designamos} \quad \delta^R(\theta) = (\delta - \delta_c^R)(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_c^R(\theta). \quad (3B.82)$$

Esta última ecuación (3B.80) puede transformarse fácilmente

$$(1 - H) \cos^2 \delta^R = \left( 1 - \frac{H}{2} \right)^2, \quad (3B.83)$$

o sea

$$[1 - (C+D)] \cos^2 (\delta - \delta_c^R)(\theta) = \left( 1 - \frac{C+D}{2} \right)^2, \quad (3B.84)$$

que también puede escribirse

$$\left[ 1 + \frac{t_{\parallel}}{d} 2\Delta - \frac{T_{\parallel}}{d_c} 2\Delta_c^R \right] \cos^2 (\delta - \delta_c^R)(\theta) = \left[ 1 + \frac{t_{\parallel}}{d} \Delta + \frac{T_{\parallel}}{d_c} \Delta_c^R \right]^2. \quad (3B.85)$$

Con objeto de representarla gráficamente vamos a considerar nuevamente la citada muestra 9. Sabemos que  $\lambda = 0.5893 \mu$ ,  $d = 63.5 \mu$ , y para calcular un espesor medio de cuarzo en el compensador, suponemos que se verifica  $\Delta_L = \Delta_c$ , es decir  $d(n_e - n_o) = d_c (n_e^c - n_o^c)$  y como son conocidos perfectamente los valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario del cuarzo:  $n_e^c = 1.5533$  y  $n_o^c = 1.5442$ .

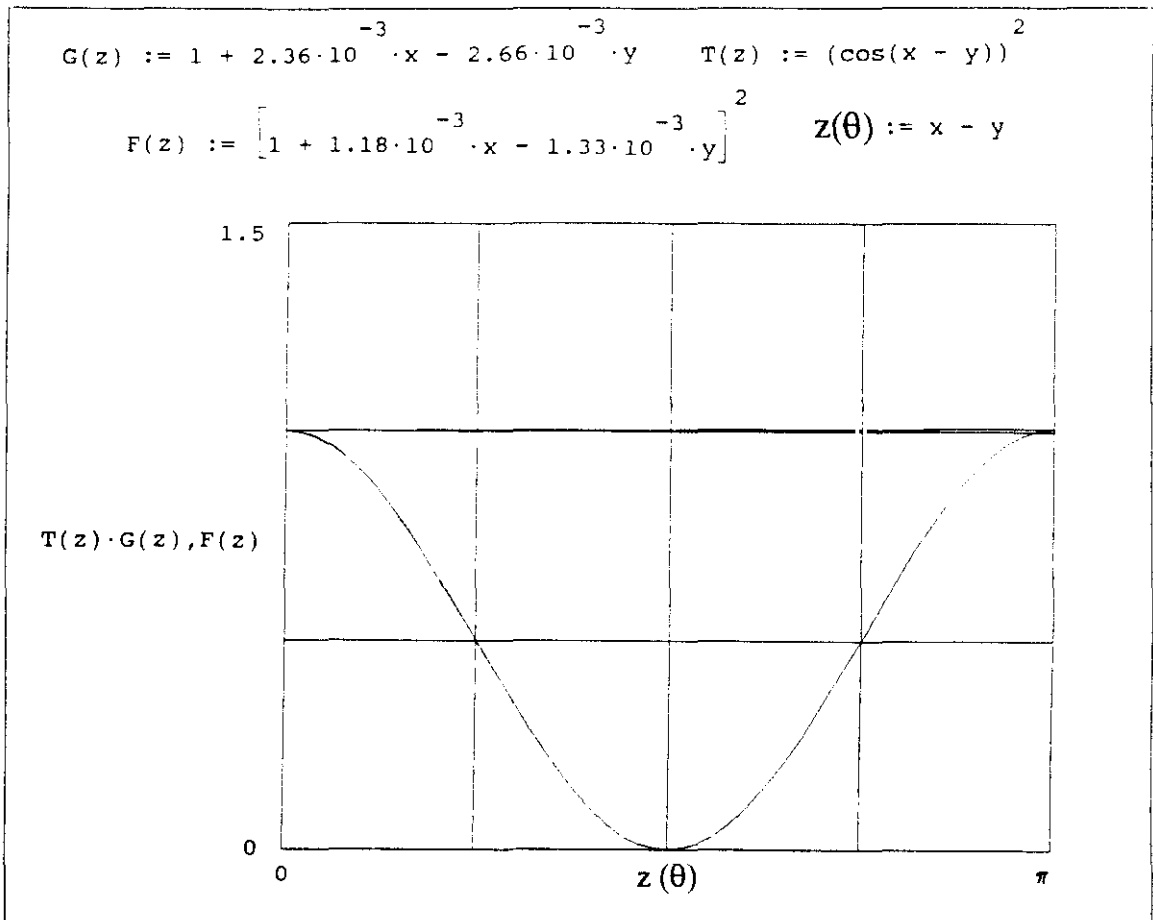
Entonces, su birrefringencia es fija y vale  $n_e^c - n_o^c = 0.091$ , que nos servirá para calcular los espesores medios de la lámina de cuarzo; por tanto  $T_{\parallel} = 0.7833$ , de donde

$$\frac{T_{\parallel}}{d_c} \Delta_c^R = \frac{T_{\parallel} \lambda}{2\pi d_c} = 1.33 \cdot 10^{-3} \quad \text{y} \quad \frac{t_{\parallel}}{d} \Delta = \frac{t_{\parallel} \lambda}{2\pi d} = 1.18 \cdot 10^{-3} \quad (3B.86)$$

por tanto la ecuación de respuesta total(3B.85)será

$$\left[ 1 + 2.36 \cdot 10^{-3} \delta - 2.66 \cdot 10^{-3} \delta_c^R \right] \cos^2(\delta - \delta_c^R) = \left[ 1 + 1.18 \cdot 10^{-3} \delta - 1.33 \cdot 10^{-3} \delta_c^R \right]^2 \quad (3B.87)$$

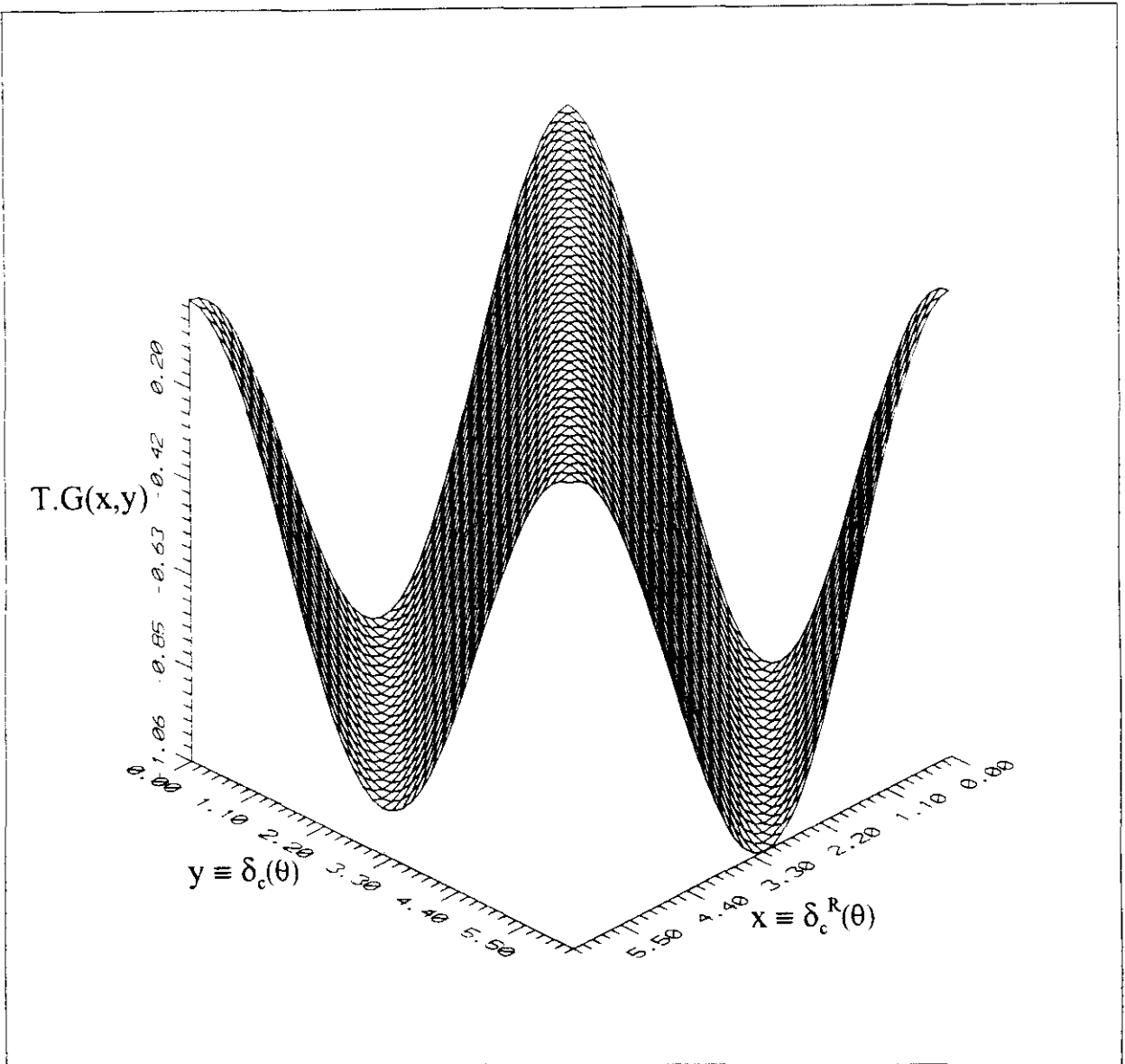
que representamos gráficamente a continuación



**FIG. 3B.18** Representación gráfica que cumplen los ceros de intensidad para el caso total de lámina de fase junto con el compensador de Babinet.

Esta ecuación por tener dos variables, puede ser representada en tres dimensiones, considerando cada variable entre 0 y  $2\pi$ , así como el ángulo sencillo en su primer miembro y

la mitad de la diferencia en el coseno del primer miembro de la ecuación(3B.85) con los valores ya sustituidos, que exponemos aquí



**FIG. 3B.19** Representación en tres dimensiones de la respuesta óptica del sistema formado por una lámina de fase y un compensador de Babinet.

Por fin vamos a exponer otra expresión de la respuesta real total, como continuación de la ya calculada en (3B.79) :

$$R_c^R = \frac{1}{4} P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 I_o t_{\parallel}^4 T_{\parallel}^4 \left\{ (H \operatorname{sen} 2\alpha)^2 + (1-H) \left[ \cos 2\left(\alpha - \frac{\pi}{\lambda} \Delta_c^R\right) - \cos 2\left(\alpha + \frac{\pi}{\lambda} \Delta_c^R\right) \right]^2 \right\} =$$

$$\frac{1}{4} P_{\perp}^2 P_{\parallel}^2 I_o t_{\parallel}^4 T_{\parallel}^4 \left\{ (H \operatorname{sen} 2\alpha)^2 + (1-H) \left[ \cos [2\alpha - (\delta - \delta_c^R)] - \cos [2\alpha + (\delta - \delta_c^R)] \right]^2 \right\}$$

(3B.88)

7) Identificación formal de un sistema de lámina de fase + compensador ideal con un sistema idéntico real.

Antes de comenzar vamos a designar por  $\delta_{\parallel}^L - \delta_{c\parallel}^R = \delta_{\parallel}^{TR}$  y  $\delta_{\perp}^L - \delta_{c\perp}^R = \delta_{\perp}^{TR}$  así como  $\delta_{\perp}^{RT} - \delta_{\parallel}^{RT} = \delta^{TR}$  que se emplean en la escritura de la *matriz de respuesta real total* o compuesta de lamina de fase + compensador ambos reales

$$t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 \begin{pmatrix} e^{-i2\delta_{\parallel}^{TR}} \cos^2 \alpha' + e^{-i2\delta_{\perp}^{TR}} \text{sen}^2 \alpha' (1-H) & \frac{\text{sen} 2\alpha'}{2} [e^{-i2\delta_{\parallel}^{TR}} - (1-H)e^{-i2\delta_{\perp}^{TR}}] \\ \frac{\text{sen} 2\alpha'}{2} [e^{-i2\delta_{\parallel}^{TR}} - (1-C)(1-D)e^{-i2\delta_{\perp}^{TR}}] & e^{-i2\delta_{\parallel}^{TR}} \text{sen}^2 \alpha' + e^{-i2\delta_{\perp}^{TR}} \cos^2 \alpha' (1-H) \end{pmatrix}, \quad (3B.89)$$

que la podemos igualar a la matriz ideal (3B.38) que representaremos con parámetros subrayados:

$$\begin{pmatrix} \underline{A}^R & \underline{B}^R \\ \underline{B}^R & \underline{D}^R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{A}^T & \underline{B}^T \\ \underline{C}^T & \underline{D}^T \end{pmatrix}, \quad (3B.90)$$

de forma que la primera matriz representa el caso real total y la segunda la ideal correspondiente. Identificando tenemos entonces

$$\underline{A}) e^{-i2\delta_{\parallel}^T} \cos^2 \alpha' + e^{-i2\delta_{\perp}^T} \text{sen}^2 \alpha' = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}^{RT}} \cos^2 \alpha' + e^{-i2\delta_{\perp}^{RT}} (1-H) \text{sen}^2 \alpha'], \quad (a')$$

$$\underline{B}) (e^{-i2\delta_{\parallel}^T} - e^{-i2\delta_{\perp}^T}) \text{sen} 2\alpha' = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}^{RT}} - (1-H)e^{-i2\delta_{\perp}^{RT}}] \text{sen} 2\alpha', \quad (b')$$

$$\underline{D}) e^{-i2\delta_{\parallel}^T} \text{sen}^2 \alpha' + e^{-i2\delta_{\perp}^T} \cos^2 \alpha' = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}^{RT}} \text{sen}^2 \alpha' - (1-H)e^{-i2\delta_{\perp}^{RT}} \cos^2 \alpha']. \quad (c')$$

Análogamente al caso de la lámina real única, si sumamos A y D, resulta

$$e^{-i2\delta_{\parallel}^T} + e^{-i2\delta_{\perp}^T} = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 [e^{-i2\delta_{\parallel}^{RT}} + (1-H)e^{-i2\delta_{\perp}^{RT}}], \quad (3B.91)$$

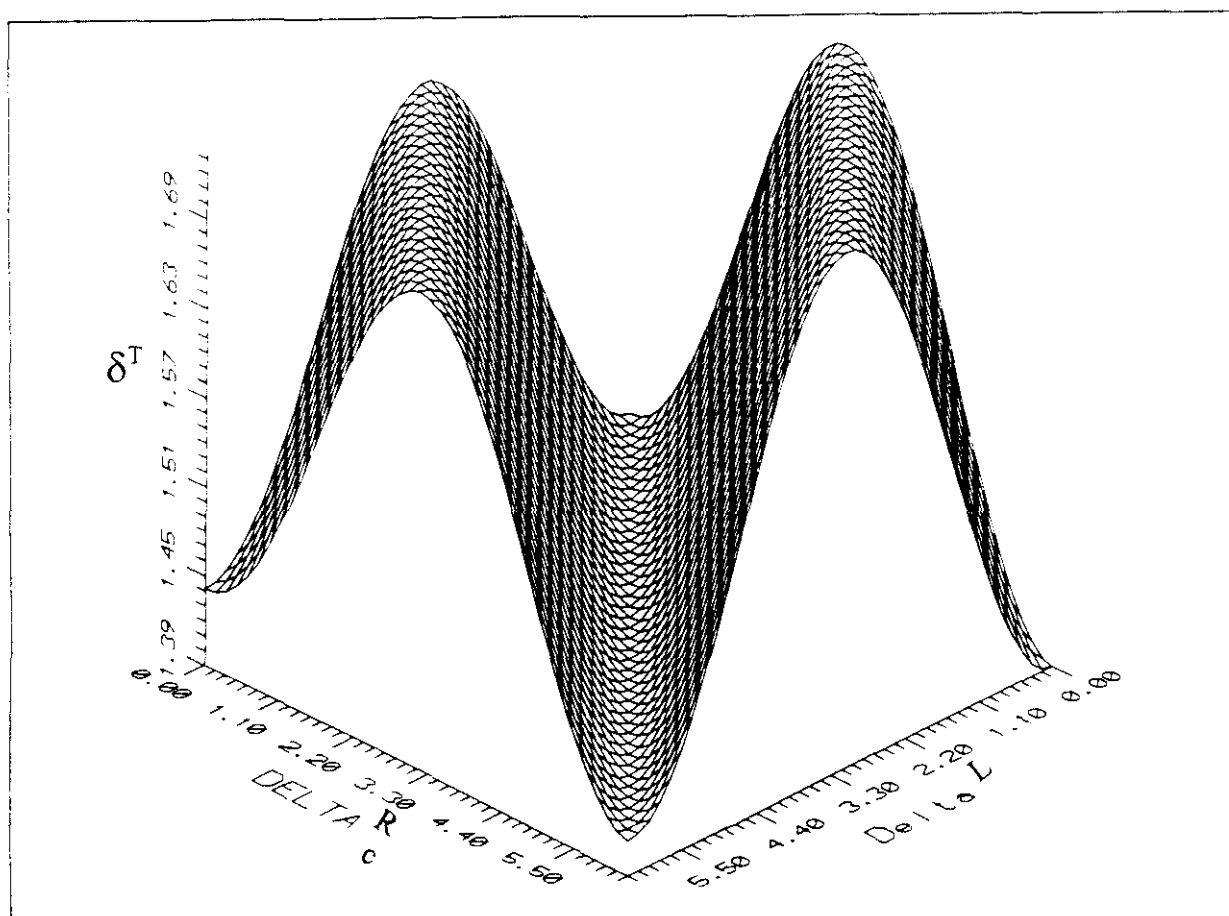
Si ahora comparamos sus dos partes real e imaginaria, resultan ecuaciones fundamentales

$$\text{P.R. : } \cos 2\underline{\delta}_{\parallel}^T + \cos 2\underline{\delta}_{\perp}^T = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 [\cos 2\delta_{\parallel}^{RT} + (1-H) \cos 2\delta_{\perp}^{RT}], \quad (3B.92)$$

de dónde, identificando términos y componiendo, se obtiene

$$\cos 2\underline{\delta}^T = t_{\parallel}^4 T_{\parallel}^4 (1-H) \cos 2\delta^{RT} = t_{\parallel}^2 T_{\perp}^2 \cos 2\delta^{RT}. \quad (3B.93)$$

Si despejamos el ángulo de desfase ideal (1er. miembro) y lo representamos en tres dimensiones se obtiene



**FIG. 3B.20** Representación gráfica en tres dimensiones del ángulo de desfase ideal  $\underline{\delta}^T$  (función del arc.cos), en función del ángulo de fase de la lámina  $\delta^L$  y el ángulo de fase correspondiente al compensador  $\delta_c^R$ .

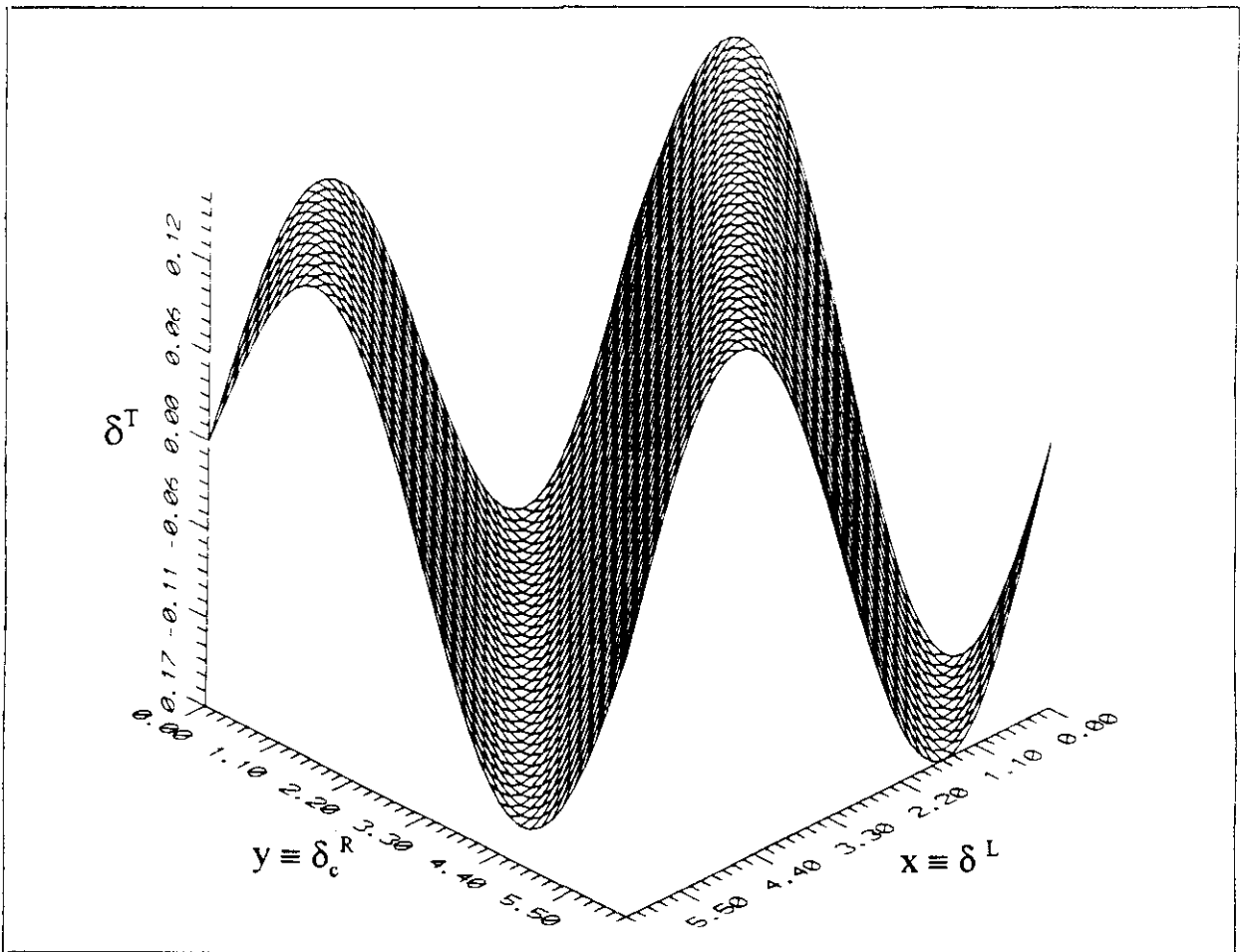
$$\text{Y la P.I. : } \text{sen}2\underline{\delta}_{\parallel}^T + \text{sen}2\underline{\delta}_{\perp}^T = t_{\parallel}^2 T_{\parallel}^2 \left[ \text{sen}2\delta_{\parallel}^{RT} + (1-H)\text{sen}2\delta_{\perp}^{RT} \right], \quad (3B.94)$$

de la cual, identificando términos y componiendo, resulta

$$\text{sen}2\underline{\delta}^T = t_{\parallel}^4 T_{\parallel}^4 (1-H)\text{sen}2\delta^{RT} = t_{\parallel}^2 T_{\perp}^2 \text{sen}2\delta^{RT}. \quad (3B.95)$$

en la que podemos despejar el valor del ángulo de desfase total ideal y representarlo gráficamente en tres dimensiones en función del ángulo de fase de la lámina  $\delta^L$  y del ángulo de fase relativo al compensador real  $\delta_c^{RT}$ , que observamos en la Fig. 3B.20. De la forma idéntica de las ecuaciones (3B.95) y (3B.92), implica la invariancia de la tangente, es decir que a este parámetro trigonométrico no le afecta la acción real del compensador.

Su representación gráfica en tres dimensiones, derivada de la ecuación (3B.92) es decir como arc. sen, en función de idénticos parámetros, se puede observar en la Fig. 3B.21 :



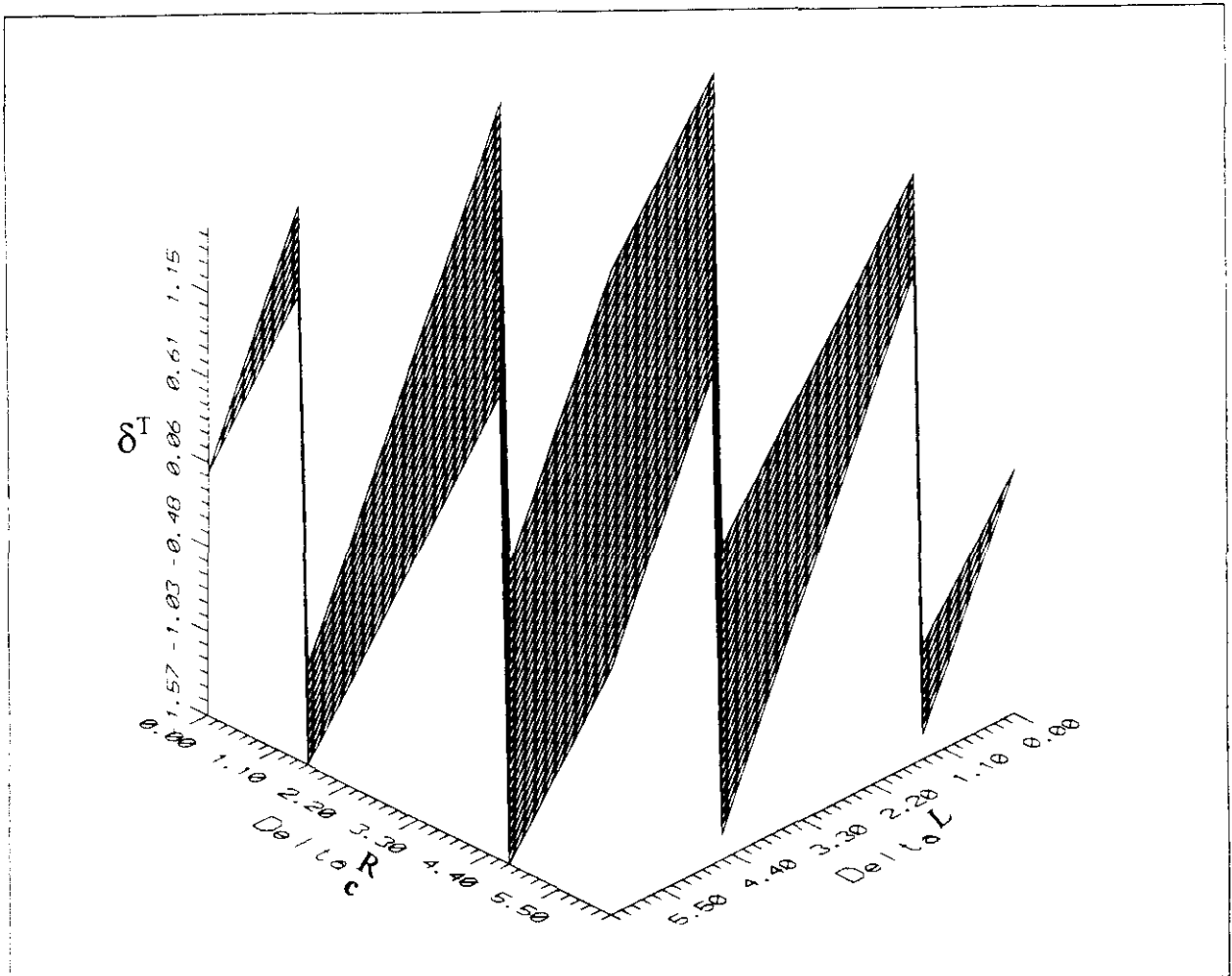
**FIG. 3B.21** Representación gráfica en tres dimensiones del ángulo de desfase ideal total  $\delta^T$  (función de arc. sen), en función del ángulo de fase de la lámina  $\delta^L$  y del ángulo de fase real correspondiente al condensador  $\delta_c^R$ .

Igualmente que en los casos anteriores podemos efectuar la representación gráfica tridimensional de  $\delta^T$  en función del arc. tg, que podemos observar en la Fig. 3B.22.

De igual manera a como lo hicimos anteriormente, se puede demostrar que se verifica

$$2\underline{\alpha}' = 2\alpha \pm K\pi, \text{ es decir } \underline{\alpha}' = \alpha \pm \frac{K}{2}\pi, \quad (3B.96)$$

lo cual implica que también en el caso de la lámina + el compensador, no existe modificación del ángulo de polarización, al pasar del caso ideal al real, excepto en incrementos de  $\pi/2$  que es dónde se ubican las líneas neutras sino por el cambio en la transmitancia en éstos u otros puntos.



**FIG. 3B.22** Representación gráfica en tres dimensiones del  $\delta^I$  (función del arc.tg) en función de ángulo de fase de la lámina  $\delta^L$  y del otro ángulo de fase correspondiente al compensador real  $\delta_c^R$ .

### 8) Conclusiones teóricas de aplicación.

La diferente transmitancia en las líneas neutras ( $n_{||} \neq n_{\perp} \Rightarrow t_{||} \neq t_{\perp}$ ), hemos visto y demostrado que no aportan modificación alguna en los ángulos del plano de polarización  $\alpha$ , (no cambian la orientación de los ejes - no es rotor trascendente-) sino que su efecto se traduce sólo en una modificación cuantitativa de la fase  $\underline{\delta} \neq \delta$ .

Se vé como el acto de medir, al desplazar la muestra sobre la posición de las líneas neutras (teóricamente con el campo negro) influye en la señal de respuesta final; en realidad se pasa de  $\Delta \neq 0$  a  $\Delta = 0$ . Parece inferirse de aquí, que la línea negra no será completamente negra debido a la presencia, en (3B.88) del término  $H^2 \sin^2 2\alpha' = (C+D)^2 \sin^2 2\alpha$ . Aunque supusiéramos  $\Delta_c^I = \Delta_c^R$ , su amplitud vendría modificada por dos términos lineales  $(1-H) = 1 - (C+D) = 1 - \left( \frac{t_{||}}{d} \delta^L - \frac{T_{||}}{d_c} \delta_c^R \right)$ , que hace que los extremos de las líneas de birrefringencia (proporcionales a  $\delta^L - \delta_c^R$ ), no se hallan al mismo nivel.

### 3B.1.6 Ajuste de la interpretación teórica con los resultados experimentales obtenidos.

Es nuestro propósito analizar los resultados experimentales a partir de la interpretación teórica desarrollada en el anterior epígrafe. El procedimiento que vamos a emplear es general para las cinco muestras que utilizamos pero, como ejemplo sólo lo referiremos a la muestra 9 que actuará en representación de todas.

Para éllo, lo primero que haremos es averiguar su valor de  $t_{||} = 0.7970$ , como conocemos la longitud de onda de la luz de sodio  $\lambda = 0.5893 \mu$ , así como su espesor  $d = 63.5 \mu$ , podemos calcular el factor  $\frac{t_{||}}{d} \Delta = \frac{t_{||}}{d} \frac{\lambda}{2\pi} \delta = 1.18 \cdot 10^{-3} \delta$ . (3B.97)

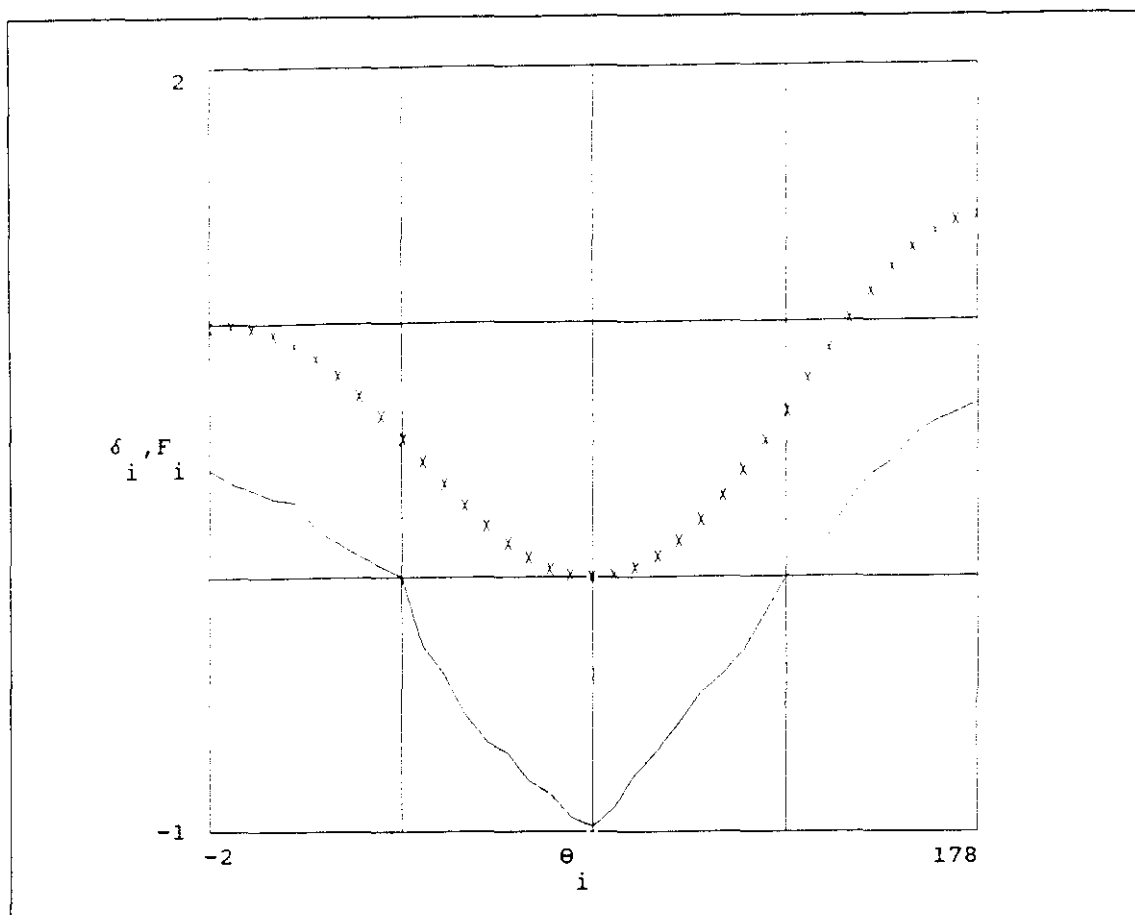
De igual forma conocemos la birrefringencia media  $\Delta n = 7.9 \cdot 10^{-3}$ , basándonos en la igualdad de caminos ópticos [ya citado a continuación de (3B.85)], conociendo la birrefringencia del cuarzo = 0.0091, obtenemos el espesor medio del cuarzo en el compensador:  $d_c = 55.25$ , con lo cual y podemos calcular el otro término

$$\frac{T_{||}}{d_c} \Delta_c^R = \frac{T_{||}}{d_c} \frac{\lambda}{2\pi} \delta_c^R = 1.33 \cdot 10^{-3} \delta_c^R. \quad (3B.98)$$

Entónces estos valores los vamos a sustituir en la función de respuesta óptica total del sistema formado por una lámina de fase + compensador o primer miembro de la expresión (3B.85), pero para ajustar la ecuación hemos de sumar al ángulo en radianes equivalente a  $2^\circ : \pi/90$ . La variación del desfase producido por la lámina viene dado en la Fig. 3B.23, sin mas que multiplicar por  $2\pi d/\lambda = 677.04$ ,

Ahora ya estamos en condiciones de recurrir a la expresión del primer miembro de la ecuación (3B.85), que si la observamos viene escrita como función de los desfases producidos por la lámina  $\delta$  y del compensador  $\delta_c^R$  que, logicamente dependerán del ángulo de giro  $\theta$ . Por tanto, si esta expresión representa a la respuesta del sistema real, tendrá que resultar una cantidad *prácticamente constante* cuando sustituyamos en élla el valor del desfase resultante de los valores experimentales de la variación de la birrefringencia con el ángulo de giro  $\theta$ , es decir,  $R_c^R = F [\delta(\theta) - \delta_c^R(\theta)] \approx \text{Constante}$ . Dado que el compensador establece el equilibrio en cada uno de los puntos de medida, vamos a suponer que su fase varía linealmente con el ángulo de giro, por lo que  $\delta_c^R \equiv x$ ,  $0 < x < \pi$ .

Por otro lado, vamos también a probar que, una vez sustituidos estos valores la diferencia entre los dos miembros de la expresión (3B.85) es nula con una aproximación suficiente. Igualmente haremos las sustituciones con la función que conseguimos un buen ajuste con los valores de la birrefringencia, pasada facilmente a desfase:  $H_1$ , con la cual, además de cumplir todo lo anterior, también se obtiene una aproximación de cero equivalente a la anterior.



**FIG. 3B.23** Representación gráfica del desfase producido por la muestra 9 así como la respuesta óptica, ambas en función del ángulo de giro.

Esta primera función  $F_i$  representada en la Fig. 3B.23 vemos que es muy semejante a la trayectoria del desfase  $\delta_i$  también representado, tiene por expresión

$$F_i := \left[ 1 + 2.36 \cdot 10^{-3} \cdot \theta_i - 2.66 \cdot 10^{-3} \cdot x \right] \cdot \left[ \cos \left[ \frac{\pi}{180} \cdot \theta_i + \frac{\pi}{90} \right] \right]^2, \quad (3B.99)$$

Si ahora efectuamos la sustitución explicada anteriormente nos resulta otra función similar  $G_i$  que tiene por expresión

$$G_i := \left[ 1 + 2.36 \cdot 10^{-3} \cdot \delta_i - 2.66 \cdot 10^{-3} \cdot x \right] \cdot \left[ \cos \left[ \frac{\pi}{180} \cdot \delta_i - x + \frac{\pi}{90} \right] \right]^2, \quad (3B.100)$$

cuyos valores numéricos vienen representados gráficamente en la Fig. 3B.24. Ahora vamos a considerar el segundo miembro de la ecuación fundamental (3B.85), que designamos por  $T1_i$ , así como la diferencia con la expresión anterior que designamos por  $S1_i$ .

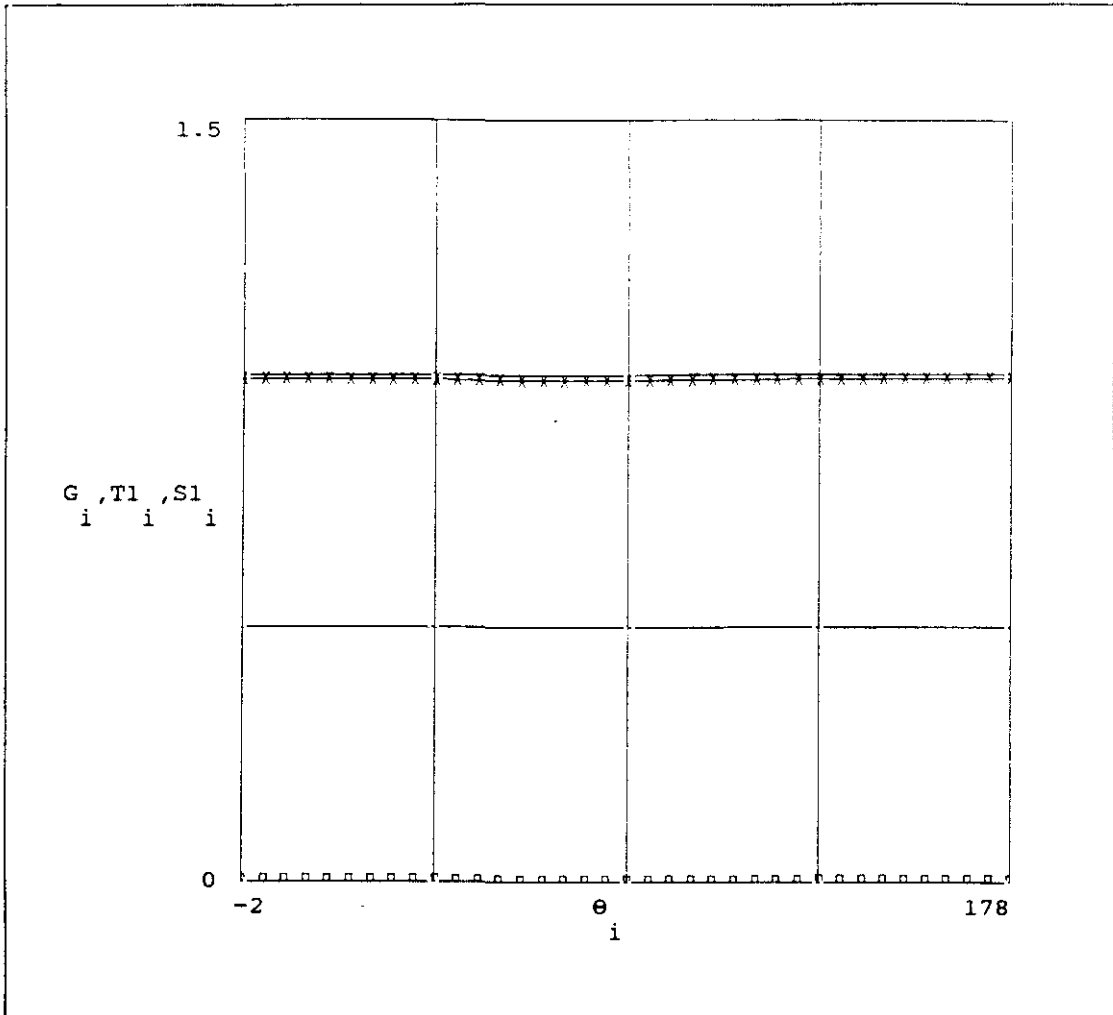
Se tiene así,

$$T1_i := \left[ 1 + 1.18 \cdot 10^{-3} \cdot \delta_i - 1.33 \cdot 10^{-3} \cdot x \right]^2, \quad (3B.101)$$

Así como :

$$S1_i := T1_i - G_i, \quad (3B.102)$$

La representación gráfica de estas dos últimas funciones, aunque  $S1_i$  es más bien una aproximación de cero correspondiente a la diferencia de valor entre las dos funciones como viene expresada por la expresión (3B.102), vienen también expuestas en la Fig.3B.24.

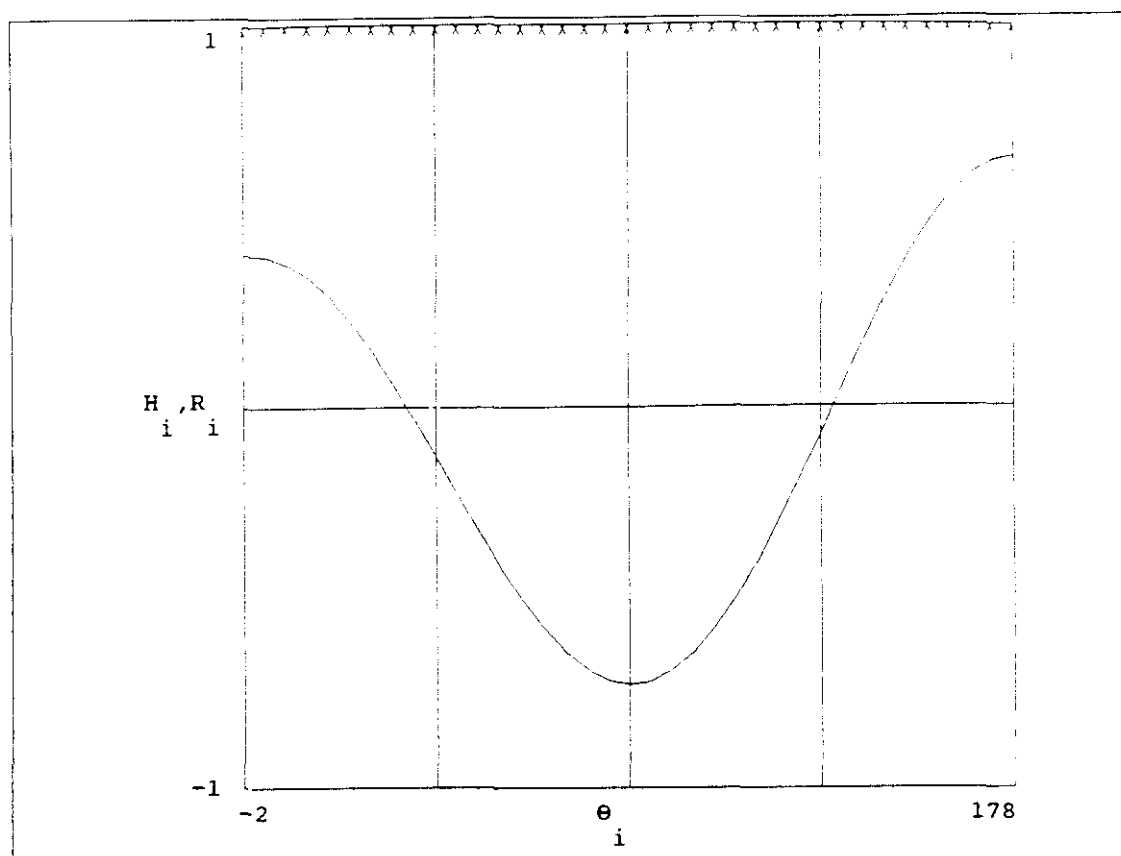


**FIG. 3B.24** Representación gráfica de  $G_i$  (en x),  $T1_i$  (en —) y su diferencia  $S1_i$  (en □), en función del ángulo de giro  $\theta_i$  real de la muestra 9.

Como corroboración de lo ya mostrado vamos a tener en cuenta la expresión matemática que representa a los valores del desfase producido por esta muestra en su giro real de 0 a  $\pi$ , que designamos por  $H_i$  :

$$H_i := 0.677 \cdot \left[ \left[ \frac{0.37}{180} \cdot \theta_i + 0.75 \right] \cdot \cos \left[ \frac{\pi}{90} \cdot \theta_i + 3.5 \cdot \frac{\pi}{90} \right] - 0.15 \right] \quad (3B.103)$$

Con esta expresión, vamos a operar de igual forma a como hemos procedido anteriormente. Es decir vamos a sustituir los valores de  $\delta_i$  en la expresión de  $G_i$  por los provenientes del citado ajuste  $H_i$ , con lo cual obtenemos otra expresión de la respuesta óptica  $R_i$ , cuyos valores se hallan representados gráficamente, junto con los de  $H_i$  en la Fig. 3B. 25.



**FIG. 3B.25** Representación gráfica de la expresión de la respuesta óptica del caso de lámina + compensador  $R_i$  (con  $x$ ) en función de la curva de ajuste de los desfases producidos por la lámina  $H_i$  que también se representa (en—), ambas dependientes del ángulo de giro  $\theta_i$ .

Su expresión matemática viene representada por

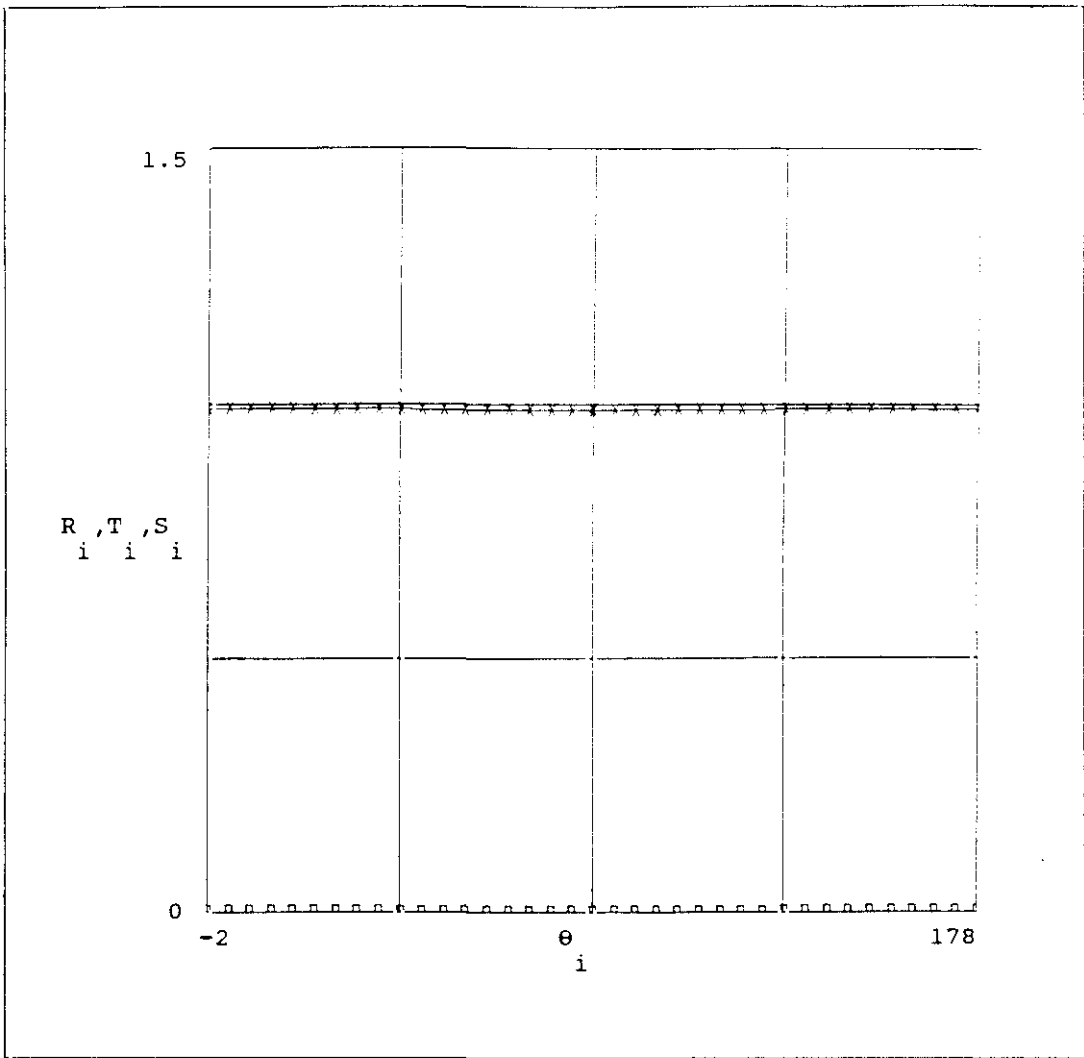
$$R_i := \left[ 1 + 2.36 \cdot 10^{-3} \cdot H_i - 2.66 \cdot 10^{-3} \cdot x \right] \cdot \left[ \cos \left[ \frac{\pi}{180} \cdot H_i - x + \frac{\pi}{90} \right] \right]^2 \quad (3B.104)$$

Ahora igual que antes, vamos a considerar el segundo miembro de la expresión fundamental (3B.85), pero ahora sustituido el valor de  $\delta$ , por el su ajuste  $H_i$ , que vamos a designar por  $T_i$ , así como su diferencia con la anterior (3.110) que designamos por  $S_i$ :

$$T_i := \left[ 1 + 1.18 \cdot 10^{-3} \cdot H_i - 1.33 \cdot 10^{-3} \cdot x \right]^2 \quad (3B.105)$$

$$S_i := T_i - R_i \quad (3B.106)$$

La representación gráfica de estas tres funciones, aunque igual que antes,  $S_i$  es una aproximación de cero, correspondiente a cada diferencia de valor entre las otras dos, según (3B.103), vienen representadas en la Fig. 3B.26.



**FIG. 3B.26** Representación gráfica de  $R_i$  (en —), junto con los valores del segundo miembro de la ecuación fundamental (3B.85)  $T_i$  (en x) y su diferencia  $S_i$  (en □), en función del ángulo de giro real  $\theta_i$  de la muestra 9.

Con todo lo cual queda probado que tanto los valores del desfase  $\delta$ , como los obtenidos a través de su ajuste  $H_i$  son *soluciones* de la ecuación fundamental de un sistema conjunto de una lámina de fase con compensador (3B.81) o su expresión más elaborada (3B.83). Por tanto, esta teoría que hemos establecido responde a explicar aceptablemente el comportamiento de las birrefringencias que se presentan en el polietileno de baja densidad.

## 3B.2 ANISOTROPIA OPTICA de LAMINADOS de POLIETILENO.

En este apartado vamos a realizar un breve resumen recordatorio de algunas relaciones de utilización y manejo de medios anisotropos, así como algunos conceptos fundamentales, en orden a comprender su anterior empleo en el desarrollo de nuestro trabajo, aplicado a las muestras o films de polietileno que, como vimos anteriormente, de una forma experimental, presentan estas propiedades.

### 3B.2.1 Fundamentos de la propagación para una onda electromagnética en un medio anisótropo.

La expresión  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$  (siendo  $\epsilon$  un valor escalar) que se utiliza para describir los medios isotropos deja de ser válida para el caso de un dieléctrico anisótropo. La relación entre los vectores  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$ , en este caso, se presenta con mayor complicación y da lugar a la intervención de un *tensor de permitividad*

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j, \quad (3B.107)$$

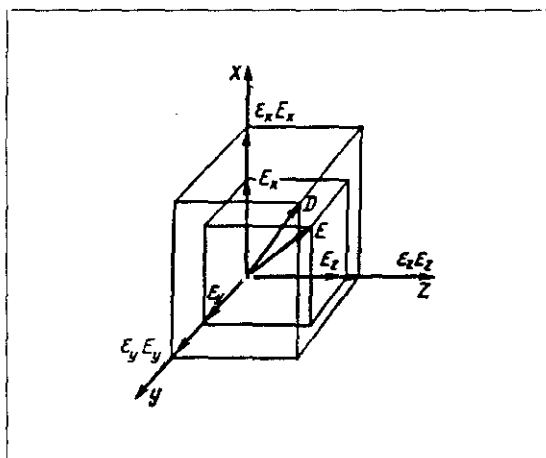
Ello demuestra que en estas circunstancias los vectores  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$  no son colineales.

La expresión de la densidad de energía eléctrica por unidad de volumen,  $W_e = 1/8\pi \mathbf{E} \mathbf{D}$  y la ley de conservación de la energía permite establecer que el tensor de permitividad es simétrico ( $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$ ). También fácilmente se puede demostrar que en todo medio anisótropo se pueden definir tres direcciones principales (que señalamos con los ejes coordenados XYZ) para las cuales se puede conseguir diagonalizar el *tensor o matriz de permitividad*, con lo cual ya se verifican las siguientes igualdades

$$D_x = \epsilon_x E_x, \quad D_y = \epsilon_y E_y, \quad D_z = \epsilon_z E_z, \quad (3B.108)$$

con  $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$  en el caso general, siendo su matriz correspondiente

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & & \\ & \epsilon_y & \\ & & \epsilon_z \end{pmatrix}. \quad (3B.109)$$



**FIG. 3B.27** Direcciones no colineales de los vectores  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{D}$  en un medio anisótropo.

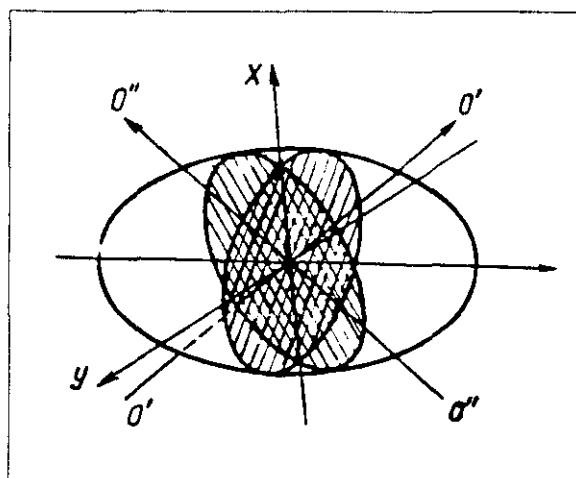
La Fig. 3B.27 ilustra el caracter no colineal de los vectores  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{D}$ . En el sistema de coordenadas  $XYZ$ , definido anteriormente, se encuentra verificada la igualdad

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = \text{constante}, \quad (3B.110)$$

que es la ecuación del llamado *elipsoide de Fresnel*. Utilizando la igualdad  $n^2 = \epsilon$  se puede escribir la ecuación anterior (3B.22) bajo la forma

$$\frac{x^2}{\frac{1}{n_x^2}} + \frac{y^2}{\frac{1}{n_y^2}} + \frac{z^2}{\frac{1}{n_z^2}} = \text{constante}, \quad (3B.111)$$

Expresión que muestra a los ejes principales del elipsoide de Fresnel como los inversos de los tres índices de refracción principales  $n_x, n_y, n_z$ . Es sabido que todo elipsoide posee dos secciones cíclicas y habrá dos direcciones perpendiculares (ver Fig. 3B.28) que son los llamados *ejes ópticos* (medios *biáxicos*). En el caso donde  $\epsilon_z = \epsilon_y \neq \epsilon_x$ , el elipsoide de Fresnel se reduce a un elipsoide de revolución, entorno al eje  $X$ , correspondiente a un medio cuyo *único eje óptico* coincide con el citado eje (*uniáxico*).



**FIG. 3B.28** Elipsoide de Fresnel de un cristal biáxico, donde se pueden observar los ejes ópticos:  $O'O'$  y  $O''O''$ .

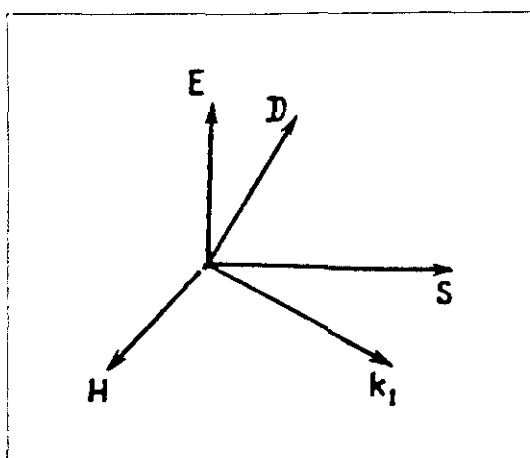
Ahora vamos a formular las consecuencias que se pueden obtener de la aplicación de las ecuaciones de Maxwell a un medio anisótropo no conductor donde los vectores  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{E}$  están relacionados mediante la matriz diagonal dada por la expresión (3B.109). Para ello vamos a tratar de encontrar una relación entre el rot  $\mathbf{E}$  y el rot  $\mathbf{D}$ , considerando previamente que  $\mu = 1$ , lo que está conforme a los resultados experimentales relativos a la

propagación de la luz en los medios anisótropos en el rango de frecuencias ópticas no existe anisotropía magnética[2.32].

Si ahora consideramos que  $\mathbf{k}_1$  es el vector unidad de la normal al frente de onda, que en un medio isótropo coincide con la dirección del vector de flujo de energía  $\mathbf{S} = c / 4\pi[\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}]$ . Efectuando una serie de cálculos matemáticos de álgebra vectorial, obtenemos las siguientes expresiones

$$n[\mathbf{E} \cdot \mathbf{k}_1] = -\mathbf{H}, \quad n[\mathbf{H} \cdot \mathbf{k}_1] = \mathbf{D}, \quad (3B.112)$$

lo cual demuestra que el vector  $\mathbf{k}_1$  es perpendicular a los vectores  $\mathbf{H}$  y  $\mathbf{D}$ . Cuando el



**FIG. 3B.29** La normal  $\mathbf{k}_1$  al frente de onda en el cristal no coincide con la dirección de propagación de la energía  $\mathbf{S}$ .

vector  $\mathbf{S}$ , que es perpendicular a los vectores  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  y define la dirección del flujo de energía no coincide con la dirección de  $\mathbf{k}_1$ , como puede verse en la Fig. 3B.29, puesto que  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{D}$  no son colineales. En resumen, se puede concluir que cuando una onda electromagnética se propaga en el interior de un medio anisótropo, la velocidad de fase dirigida según  $\mathbf{k}_1$  no lleva la misma dirección que la velocidad de la energía (cuya dirección coincide con la que lleva el vector  $\mathbf{S}$ ). Mientras que el vector  $\mathbf{E}$ , permaneciendo perpendicular al vector  $\mathbf{H}$ , no está en relación o correspondencia con la dirección de propagación de la fase, dada por el vector  $\mathbf{k}_1$ . Desde este punto de vista, la onda que se propaga en un medio

anisótropo no es rigurosamente transversal ya que existe una componente no nula del vector  $\mathbf{E}$  sobre la dirección de  $\mathbf{k}_1$ , de igual forma que para el vector  $\mathbf{D}$  sobre la dirección de  $\mathbf{S}$ . Sólo cuando la onda se propaga a lo largo de una de las direcciones principales ( el vector  $\mathbf{k}_1$  sigue esta dirección tomada como eje coordenado) el vector  $\mathbf{D}$  es colineal con el vector  $\mathbf{E}$ .

Se podría observar que las transformaciones que hemos efectuado para obtener las expresiones (3B.112), nos permiten encontrar una solución general al problema que nos ocupa. En efecto, combinando las dos ecuaciones de Maxwell de que partimos, obtenemos

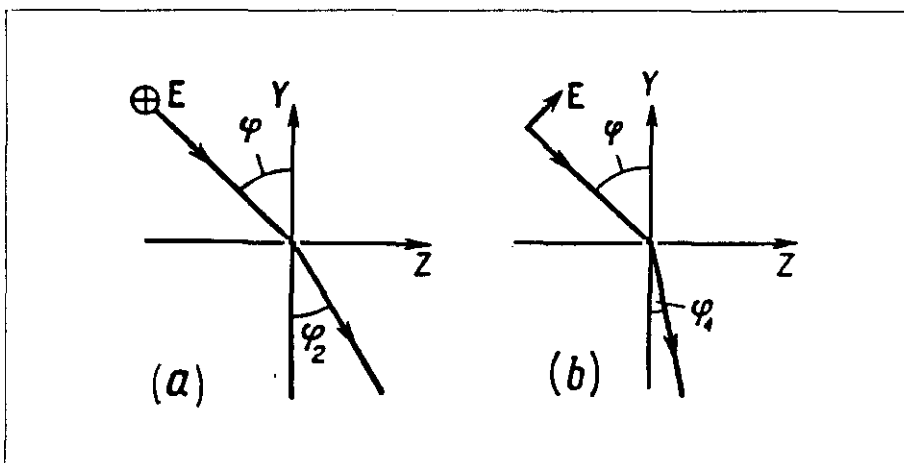
$$\mathbf{D} = -n^2 [[\mathbf{E} \cdot \mathbf{k}_1] \mathbf{k}_1] = n^2 \left( \mathbf{E} - \mathbf{k}_1 (\mathbf{E} \cdot \mathbf{k}_1) \right) \quad (3B.113)$$

forma explícita la matriz de  $\epsilon$ , después de escribir las fórmulas de Fresnel y otras expresiones concernientes al caso considerado.

Con esta formulación es fácil la interpretación del *fenómeno de la birrefringencia* en los medios anisótropos. Así ciñéndonos a medios uniaxiales, y considerando un haz de luz natural (no polarizada) que se propaga en el aire e incidente sobre la superficie de un cristal uniaxial ( $\epsilon_x = \epsilon_e$  y  $\epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon_o$ ) con cuya normal (Y) forma un ángulo de  $\varphi$ . Esta dirección normal forma parte de un sistema de coordenadas XYZ como vemos representado en la Fig. 3B.30: el eje X es perpendicular a la superficie del papel e Y y Z están contenidos en ella. Por otra parte, la normal a la onda incidente se encuentra también en el plano del papel (YZ). Si la onda incidente la consideramos formada por dos ondas planas de fases aleatorias y consideramos dos casos: en el primero el vector onda incidente  $E$  vibra a lo largo del eje X (Fig. 3B.30 a) y en el otro (Fig. 3B.30 b) dicho vector vibra en el plano YZ. Esta claro que en el interior del cristal ambas direcciones de vibración no se alteran (pues se supone que no existen cargas en la superficie de separación). Entonces podemos escribir para estas dos ondas las siguientes ecuaciones

$$(a) \quad \frac{\text{sen}\varphi}{\text{sen}\varphi_1} = \sqrt{\epsilon_e} = n_e, \quad (b) \quad \frac{\text{sen}\varphi}{\text{sen}\varphi_2} = \sqrt{\epsilon_o} = n_o, \quad (3B.114)$$

Como  $\epsilon_o \neq \epsilon_e \Rightarrow \varphi_2 \neq \varphi_1$ , lo que significa que los rayos refractados están polarizados en planos perpendiculares y se propagan en dos diferentes direcciones. Así pues, si se hace incidir sobre un cristal birrefringente un haz de luz natural (no polarizada), Fig. 3B.30, al atravesar la superficie se escinde en dos haces no paralelos, de tal forma que ambos presentan dos rectilíneas completas y perpendiculares entre sí.



**FIG. 3B.30** Interpretación de la birrefringencia, dando ángulos de refracción distintos para la componente ordinaria (a) y extraordinaria (b).

Es evidente que estas consideraciones no constituyen una demostración de la naturaleza del fenómeno. Nosotros hemos examinado nada más que un caso particular bien adaptado, para poner en evidencia lo más simplemente posible los principios para establecer las relaciones entre magnitudes que aparecen en este caso.

Supongamos conocidas las características del medio anisótropo objeto de estudio, aquellas que implican que nos es posible construir el elipsoide de Fresnel, así como el denominado *elipsoide recíproco, o de Cauchy*, cuya expresión es

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = \text{constante.} \quad (3B.115)$$

de gran utilidad para calcular los índices de refracción en cualquier dirección de onda luminosa, por corte el elipsoide de índices mediante un plano perpendicular a esta dirección. Esta sección es una elipse cuyos semiejes mayores permiten determinar los índices de refracción, las posibles direcciones de vibración en el seno del medio anisótropo y definiendo, por tanto, las polarizaciones de las dos ondas planas que aquí aparecen. Sin embargo, para la resolución de problemas prácticos de óptica de medios anisótropos se sigue utilizando, por comodidad la *construcción de Huygens*.

### 3B.2.2. Aplicación al caso uniaxial positivo y negativo.

Vamos a referirnos, primero, al caso genérico de un medio de *birrefringencia positiva*  $n_e > n_o$  y *uniaxial* o lo que se denomina *uniaxial positivo*, cuya superficie de índices se proyecta en el plano de incidencia como puede observarse a la derecha de la Fig. 3B.31, de tal manera que su eje óptico forma un ángulo  $\theta$ , con la línea de separación del medio exterior (isótropo) y la superficie del medio que, a su vez, hacemos coincidir con el eje de ordenadas  $y$ , así como el eje  $x$  coincide con la normal a la superficie en el punto de incidencia.

En ella sólo está representado el rayo extraordinario  $R_e$  que es perpendicular al plano  $(P)$ , tangente a la superficie extraordinaria en el punto  $N$ . [la causa de esta construcción se verá mejor en la figura siguiente]. Entonces, la ordenada del punto  $N$  viene dada por

$$MH = n \cdot \text{sen}(i) = \text{sen}(i) \quad , \quad (3B.116)$$

pues consideramos  $n = r = 1$ , siendo  $r$  el radio de la circunferencia o esfera auxiliar.



$$A(X_N)^2 + B(Y_N)^2 + 2C(X_N Y_N) - n_o^2 n_e^2 = 0, \quad (3B.119)$$

siendo

$$A = n_o^2 \cos^2(\theta) + n_e^2 \operatorname{sen}^2(\theta), \quad (3B.120)$$

$$B = n_o^2 \operatorname{sen}^2(\theta) + n_e^2 \cos^2(\theta), \quad (3B.121)$$

$$C = (n_e^2 - n_o^2) \operatorname{sen}(\theta) \cos(\theta), \quad (3B.122)$$

Si consideramos  $Y_N = MS = HO = \operatorname{sen} i$ , ya que hemos tomado el radio unitario, lo sustituimos en la ecuación anterior y podemos despejar  $X_N$ , que resulta

$$X_N = \frac{-\operatorname{sen}(i)C + n_o n_e \sqrt{A - \operatorname{sen}^2(i)}}{A}, \quad (3B.123)$$

(delante del radical hemos tomado el signo más, pues esta solución representa un punto a la derecha, y, por tanto, de valor intrínseco positivo). La ley de Snell para medios anisótropos (en este caso *positivo*) será

$$\operatorname{sen}(i) = n_e' \operatorname{sen}(r_e') = n_o \operatorname{sen}(r_o), \quad (3B.124)$$

siendo

$$\operatorname{sen}(r_e') = \frac{Y_N}{ON} \equiv \frac{\operatorname{sen}(i)}{n_e'}. \quad (3B.125)$$

Por lo que, primero, hemos de calcular (3B.126)

$$ON = \frac{1}{A} \sqrt{(n_o^4 \cos^2 \theta + n_e^4 \operatorname{sen}^2 \theta) \operatorname{sen}(i) + n_o^2 n_e^2 \left[ A - \frac{2C \operatorname{sen}(i)}{n_o n_e} \sqrt{A - \operatorname{sen}^2(i)} \right]}$$

que, en realidad es el valor de  $n_e'$ . A su vez, también podemos escribir

$$n_e' = \frac{n_o n_e}{\sqrt{\cos 2\theta \operatorname{sen}(r_e') (n_e^2 - n_o^2) + A - \frac{1}{2} (n_o^2 + n_e^2) \operatorname{sen} 2\theta \operatorname{sen} 2(r_e')}}. \quad (3B.127)$$

Como conclusión para un medio *anisótropo positivo* general cuyo eje óptico forma un ángulo  $\theta$  con la superficie, tenemos

$$n_e' = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(\theta + r_e') + n_e^2 \operatorname{sen}^2(\theta - r_e')}}}, \quad (3B.128)$$

$$\operatorname{sen}(r_e') = \frac{A \operatorname{sen}(i)}{\sqrt{(n_o^4 \cos^2 \theta + n_e^4 \operatorname{sen}^2 \theta) \operatorname{sen}(i) + n_o^2 n_e^2 \left[ A - \frac{2C \operatorname{sen}(i)}{n_o n_e} \sqrt{A - \operatorname{sen}^2(i)} \right]}}}. \quad (3B.129)$$

1) Si ahora consideramos el caso particular en que *el eje óptico es paralelo a la superficie*, lo que equivale a  $\theta = 0^\circ$ , resulta

$$\text{sen}(r_e')_{\parallel} = \frac{\text{sen}(i)}{\sqrt{n_e^2 + \text{sen}^2(i)}}, \quad (3B.130)$$

$$y \quad n_{e'_{\parallel}} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(r_e') + n_e^2 \text{sen}^2(r_e')}}}, \quad (3B.131)$$

expresión que, elevada al cuadrado e invirtiendo, se obtiene

$$\frac{1}{(n_{e'_{\parallel}})^2} = \frac{\text{sen}^2(r_e')}{n_o^2} + \frac{\cos^2(r_e')}{n_e^2}. \quad (3B.132)$$

2) Veamos ahora el segundo caso particular en que *el eje óptico es perpendicular a la superficie*, lo que equivale a  $\theta = 90^\circ$ . Por tanto, sustituyendo en (3B.129), resulta

$$\text{sen}(r_e')_{\perp} = \frac{\text{sen}(i)}{\sqrt{n_o^2 + \text{sen}^2(i)}}, \quad (3B.133)$$

$$y \quad (n_{e'})_{\perp} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \text{sen}^2(r_e') + n_e^2 \cos^2(r_e')}}}. \quad (3B.134)$$

siendo  $n_{e'}$  el falso valor del índice extraordinario (cumple la ley de Snell o el que se mide con el refractómetro) y  $n_e$  el auténtico o verdadero y que habrá que despejar.

Vamos a estudiar ahora otro caso genérico de un medio con *birrefringencia negativa*  $n_e < n_o$  y *uniáxico*, lo que se denomina *uniáxico negativo*, cuya superficie de índices se proyecta en el plano de incidencia, como puede observarse en la Fig. 3B.32, de tal manera que el eje óptico forma un ángulo de  $-\theta$  con el eje  $x$ , por tanto el otro eje  $y$  coincidirá con la normal a la superficie. Aquí el ángulo que forma la dirección que llevaría el rayo extraordinario si obedeciera a la ley de Snell ( $N_e$ ) con el eje óptico, será  $\beta = \pi/2 - (\theta + r_e')$ , pero, a pesar de esto, vamos a obtener resultados semejantes, por no decir iguales que en el caso anterior. En este caso, la ecuación de la elipse será

$$\frac{(x')^2}{n_o^2} + \frac{(y')^2}{n_e^2} = 1, \quad (3B.135)$$

Aquí, entonces las ecuaciones del cambio de coordenadas serán



$$\frac{\text{sen}(r_e') - \frac{-A \text{sen}(i)}{\sqrt{(n_o^4 \cos^2 \theta + n_e^4 \text{sen}^2 \theta) \text{sen}(i) + n_o^2 n_e^2 \left[ A + \frac{2C \text{sen}(i)}{n_o n_e} \sqrt{A - \text{sen}^2(i)} \right]}}}{\text{sen}(r_e')} \quad (3B.140)$$

y, análogamente que en el caso anterior

$$n_e' = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(\theta + r_e') + n_e^2 \text{sen}^2(\theta - r_e')}} \quad (3B.141)$$

1) Si consideramos ahora el caso particular en que *el eje óptico es perpendicular* a la superficie, lo que equivale, en la Fig. 3B.32, a que  $\theta = -90^\circ$  y por tanto resulta

$$\text{sen}(r_e')_{\perp} = \frac{-\text{sen}(i)}{\sqrt{n_o^2 + \text{sen}^2(i)}}, \quad (3B.142)$$

$$y \quad (n_e')_{\perp} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \text{sen}^2(r_e') + n_e^2 \cos^2(r_e')}} \quad (3B.143)$$

que, operando resulta

$$\frac{1}{(n_e')_{\perp}^2} = \frac{\text{sen}^2(r_e')}{n_e^2} + \frac{\cos^2(r_e')}{n_o^2}. \quad (3B.144)$$

2) Veamos ahora el segundo caso particular en que *el eje óptico es paralelo* a la superficie, lo que en la Fig. 3B.32 equivale a  $\theta = 0^\circ$ . Por tanto, sustituyendo en (3B.140) resulta

$$\text{sen}(r_e') = \frac{-\text{sen}(i)}{\sqrt{n_e^2 + \text{sen}^2(i)}}, \quad (3B.145)$$

y

$$n_e' = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \text{sen}^2(r_e') + n_o^2 \cos^2(r_e')}} \quad (3B.147)$$

que, operando, también se puede escribir

$$\frac{1}{(n_e')_{\parallel}^2} = \frac{\text{sen}^2(r_e')}{n_o^2} + \frac{\cos^2(r_e')}{n_e^2}. \quad (3B.148)$$

donde igual que antes,  $n_e$  es el verdadero valor del índice extraordinario, mientras que  $n_e'$  es el falso o menos auténtico pues el que obtenemos por la ley de Snell, y al aplicarlo a nuestro problema habrá de despejarse.

Como conclusión podemos establecer que *los valores de índice de refracción extraordinario, verdadero o direccional, no depende de que el medio uniaxial sea positivo o negativo*, pues en ambos casos nos resultan con el valor idéntico.

### 3B.2.3 Construcción y resolución práctica de un medio uniaxial según la posición de su eje óptico.

Ahora vamos a enfocar el problema de resolver definitivamente la relación entre los valores del *índice de refracción extraordinario* (pues ya sabemos que el ordinario *no varía*) *verdadero*  $n_e$  (perpendicular a  $n_o$  en el elipsoide de índices) y el *direccional* que no obedece a la construcción de Huygens para la ley de Snell:  $n_e'$ , para un material o cristal anisótropo y uniaxial en dos posiciones extremas de su eje óptico: I) *Paralelo* a la superficie de separación de este medio y uno isótropo y II) *Perpendicular* a dicha superficie.

#### I) Eje óptico paralelo a la superficie de separación.

Para su resolución, en este caso particular, vamos a partir de una proyección en un plano, del *elipsoide de Fresnel*, o elipsoide de velocidades (factores inversos a los índices de refracción), según (3B.111) con una construcción similar a la empleada anteriormente, con la particularidad que en la Fig. 3B.33, el ángulo  $\phi$  va a ser complementario de  $r_e'$  es decir,  $\phi = \pi/2 - r_e'$ , ya que representa al ángulo que forma la verdadera dirección del rayo extraordinario, perpendicular a su frente de onda, con el eje óptico.

Por la contancia del camino óptico recorrido entre superficies de onda sucesivas

$$\text{sen}(i) = n_o \text{sen}(r_o) = n_e' \text{sen}(r_e'), \quad (3B.149)$$

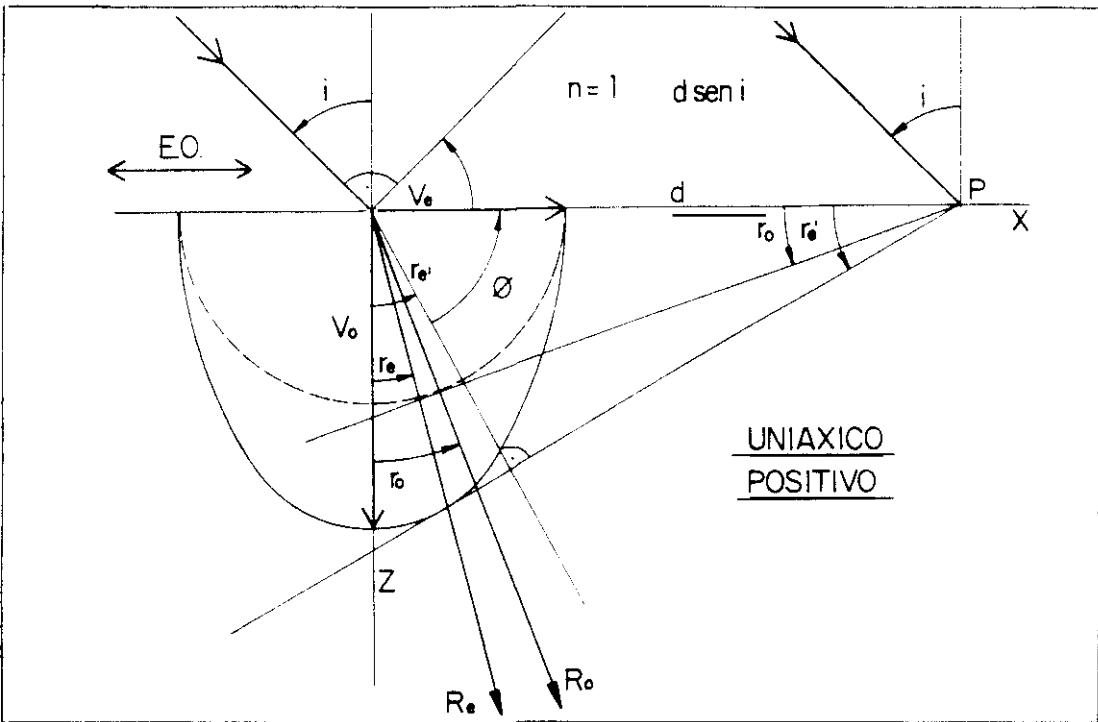
donde hemos reducido el factor  $d$  común a todos los miembros y  $n = 1$ .

Si, aplicando una propiedad del radiovector de una elipse, tratamos de calcular la velocidad correspondiente a la dirección normal al frente de onda extraordinario

$$(v_\phi')^2 = v_o^2 \cos^2 \phi + v_e^2 \text{sen}^2 \phi, \quad (3B.150)$$

de donde se deduce

$$\frac{1}{(n_\phi')^2} = \frac{\text{sen}^2 \phi}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \phi}{n_o^2}, \quad (3B.151)$$



**FIG. 3B.33** Esquema de refracción para un cristal unáxico, mediante la construcción de Huygens, con el eje óptico *paralelo* a la línea de separación.

de acuerdo a la teoría de medios anisótropos [3.33]. Pero, haciendo uso de la propiedad, ya expuesta del ángulo  $r_e'$ , resulta

$$n_{r_e'} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \cos^2(r_e') + n_e^2 \sin^2(r_e')}} \quad (3B.152)$$

plenamente de acuerdo con la obtenida en (3B.137).

Sustituyendo en (3B.150) y operando, obtenemos

$$\sin(r_e') = \frac{n_o \sin(i)}{\sqrt{n_o^2 n_e^2 - (n_e^2 - n_o^2) \sin^2(i)}} \quad (3B.153)$$

Por trigonometría elemental

$$\cos(r_e') = \frac{n_e^2 [n_o^2 - \sin^2(i)]}{\sqrt{n_o^2 n_e^2 - (n_e^2 - n_o^2) \sin^2(i)}} \quad (3B.154)$$

que sustituyendo (3B.154) y (3B.153) en (3B.152), resulta

$$n_{r_e'} = \sqrt{n_e^2 + \left[1 - \frac{n_e^2}{n_o^2}\right] \text{sen}^2(i)} \quad (3B.155)$$

que representa el valor *direccional* del índice de refracción extraordinario, que no obedece estrictamente a la ley de Snell, pero es el que nos proporciona el refractómetro, aunque lo que hemos de calcular es el valor *verdadero del índice extraordinario*, que en la Fig. 3B.33 esta representado por el valor del semieje menor de la elipse.

Por tanto, si lo despejamos de la ecuación última (3B.155), se obtiene como valor definitivo

$$n_e = n_o \sqrt{\frac{(n_{r_e'})^2 - \text{sen}^2(i)}{n_o^2 - \text{sen}^2(i)}} \quad (3B.156)$$

pero, como el refractómetro de Abbe siempre mide con referencia al ángulo límite, se tiene por tanto

$$n_e = \sqrt{\frac{(n_{r_e'})^2 - 1}{n_o^2 - 1}} \quad (3B.157)$$

valor que nos proporciona, en este caso particular, el *verdadero* para el *índice de refracción extraordinario* del material.

## II) Eje óptico perpendicular a la superficie de separación.

Para la resolución de este problema, vamos a partir de una nueva proyección del *elipsoide de Fresnel* o de velocidades, según (3B.111), aplicado de una forma similar al caso anterior, con la particularidad de que, en la Fig. 3B.34, se verifica que el ángulo  $\phi$  va a coincidir con  $r_e'$ , ya que el eje óptico coincide con la normal.

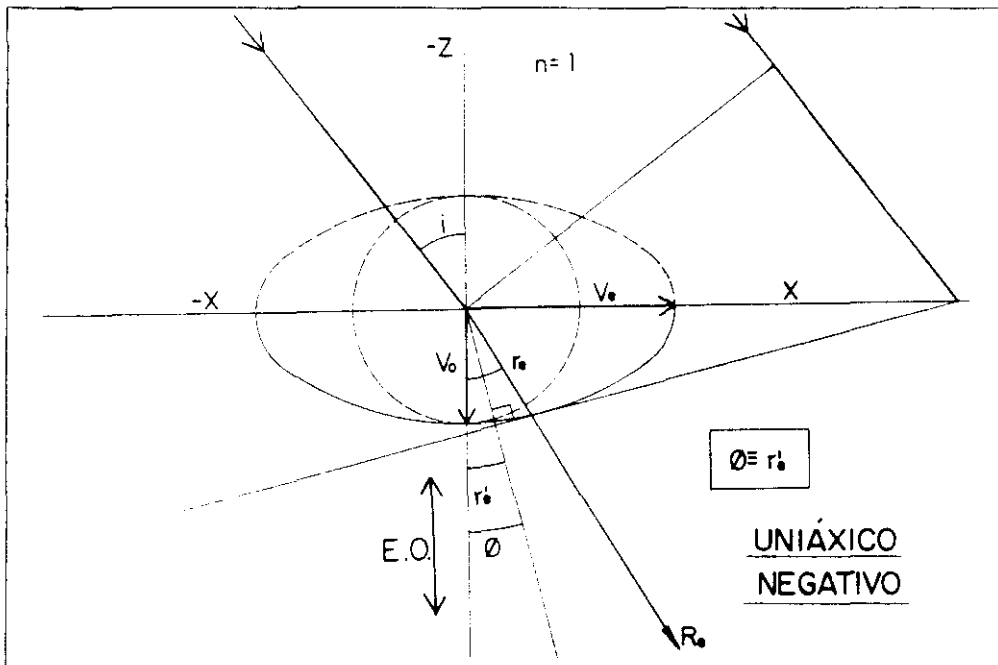
Aquí, igual que en el caso anterior, se sigue cumpliendo (3B.149). Análogamente partimos de la (3B.150), de la cual se deduce, igualmente, la (3B.151), es decir

$$n_{\phi'} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \text{sen}^2 \phi + n_e^2 \text{cos}^2 \phi}} \quad (3B.158)$$

Pero, como en este caso se verifica  $\phi = r_e'$ , resulta

$$n_{r_e'} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \text{sen}^2(r_e') + n_e^2 \text{cos}^2(r_e')}} \quad (3B.159)$$

que coincide plenamente con la anterior expresión (3B.134).



**FIG. 3B.34** Esquema de refracción para un medio uniáxico, mediante construcción de Huygens, con el eje óptico *perpendicular* a la línea de separación.

Sustituyendo en (3B.149) y operando, se obtiene

$$\text{sen}(r_e') = \frac{n_e \text{sen}(i)}{\sqrt{n_o^2 n_e^2 - (n_o^2 - n_e^2) \text{sen}^2(i)}} \quad (3B.160)$$

Por trigonometría elemental

$$\text{cos}(r_e') = \frac{\sqrt{n_o^2 [n_e^2 - \text{sen}^2(i)]}}{\sqrt{n_o^2 n_e^2 - (n_o^2 - n_e^2) \text{sen}^2(i)}} \quad (3B.161)$$

si sustituimos (3B.160) y (3B.161) en la anterior (3B.159), resulta

$$n_{r_e'} = \sqrt{n_o^2 + \left[ 1 + \frac{n_o^2}{n_e^2} \right] \text{sen}^2(i)} \quad (3B.162)$$

que representa, el valor *direccional* del índice de refracción extraordinario, que no obedece a la ley de Snell, pero es uno de los que nos proporciona el refractómetro, aunque lo que queremos calcular es el valor *verdadero del índice extraordinario*, que en la Fig. 3B.32 está representado por el semieje menor de la elipse.

Pero si lo despejamos de la última expresión (3B.162), se obtiene como valor definitivo

$$n_e = \frac{n_o \cdot \text{sen}(i)}{\sqrt{n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + \text{sen}^2(i)}} \quad (3B.163)$$

pero, como el refractómetro de Abbe siempre mide con referencia al ángulo límite, será

$$n_e = \frac{n_o}{\sqrt{n_o^2 + 1 - (n_{r_e}')^2}} \quad (3B.164)$$

que, en este caso particular, resulta ser *el verdadero valor del índice de refracción extraordinario* del material.

### 3B.2.4 Errores de las expresiones calculadas.

Por último sólo nos falta conocer los errores absolutos de las expresiones que proporcionan los valores generales y particulares (refractómetro de Abbe) del índice de refracción extraordinario.

En el caso I) Eje óptico *paralelo* a la superficie, partimos de la expresión general (3B.156), tomando logaritmos neperianos y derivando posteriormente, podemos despejar

$$\Delta n_e = \left[ \frac{n_o^2 \left[ n_o \text{sen}^2(i) \right]}{n_o \left[ n_o^2 - \text{sen}^2(i) \right]} \Delta n_o + \frac{\Delta(n_{r_e}')}{(n_{r_e}')^2 - \text{sen}^2(i)} \right] n_e + \frac{\text{sen}(2i)}{2} \left[ \frac{(n_{r_e}')^2 - n_o^2}{\left[ n_o^2 - \text{sen}^2(i) \right] \left[ (n_{r_e}')^2 - \text{sen}^2(i) \right]} \right] (\Delta i) \cdot n_e \quad (3B.165)$$

en donde, sustituyendo los valores que se indican, obtenemos el valor del error absoluto correspondiente al verdadero índice de refracción extraordinario, en este caso particular.

Si partimos de la expresión mas concreta aún (3B.157), efectuando idénticos pasos, resulta

$$\Delta n_e = \left[ \frac{\left[ n_o^2 - (n_o + 1) \right] \Delta n_o}{n_o(n_o^2 - 1)} + \frac{\Delta(n_{r_e}')}{(n_{r_e}')^2 - 1} \right] \cdot n_e \quad (3B.166)$$

que nos proporciona el error absoluto del mismo valor, pero aplicado al refractómetro.

En el caso II) Eje *perpendicular* a la superficie, partiremos de la expresión general (3B.163), tomando logaritmos neperianos y derivando posteriormente, se obtiene

$$\Delta n_e = \left[ \left[ \frac{2n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + \text{sen}^2(i)}{n_o [n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + \text{sen}^2(i)]} \right] \Delta n_o + \frac{(n_{r_e}') \Delta n_{r_e}'}{n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + \text{sen}^2(i)} \right] n_e + \frac{[n_o^2 - (n_{r_e}')^2] \cos(i) + [1 + \cos(i)] \text{sen}^2(i)}{\text{sen}(i) [n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + \text{sen}^2(i)]} n_e \Delta n_{r_e}'. \quad (3B.167)$$

en donde, sustituyendo los valores que se indican, obtenemos el *valor del error correspondiente al verdadero índice de refracción extraordinario*, en este caso particular.

Si partimos de la expresión mas concreta aún (3B.164), efectuando idénticos pasos, resulta

$$\Delta n_e = \frac{2n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + 1}{n_o [n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + 1]} n_e \Delta n_o + \frac{(n_{r_e}') n_e}{n_o^2 - (n_{r_e}')^2 + 1} \Delta n_{r_e}'. \quad (3B.168)$$

que nos proporciona el *error del verdadero valor del índice de refracción extraordinario* en el caso que nos ocupa. En definitiva, de los resultados que se desprenden del refractómetro de Abbe, así como de los errores directamente obtenidos mediante el citado procedimiento. También como conclusión, podemos inferir que, mediante estas demostraciones han quedado suficientemente probadas las expresiones que, como hipótesis, empleamos en los cálculos del segundo capítulo.

### **3B.3 PROSPECCION DE SU ESTRUCTURA ANISOTROPA MEDIANTE LOS MICROSCOPIOS DE POLARIZACION Y DE BARRIDO.**

#### **3B.3.1 Introducción.**

Es conocida la utilidad que presentan tanto el microscopio de polarización para la identificación de granos minerales, pequeños cristales, y otros materiales, bajo la forma de secciones delgadas, transparentes o no. Es particularmente utilizado para determinar las propiedades ópticas, generalmente relacionadas con características anisótropas, de cristales individuales o agregados policristalinos, en la interpretación de texturas y otras relaciones varias de sustancias naturales o artificiales, como algunos polímeros, siempre que éstos se puedan presentar bajo secciones delgadas y laminares.

Nuestro principal objetivo, aplicado a las muestras poliméricas de polietileno extrusadas y laminadas, es analizar las características morfológico - estructurales que se originan al efectuar potentes impactos mecánicos en las citadas muestras, mediante una técnica que, posteriormente describiremos. Esta perturbación mecánica pretende, alterando el material mediante daños circulares, poner de manifiesto las características estructurales existentes, como consecuencia de la liberación tensional del equilibrio existente.

También, posteriormente hemos sometido las mismas muestras, ya perturbadas por los impactos, con atravesamiento total a veces, a una exhaustiva observación mediante microscopía electrónica de barrido, con el propósito de obtener una mayor información sobre las características microscópicas macroestructurales.

#### **3B.3.2 Determinación de las direcciones lenta y rápida.**

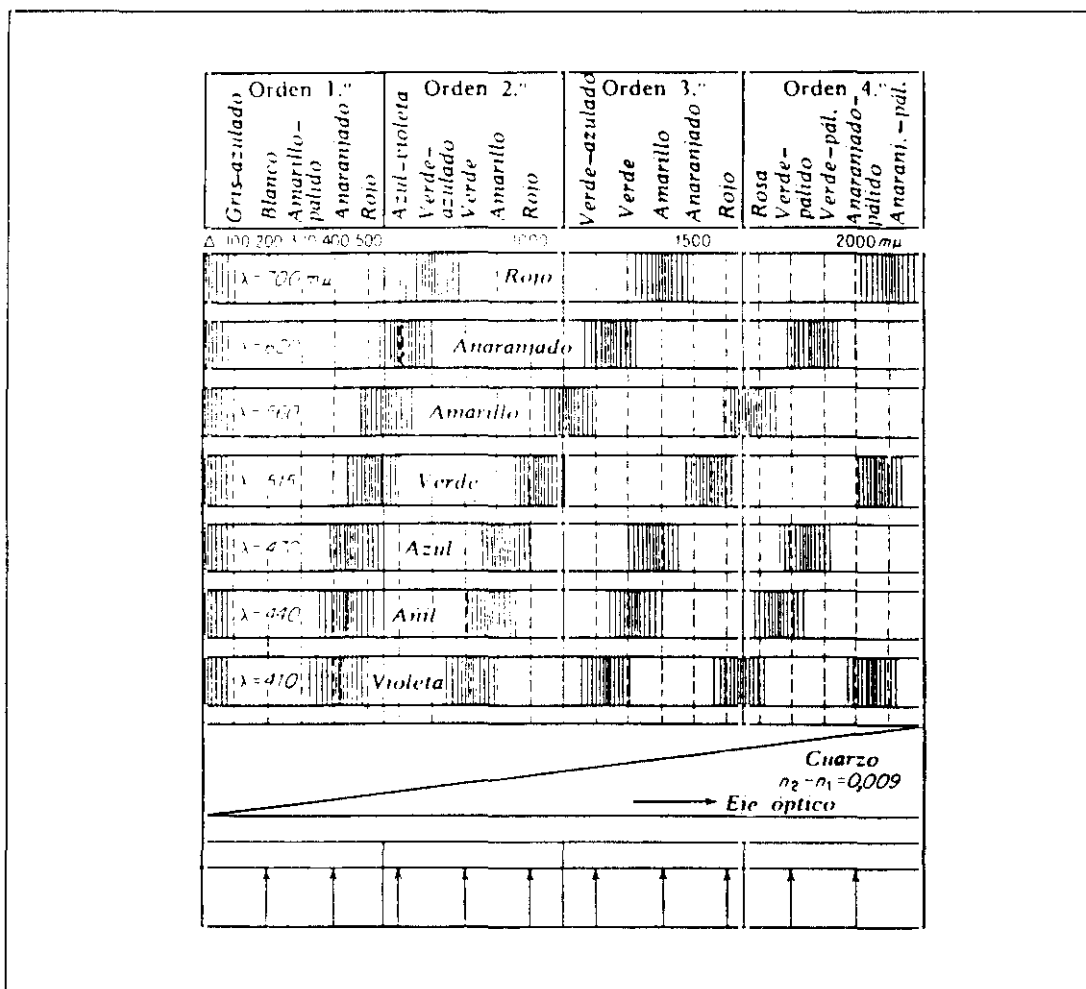
Una de las aplicaciones mas normales de este tipo de microscopios es la determinación de las direcciones que siguen el rayo "lento" (o de mayor índice de refracción), así como el rayo "rápido" (el de menor índice de refracción). Ahora bien, en nuestro caso estas dos direcciones ya son conocidas, pero lo que no sabemos es cuál corresponde al índice de refracción ordinario y cuál al extraordinario. Pero, como nosotros sabemos cuáles son el de mayor y el de menor valor, pues los hemos medido por refractometría, tendremos determinados ambos.

Para efectuar esta determinación, dispondremos el microscopio de polarización en disposición ortoscópica, comprobando que cada  $90^\circ$  se da una extinción total. Después colocamos la muestra sobre un portaobjetos y se depositan sobre la platina giratoria del microscopio, de

forma que su posición de cero coincida con la muestra colocada con su dirección de extrusión en posición vertical, es decir la que coincide con el eje de simetría del aparato, giramos la platina con la muestra hasta conseguir la extinción, lo cual indica que estamos sobre una línea neutra, o dirección en que la muestra anisótropa se comporta como isotrópica, entóces giramos  $45^\circ$  en la misma dirección, hasta conseguir la máxima iluminación y observamos el color (por ej. gris). A continuación se introduce la lámina *compesadora de mica*, pues es la indicada para birrefringencias débiles, con la dirección de vibración del rayo lento de la lámina, paralelo a una de las direcciones consideradas del material, pueden ocurrir dos situaciones:

1) Si "sube" el color, [según una escala de longitudes de onda en  $\mu$ , llamada de Michel - Levy] (véase Fig. 3B.35), es decir tiene lugar un suma de retardos, pasando, por ejemplo de *gris a azul cielo*, entónces el rayo lento de la lámina coincide con el rayo *lento* de la muestra.

2) Si "baja" el color, es decir ocurre una resta de retardos, pasando por ejemplo de *gris a naranja rojizo*, el rayo lento de la lámina coincide con el rayo *rápido* de la muestra.



**FIG. 3B.35** Escala de Michel - Levy formada por los colores de interferencia producidos por una cuña de cuarzo con luz blanca y polaroides cruzados.

Como aplicación de este método, hemos efectuado la medida doce muestras de polietileno, cuyos resultados se recogen en la Tabla 3B.4.

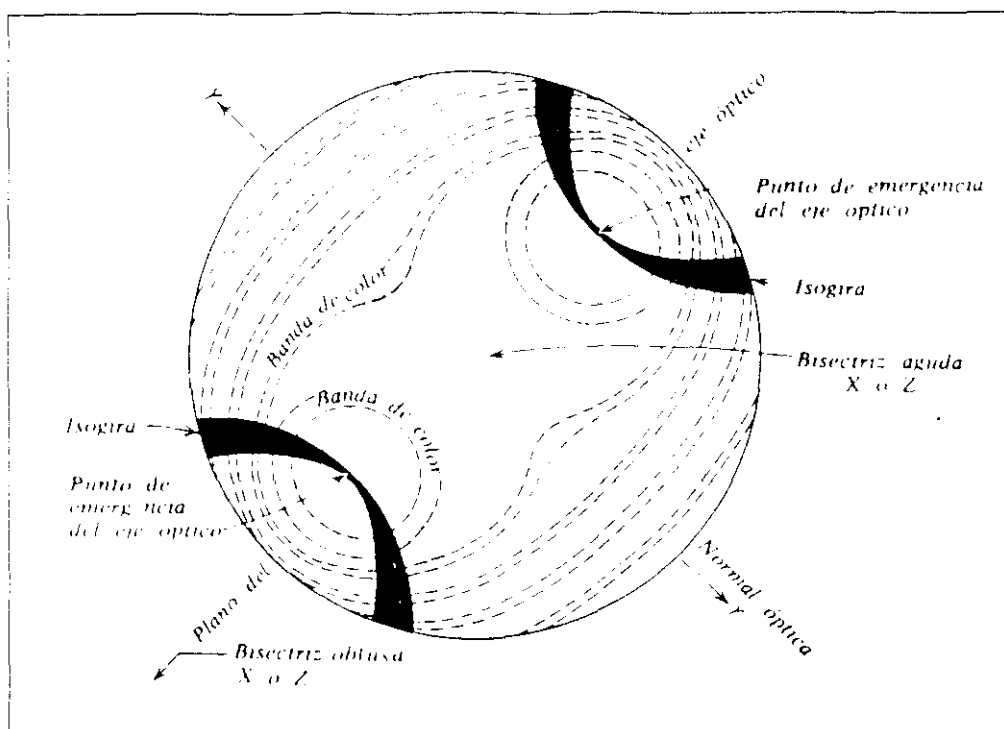
Referencia	$X_c$ (%)	Eje Lento	Eje Rápido
7	31.5	70°	160°
5	35.4	64°	154°
9	44.9	43°	133°
8	45.6	165°	75°
12	47.1	42°	132°
11	47.7	12°	102°
10	49.1	143°	53°
1	52.7	35°	125°
6	53.2	11°	101°
3	54.8	159°	69°
4	54.9	156°	66°
2	55.2	121°	31°

**Tabla 3B.4** Relación de 12 muestras de polietileno ordenadas según el grado de cristalinidad creciente, mostrando los ángulos de los ejes *lento* y *rápido*, respectivamente.

Las filas sombreadas corresponden a las muestras que hemos manejamos en todo el trabajo, como mencionamos al comienzo, por ser las únicas con la suficiente transparencia para poder determinar sus índices de refracción por refractometría.

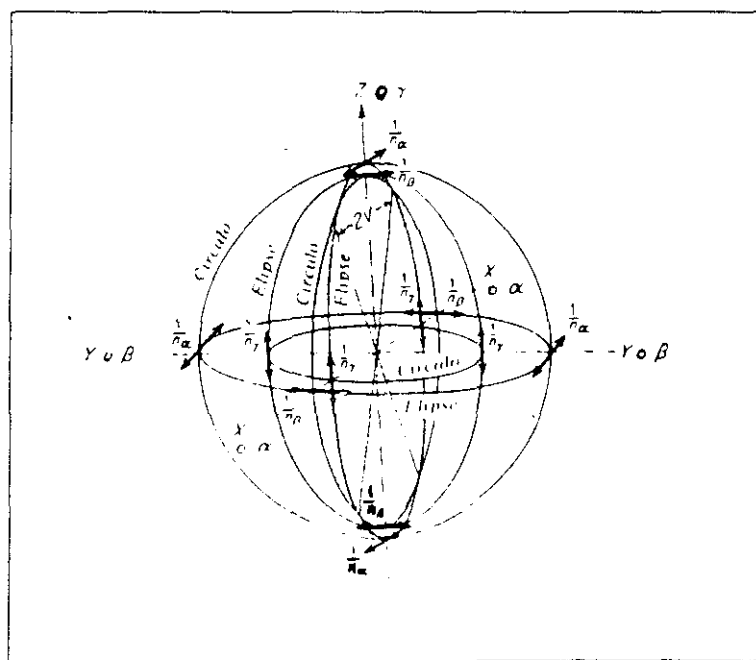
### 3B.3.3 Determinación de las características ópticas de los cristales biáxicos.

Colocando el microscopio de polarización en disposición conoscópica se observan para todas las muestras una figura de interferencia de la forma en que aparece en la Fig. 3B.36, pero con un tamaño muy pequeño, siendo la causa su pequeña birrefringencia, que da origen a un retardo de pequeña cuantía. De su observación se deduce, a través de las conocidas experiencias de la cristalografía óptica, que corresponde a microcristales biáxicos, lo que esta de acuerdo con su cristalización perteneciente al sistema ortorrómbico, que generalmente vie-



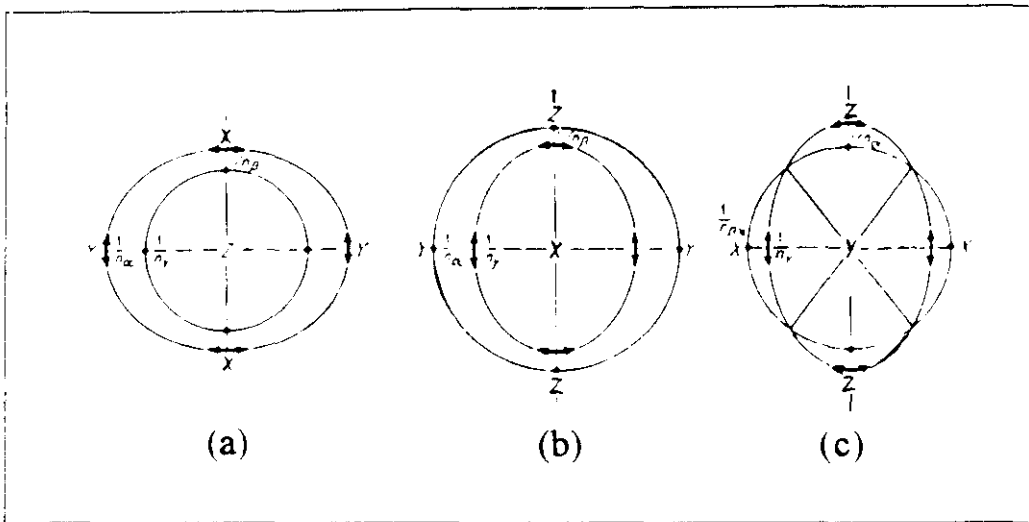
**FIG. 3B.36** Figura de interferencia biáxica perpendicular a la bisectriz aguda en la posición de 45°.

ne representada por la visualización del plano perpendicular a bisectriz aguda en la posición de ejes a 45°, como puede observarse en la Fig. 3B.36. En todos los materiales biáxicos, es posible orientar convenientemente las diversas características ópticas, refiriéndolas a tres ejes X,



**FIG. 3B.37** Superficie del rayo biaxial con tres ejes X, Y y Z.

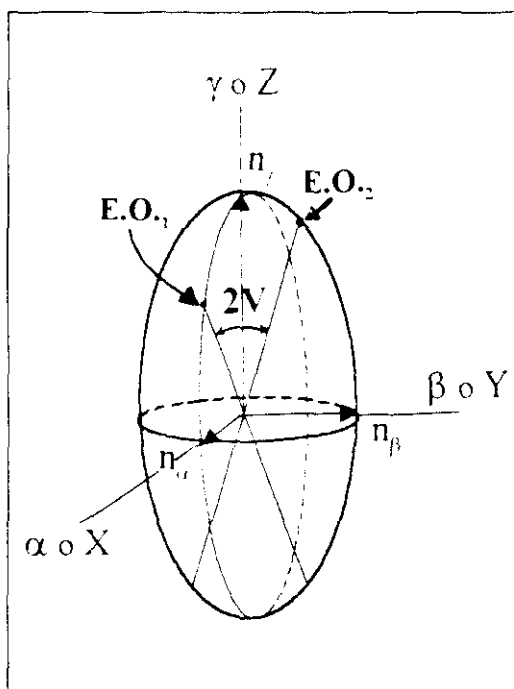
Y y Z, perpendiculares entre sí (Fig. 3B.37). Estos ejes representan de algún modo la facilidad de vibración de la luz en el material : la luz que viaja normalmente a X, vibra paralelamente a este eje y tiene la máxima velocidad correspondiente al material (rayo más rápido) ; la que se desplaza normal a Z, vibra paralela al eje y tiene la velocidad mínima para el material (rayo lento). El eje Y es perpendicular al plano X y Z, la luz que se mueve perpendicularmente a él, vibra paralelamente al eje Y, y tiene una velocidad intermedia (rayo intermedio). Por tanto, cuando la dirección de observación sea según el eje X, la luz que vibre en el plano XZ tendrá el *mayor* índice de refracción  $n_\gamma$ , y la paralela al plano XY tendrá un índice *intermedio*  $n_\beta$ . Cuando la dirección de observación coincide con el eje Z, la luz que vibre en el plano ZX tendrá el *menor* índice  $n_\alpha$  y la que vibra paralelamente al plano ZY tendrá un índice *intermedio* idéntico al anteriormente mencionado.



**FIG. 3B.38** Secciones de la superficie de un rayo biaxial : (a) Sección perpendicular a Z. (b) Sección perpendicular a X. (c) Sección perpendicular a Y.

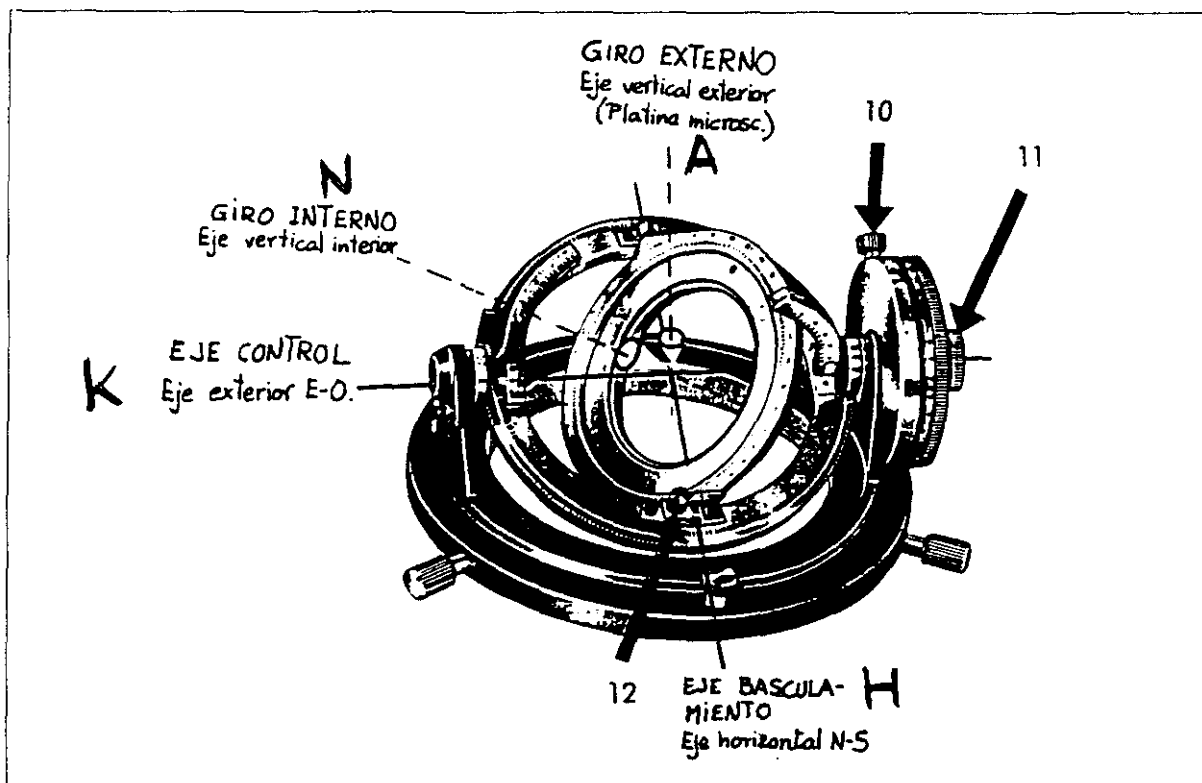
Estas dos direcciones son las más habituales que se manejan, pero si la dirección de observación fuese eventualmente la Y, la luz que vibrara paralela al YX tendrá el menor índice de refracción  $n_\alpha$  y la que lo haga paralela al YZ tendrá el mayor índice de refracción. Esto donde mejor se aprecia es en la Fig. 3B.38 que representa las tres secciones principales de la superficie del rayo que atraviesa un medio anisótropo biaxial, representada en la anterior Fig. 3B.37.

Otra de las formas más usuales de representar las direcciones ópticas es mediante el *Elipsoide de índices* que consiste en un volumen espacial, con tres secciones elípticas que contienen como ejes mayores y menores a una pareja de índices de refracción tomados en orden, es decir, constituyen un elipsoide cuyos tres ejes están representados por los tres índices de refracción en las tres direcciones del espacio : X o  $\alpha$ , Y o  $\beta$  y Z o  $\gamma$  como podemos observar en la Fig. 3B.39. Las dos direcciones privilegiadas perpendiculares a las dos posibles



**FIG. 3B.39** Elipsoide de índices mostrando los ejes ópticos y el ángulo  $2V$ .

secciones circulares de radio  $n_\beta$  son los llamados *ejes ópticos* y son aquellas rectas tales que todo rayo de luz que pase por ellos no aprecia su anisotropía en modo alguno, es decir, sobre ellas el material se comporta como totalmente isótropo (Fig. 3B39). En él también se puede distinguir el ángulo formado por estos dos ejes:  $2V$ , que caracteriza fundamentalmente a este tipo de materiales, mediante su *signo óptico*: se dice que un material es *biáxico positivo* si los ejes ópticos forman un ángulo  $2V$  menor que  $90^\circ$ , tal que su eje  $Z$  forme una *bisectriz aguda* de ángulo  $2V$ , o lo que es lo mismo, entre los dos ejes ópticos. De idéntica forma se dice que será *biáxico negativo* si dicho ángulo es mayor que  $90^\circ$ , y la *bisectriz* que forma el eje  $Z$  es *obtusa*, o lo equivalente: es el eje  $X$  el que forma la *bisectriz aguda*. Para poder determinar este ángulo con más comodidad se emplea la *platina teodolítica* o *platina de Fedorov*, vista en la Fig. 3B.40.



**FIG. 3B.40** Platina teodolítica(o de Fedorov) mostrando los cuatro ejes con que está dotada.

Consta de cuatro ejes perpendiculares entre sí :

- 1) *Eje normal o eje vertical* : **N**, es el eje alrededor del cual la platina circular puede girar en el plano horizontal . El giro realizado se mide en una escala grabada en grados sexagesimales en el anillo interior (GIRO INTERNO).
- 2) *Eje horizontal o eje horizontal N - S* : **H**, es el eje alrededor del cual la platina circular interior puede girar en el plano horizontal. El ángulo de giro se puede leer en una patilla igualmente graduada (BASCULAMIENTO)
- 3) *Eje auxiliar o eje vertical exterior* : **A**, alrededor del cual puede girar toda la platina. La medida del giro se efectúa en la escala grabada en el círculo exterior. Este eje no se suele usar pues coincide con el eje del microscopio y es más cómodo girar todo el aparato montado sobre la platina que tiene también escalas para cuantificar el giro (GIRO EXTERNO).
- 4) *Eje de control o eje exterior E - O* : **K**, alrededor del cual pueden bascular todos los ejes (GIRO DE CONTROL).

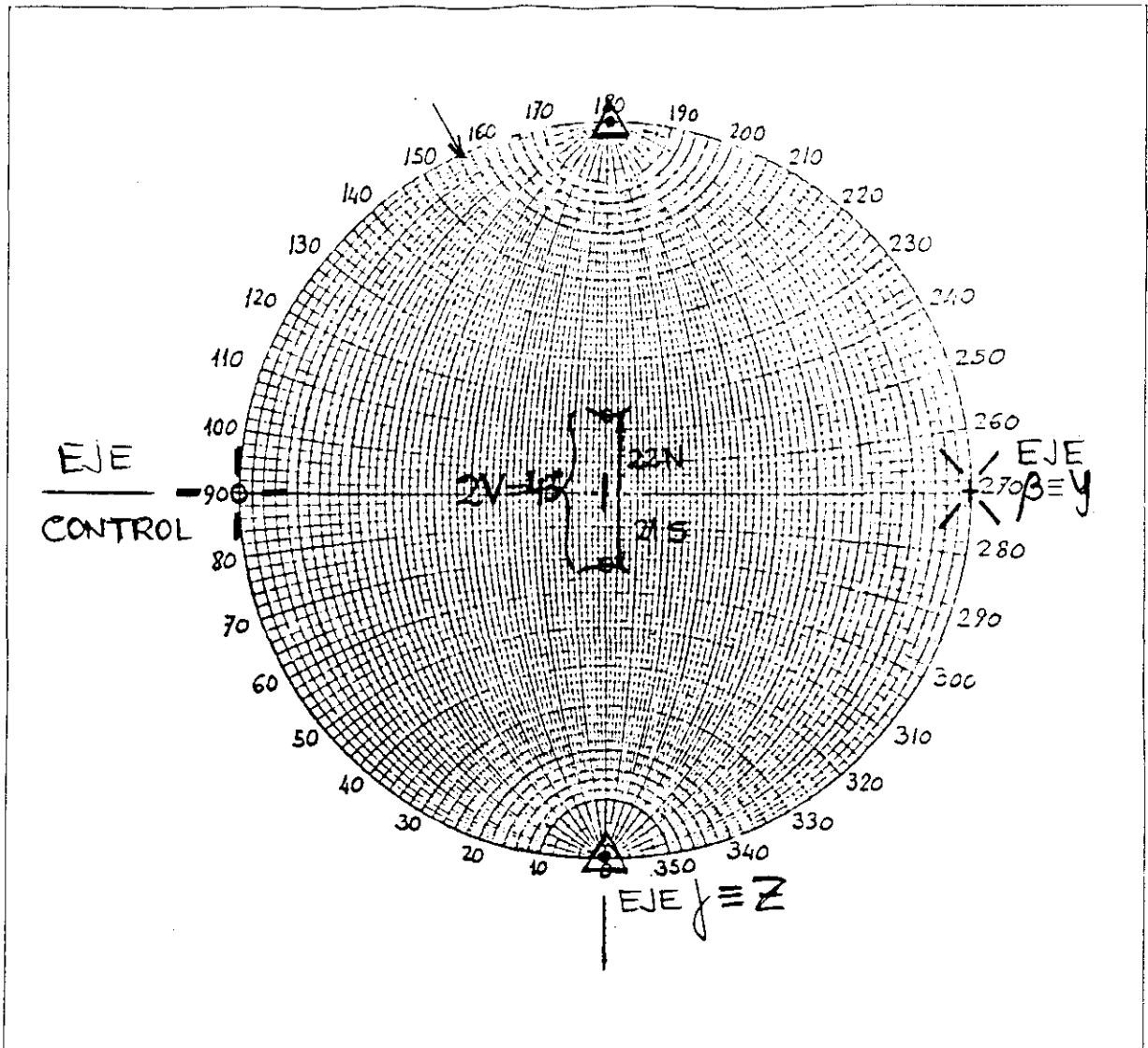
Esta notación de los ejes es debida Reinhard.

Normalmente esta platina especial va habitualmente montada en un microscopio de polarización, pero tomando la precaución de cambiar su lente condensadora y diafragma por un *condensador especial Zeiss UD 0.6*, para conseguir que la luz convergente suba a un plano superior que en su manejo habitual.

De las semiesferas con que va dotada la platina hemos de tomar la que posea un índice de refracción mas cercano posible al de las muestras que vayamos a examinar. En el caso presente, tomaremos  $n = 1.5$ , y como líquido de inmersión aceite de glicerina. Así como un objetivo acromático intermedio de 16 aumentos, para conseguir un campo aceptable , compatible sin problemas de tamaño con la semiesfera superior elegida. Ahora ya estamos en condiciones de determinar *las posiciones de los ejes ópticos* (mediante el *ángulo  $2V$* ) y el *signo óptico* (positivo o negativo). Se trata de conseguir, con sucesivos y determinados movimientos de la platina teodolítica, *hacer coincidir* al menos *uno* (el  $Y$  o  $\beta$ ) de los tres ejes *con la dirección de su eje de control*. En caso contrario no podremos conseguirlo, es decir si los ejes que hacemos coincidir con éste son el  $Z$  o el  $X$  por mucho que giremos el eje de control no llegaremos a conseguir nunca la extinción. Para intentarlo hemos de seguir las siguientes instrucciones :

- 1º) Giro con el anillo interno hasta extinción.
- 2º) Girar control hacia arriba hasta iluminación ( si ya está extinguido ya está ).
- 3º) Basculamiento hasta extinción
- 4º) Girar control hacia abajo hasta iluminación ( si ya se ha conseguido la extinción fin ).
- 5º) Giro con el anillo interno hasta extinción.

Observaremos que con ésta ultima instrucción volvemos a comenzar el ciclo , que repetiremos hasta conseguir una posición tal en la cual se obtenga una completa extinción al girar todo lo queramos con el eje de control.



**FIG. 3B.41** Red de Wulff para las proyecciones estereográficas utilizada para la representación de las medidas efectuadas mediante la platina teodolítica.

En algunas muestras de materiales biáxicos la extinción puede no ser total por presentarse "zonadas" es decir con distinta concentración de líneas, o que progresivamente cambian de ángulo, como ya estudiamos este problema en el capítulo de la birrefringencia, lo cual se traduce en una pequeña variación en la dirección del eje Z, de unos  $4^\circ$  aproximadamente (Marfunin 1.959).

Pues bien, cuando se ha conseguido la extinción para cualquier giro con el anillo de control quiere decir que tenemos uno de los ejes del elipsoide coincidente con el eje de control (E-O).

Anotemos entonces

a) ángulo de giro con el anillo interno y b) ángulo de basculamiento y su sentido.

Para averiguar qué eje es el que hemos encontrado, giramos con la platina externa del microscopio  $45^\circ$  y entonces estamos en la posición de máxima iluminación. Luego girando con el control puede ocurrir:

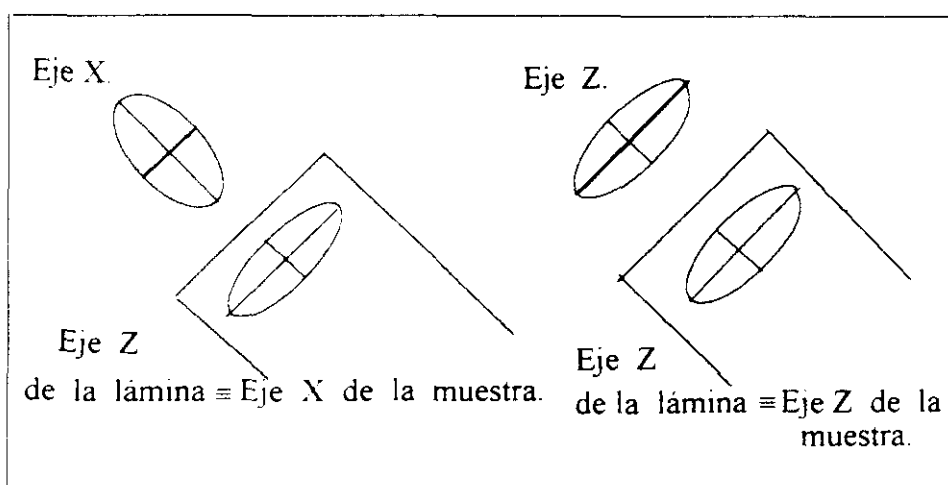
1º) *Que haya una o dos posiciones de extinción ( ejes ópticos ), en este caso tenemos el eje  $Y \equiv \beta$ .*

Si en el momento de extinción fijamos el control y giramos con la platina del microscopio el campo tiene que permanecer extinguido durante todo el giro de  $360^\circ$ . Entonces, se anotan los grados sexagesimales que se ha girado con el control, apuntando también el sentido (N ó S). Para poder representar adecuadamente la situación de ambos ejes ópticos hemos de recurrir a la *red de Wulff* (Fig. 3B.41) para representación de las proyecciones estereográficas, de forma que para poder proyectar cada posición del eje óptico en la plantilla, tomamos una hoja de papel transparente y en él dibujamos una esfera similar a la de la plantilla, así como una dirección que consideramos fija o de referencia como eje de control, el Y situado en el plano ecuatorial, señalando después la dirección de giro interno que hemos obtenido, después señalamos el centro, teniendo en cuenta los grados de basculamiento que también tenemos y situado el eje Z a  $90^\circ$  girados hacia la derecha del eje Y, estando pues el X dirigido hacia nosotros. Una vez hecho esto, proyectamos cada eje óptico en el plano XZ (perpendicular al ecuatorial). Si el giro del control había sido hacia el N. la proyección hay que ponerla hacia el S. y viceversa. Esto es debido a que la imagen se ha obtenido a través de un número impar de lentes convergentes. Como ejemplo hemos tomado las medidas de una muestra:  $\beta$   $156^\circ$  giro interno,  $0^\circ$  basculamiento, E.O. a  $21^\circ$  N -  $22^\circ$  S. que hemos representado directamente sobre la red para aclarar lo más posible este método. Esto nos indica que tenemos una *bisectriz aguda en  $\alpha$*  (biáxico negativo), con un ángulo entre ambos ejes ópticos  $2V_\alpha = 43^\circ$ .

2º) *Que girando con el control no haya ninguna extinción*, en este caso podemos haber encontrado el eje X o el Z.

Entonces, en la posición de  $45^\circ$  y con el anillo de control en  $0^\circ$  se puede averiguar de que eje se trata sin más que introducir el compensador lámina de cuarzo.

En este caso, si se produce una "subida" de color en la escala que ya mencionamos (de gris a azul verdoso), es decir se produce una suma de retardos, el eje Z de la muestra coincide



**FIG. 3B.42** Representación de la identificación del eje Z y X de la muestra comparado con el eje lento de la lámina de cuarzo.

con el eje Z( lento) de la lámina. Si, por el contrario, se produce una "bajada" de color, es decir se origina una resta de retardos, el eje X de la muestra coincide con el eje Z(lento) de la lámina compensadora (Fig. 3B.42). Cuando ya sabemos de qué eje se trata, volvemos todo a cero y a partir de la otra extinción, repetimos todo para encontrar el otro eje. Generalmente sólo se encuentran dos y el tercero se deduce por la construcción en la plantilla de la red de Wulff.

Siguiendo estas directrices hemos medido las *doce muestras de polietileno* introducidas en un microscopio de polarización ULTRAPHOT II ( Zeiss), con el objetivo y condensador ya mencionados, obteniendo los resultados de dos tipos que se muestran en la Tabla 3B.5 ordenadas según su grado de cristalinidad creciente. Las filas sombreadas, corresponden a las cinco muestras principales que se han empleado en todo este trabajo.

MUESTRA	$2V_{\alpha} \pm 2^{\circ}$	$2V_{\gamma} \pm 2^{\circ}$	SIGNO OPTICO
7	86°	94°	negativo
5	76°	104°	negativo
9	61°	119°	negativo
8	79°	101°	negativo
12	65°	115°	negativo
11	104°	76°	positivo
10	81°	99°	negativo
1	106°	74°	positivo
6	64°	116°	negativo
3	58°	122°	negativo
4	43°	137°	negativo
2	40°	130°	negativo

**TABLA 3B.5** Resultados de las medidas del ángulo  $2V_i$  ( $i = \alpha$  o  $\gamma$ ), con su signo óptico o biaxicidad.

### 3B.3.4 Cálculo del tercer índice de refracción, a través de las características ópticas.

Por medio de la consulta del texto de H. Buttgenbach "Cours d'Optique Cristalline", podemos obtener el valor del tercer índice  $n_\alpha$  para los elementos cristalinos de biaxialidad negativa mediante la expresión

$$n_\alpha = n_\gamma - \frac{n_\gamma - n_\beta}{\left[ \sin \left( V_i \frac{\pi}{180} \right) \right]^2}, \quad (3B.169)$$

Ahora identificando los valores de  $n_\gamma$  con los de  $n_o$  y  $n_\beta$  con los de  $n_e$ , aunque en el caso de la muestra 7 no se cumple la norma generalmente adoptada en cristalografía de ser  $n_\gamma > n_\beta$ , lo consideraremos una excepción, definiendo su *biaxialidad como inversa negativa*, si los sustituimos en la expresión (3B.169), junto con los valores obtenidos para el ángulo  $2V_\alpha$  de la Tabla 3B.6, resulta

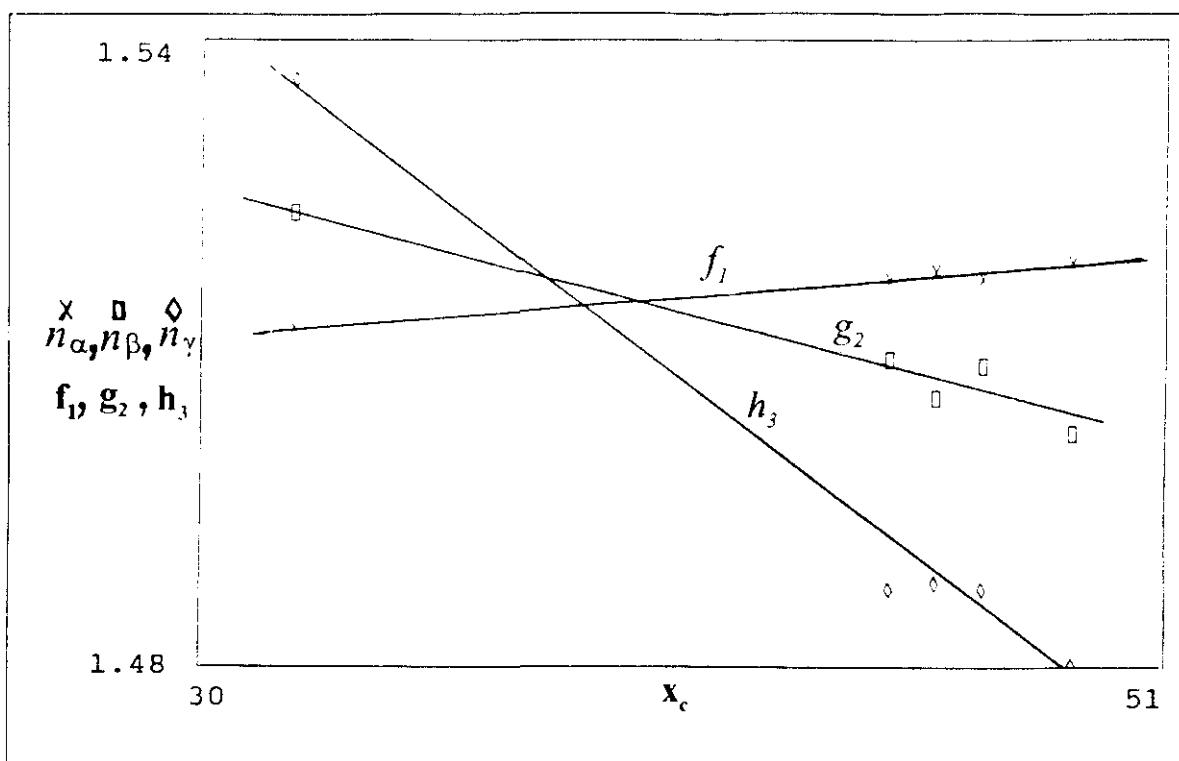
$X_c(\%)$	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$
31.5	1.5362	1.5235	1.5125
44.9	1.4874	1.5095	1.5171
45.6	1.4880	1.5058	1.5178
47.1	1.4884	1.5089	1.5172
49.1	1.4801	1.5024	1.5187

**TABLA 3B.6** Recopilación de los valores de los tres índices de refracción de las muestras de polietileno que utilizamos junto con su grado de cristalinidad por rayos X.

Si ahora representamos gráficamente los valores del primer índice  $n_\gamma$  en función del grado de cristalinidad, y los ajustamos por mínimos cuadrados, obtenemos una *recta*  $f_1$  con valores representativos:  $m_1 = 3.53 \cdot 10^{-4}$ ;  $c_1 = 1.5012$  y un *coeficiente de correlación* igual a 0.9886, como podemos observar en la Fig. 3B.43.

Si le aplicamos el mismo procedimiento al segundo índice  $n_\beta$  obtenemos otra *recta*  $g_2$  con valores representativos:  $m_2 = -0.0012$ ;  $c_2 = 1.5609$  y un *coeficiente de correlación* igual a 0.9756, como podemos observar en la misma Fig. 3B.43.

Finalmente, aplicando el mismo método de ajuste al tercer índice  $n_\alpha$  obtenemos otra *recta*  $h_3$  cuyos valores representativos vienen dados por :  $m_3 = - 0.0034$  ;  $c_3 = 1.6425$  y un *coeficiente de correlación* igual a 0.9752, como puede observarse en la Fig. 3B.43, que empleamos para poder comparar las tres gráficas en conjunto :



**FIG. 3B.43** Representación gráfica de los tres índices de refracción y sus correspondientes rectas de ajuste por mínimos cuadrados en función del grado de cristalinidad.

Por otro lado, una vez conocidos los tres índices, podemos calcular también las tres birrefringencias espaciales, definidas por

$$\Delta_x = n_y - n_z \equiv n_\beta - n_\gamma \equiv n_e - n_o, \quad (3B.170)$$

$$\Delta_y = n_x - n_z \equiv n_\alpha - n_\gamma, \quad (3B.171)$$

$$y \quad \Delta_z = n_x - n_y \equiv n_\alpha - n_\beta. \quad (3B.172)$$

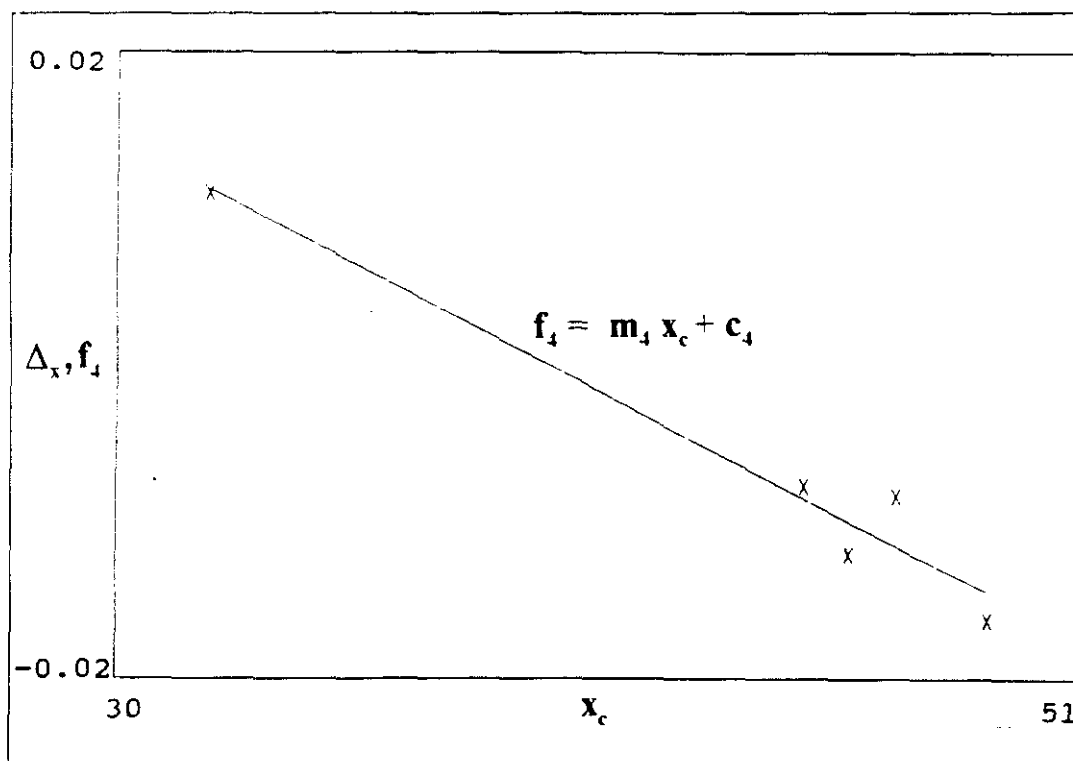
Sin mas que aplicar los valores expuestos en la Tabla 3B.6, obtenemos los siguientes valores de las birrefringencias espaciales contenidos en la Tabla 3B.7. A continuación vamos a proceder de una forma análoga a como lo hicimos con cada uno de los índices de refracción. Si consideramos los valores de la primera birrefringencia  $\Delta_x$ , que coincide con la ya tratada ampliamente en la primera parte de este capítulo (Fig.3A.6), le aplicamos el mismo método de ajuste por mínimos cuadrados obtenemos, igual que entonces, una *recta* con idénticos valores representativos :  $m_4 = - 0.00151$  ;  $c_4 = 0.05967$  y un *coeficiente de correlación*

$X_{cx}$	$\Delta_x$	$\Delta_y$	$\Delta_z$
31.5	0.01	0.0236	0.0126
44.9	-0.0076	-0.0297	-0.0220
45.6	-0.0120	-0.0298	-0.0177
47.1	-0.0083	-0.0288	-0.0205
49.1	-0.0163	-0.0386	-0.0223

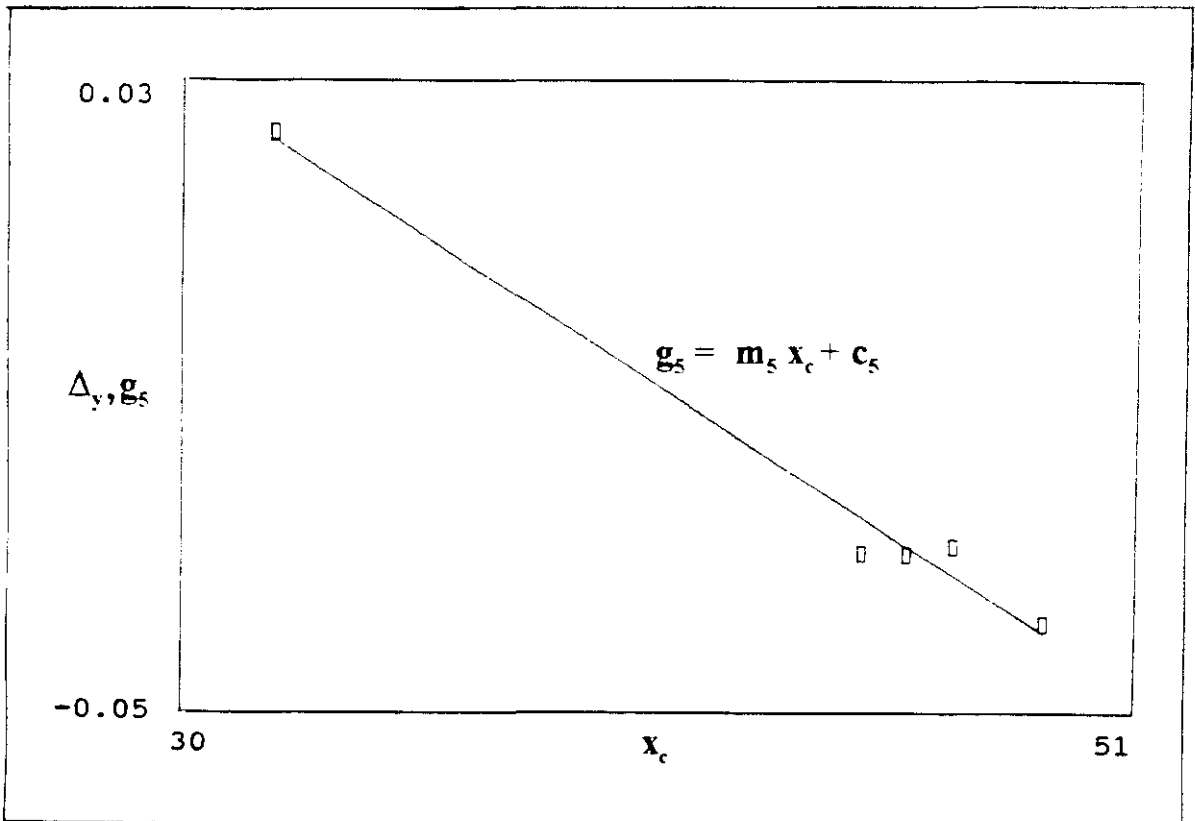
**TABLA 3B.7** Contiene las tres birrefringencias espaciales de las cinco muestras de polietileno mas usuales.

igual a 0.9790, como podemos observar en la Fig. 3B.44.

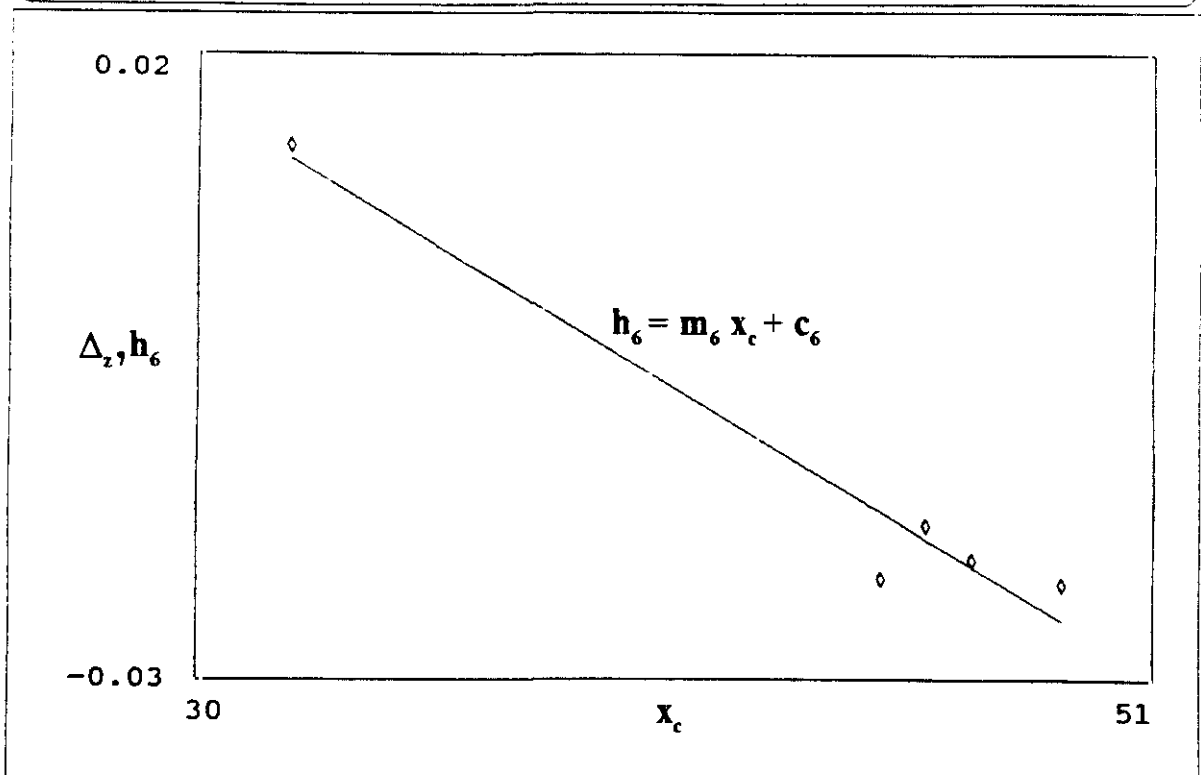
Igualmente ocurre con la segunda birrefringencia  $\Delta_y$ , que ajustada por mínimos cuadrados resulta otra *recta* con valores representativos :  $m_5 = -0.00368$  ;  $c_5 = 0.14069$  y un *coeficiente de correlación* igual a 0.9926, como puede observarse en la Fig. 3B.45. De idéntica manera, si consideramos los valores de la última birrefringencia espacial  $\Delta_z$  y los ajustamos por mínimos cuadrados obtenemos otra *recta* con valores representativos :  $m_6 = -0.00217$  ;  $c_6 = 0.08102$  y un *coeficiente de correlación* igual a 0.9773, como puede observarse en la Fig. 3B.46.



**FIG. 3B.44** Representación gráfica de los valores de birrefringencia  $\Delta_x$  y su ajuste lineal por mínimos cuadrados en función del grado de cristalinidad.



**FIG. 3B.45** Representación gráfica de los valores de birrefringencia  $\Delta_y$  y su ajuste lineal por mínimos cuadrados en función del grado de cristalinidad.

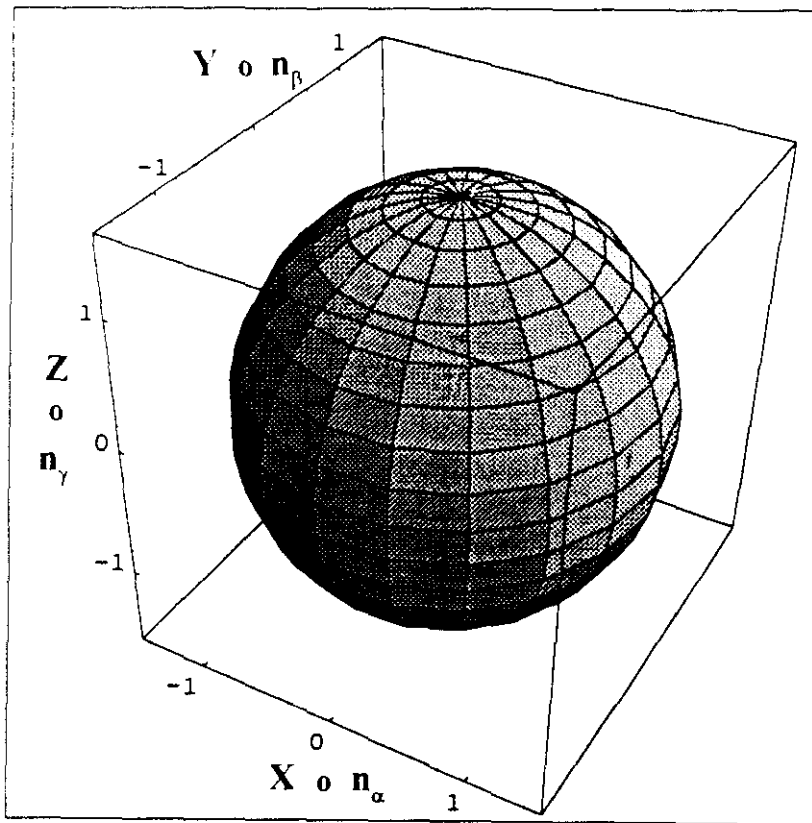


**FIG. 3B.46** Representación gráfica de los valores de la birrefringencia  $\Delta_z$  y su ajuste lineal por mínimos cuadrados en función del grado de cristalinidad.

### 3B.3.5 Estudio de las superficies de representación indicativa.

Se definen así aquellas superficies que son límites, en cada punto, de un vector tridimensional cuya longitud coincide con el índice de refracción de la luz planopolarizada cuyo vector representativo vibra paralelo a él. Por tanto, esta superficie variará con la clase de material y su comportamiento óptico. Así, para los materiales isótropos, que poseen el mismo valor de índice en todas direcciones, la superficie de representación indicativa será una *esfera*. Para los materiales anisótropos pero *uniáxicos*, será un *elipsoide* de sección circular, ya que  $n_x = n_y$ . Y para los anisótropos *biaxicos* será un *elipsoide general*, es decir, con los tres semiejes distintos correspondientes a los tres índices de refracción en las direcciones de los tres ejes del sistema, distintos entre sí :  $n_z \neq n_y \neq n_x$ .

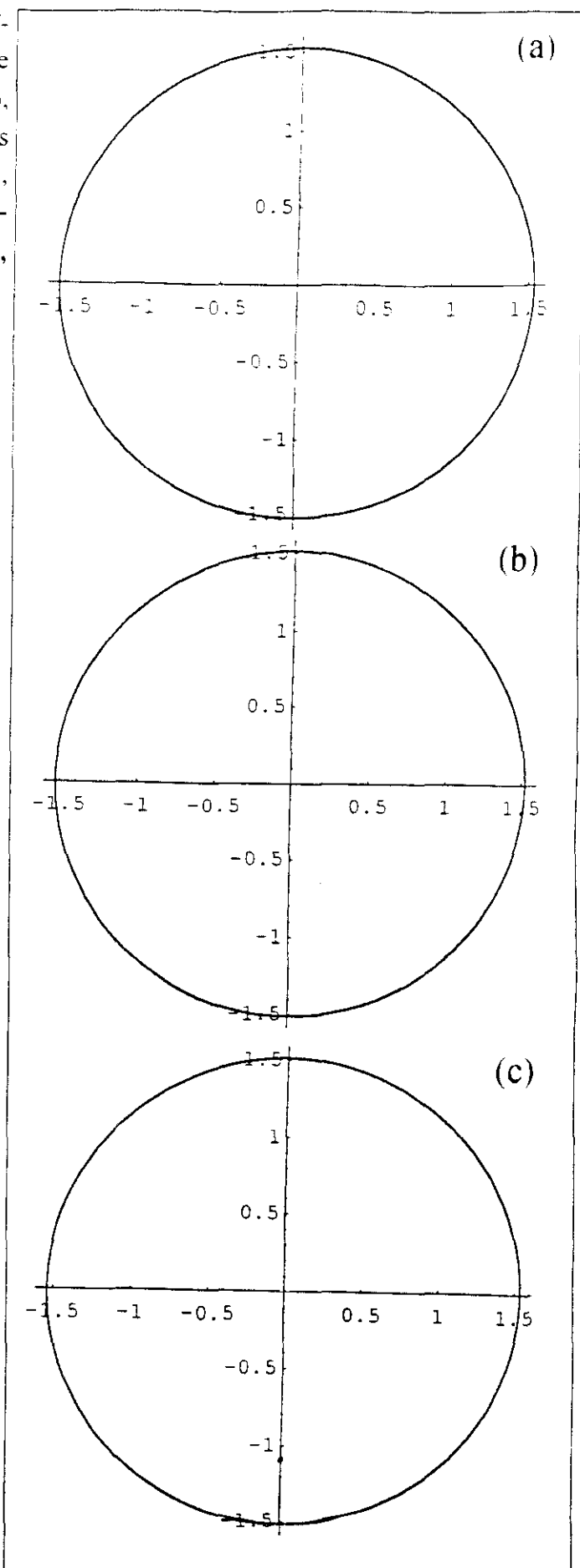
Una vez, definida la superficie de representación indicativa, vamos a representar las correspondientes a las cinco muestras que habitualmente manejamos. Como aparentemente todas resultaron semejantes, representamos la correspondiente a la muestra 10, de grado de cristalinidad 49.1 %, que podemos observar en la Fig. 3B.47.



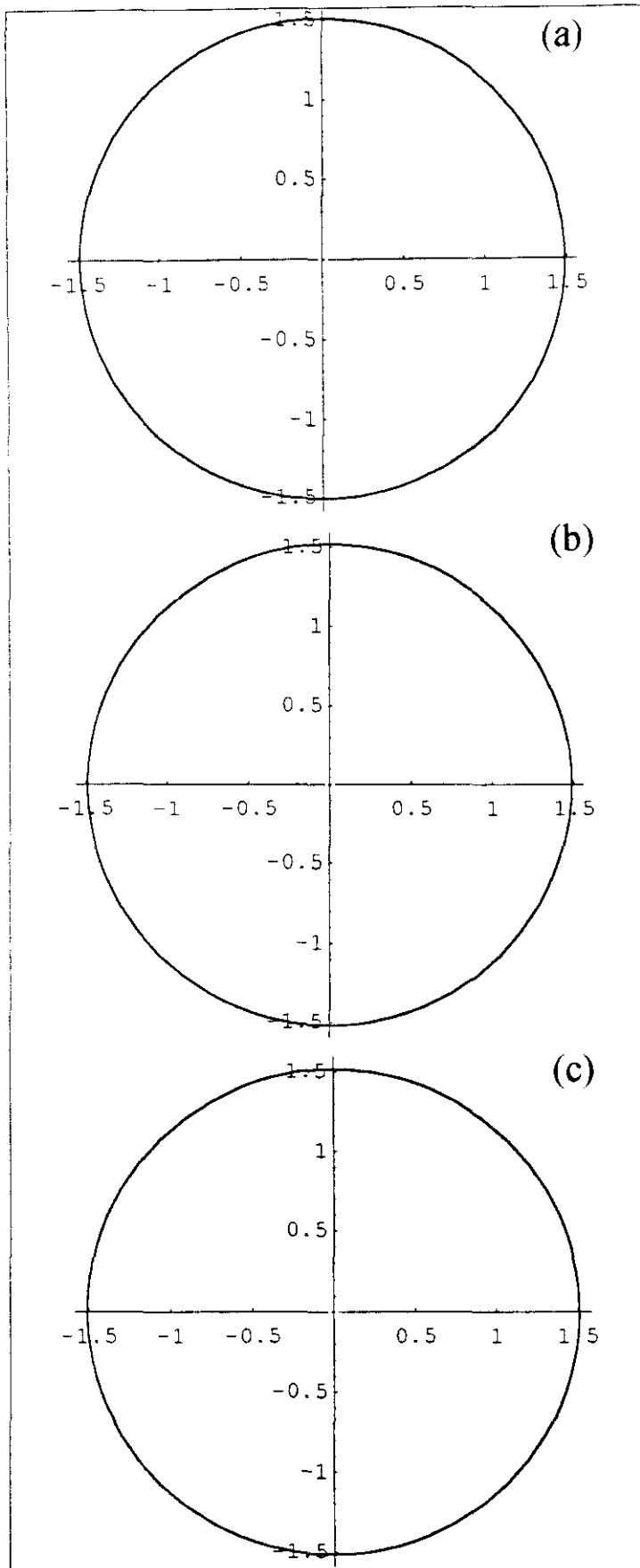
**FIG. 3B.47** Representación espacial de una superficie de representación indicativa correspondiente a la muestra 10, de grado de cristalinidad 49.1 %.

Pero esta representación estereográfica en realidad sólo podemos sacar como consecuencia que, por ser los tres índices *casi* iguales, en realidad, es difícil, a simple vista, deducir de su

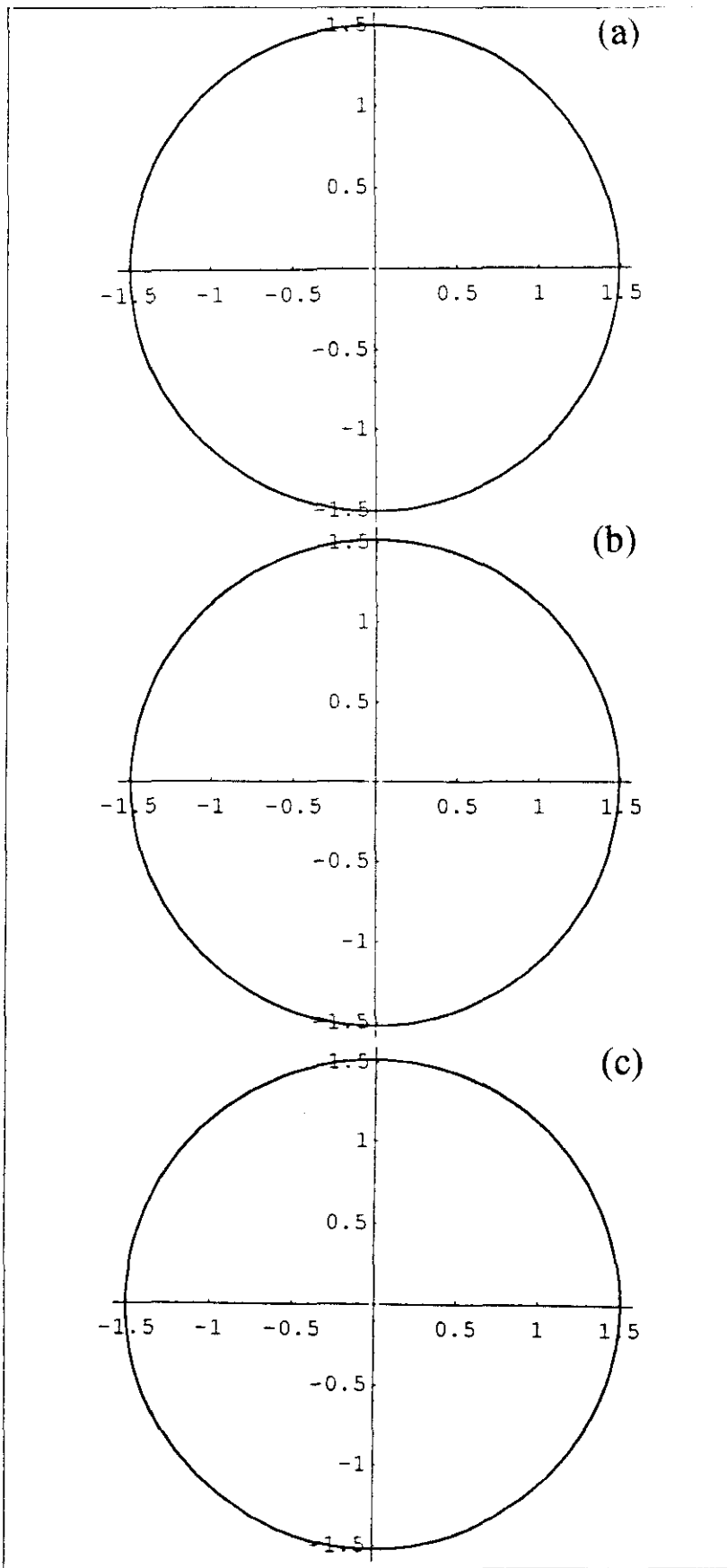
observación que se trata de un *elipsoide*, ya que más parece un *esferoide*, que es lo que se trata en realidad. Por tanto, mostramos en las figuras designadas por Fig. 3B.48, Fig. 3B.49, Fig. 3B.50, Fig. 3B.51 y Fig.3B.52 las tres secciones elípticas (cuasi-esféricas) :  $(\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y)$ ,  $(\mathbf{n}_y, \mathbf{n}_z)$  y  $(\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_z) \equiv$  (a), (b) y (c).



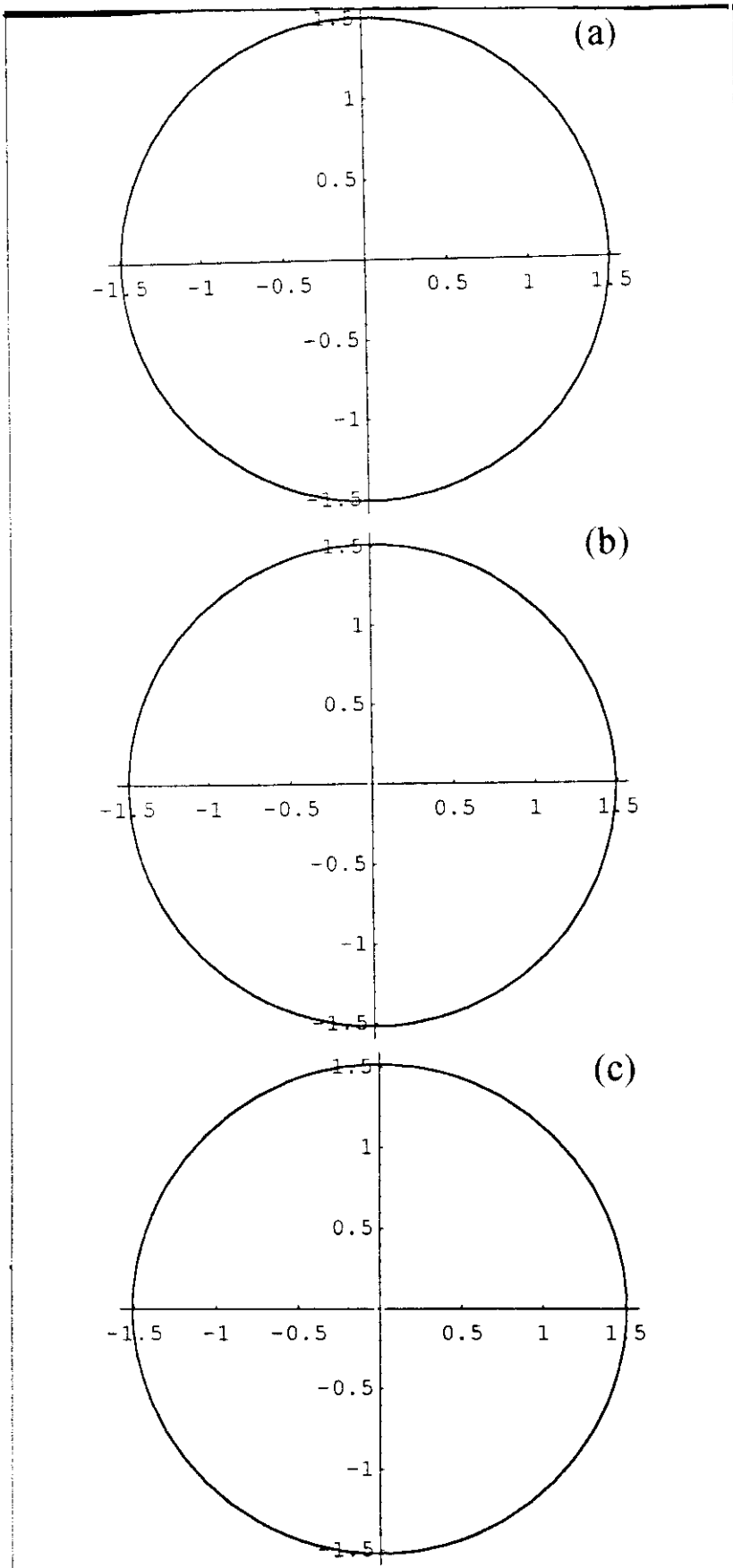
**FIG. 3B.48** Representación de las tres secciones principales correspondientes a la muestra 7 (31.5%).



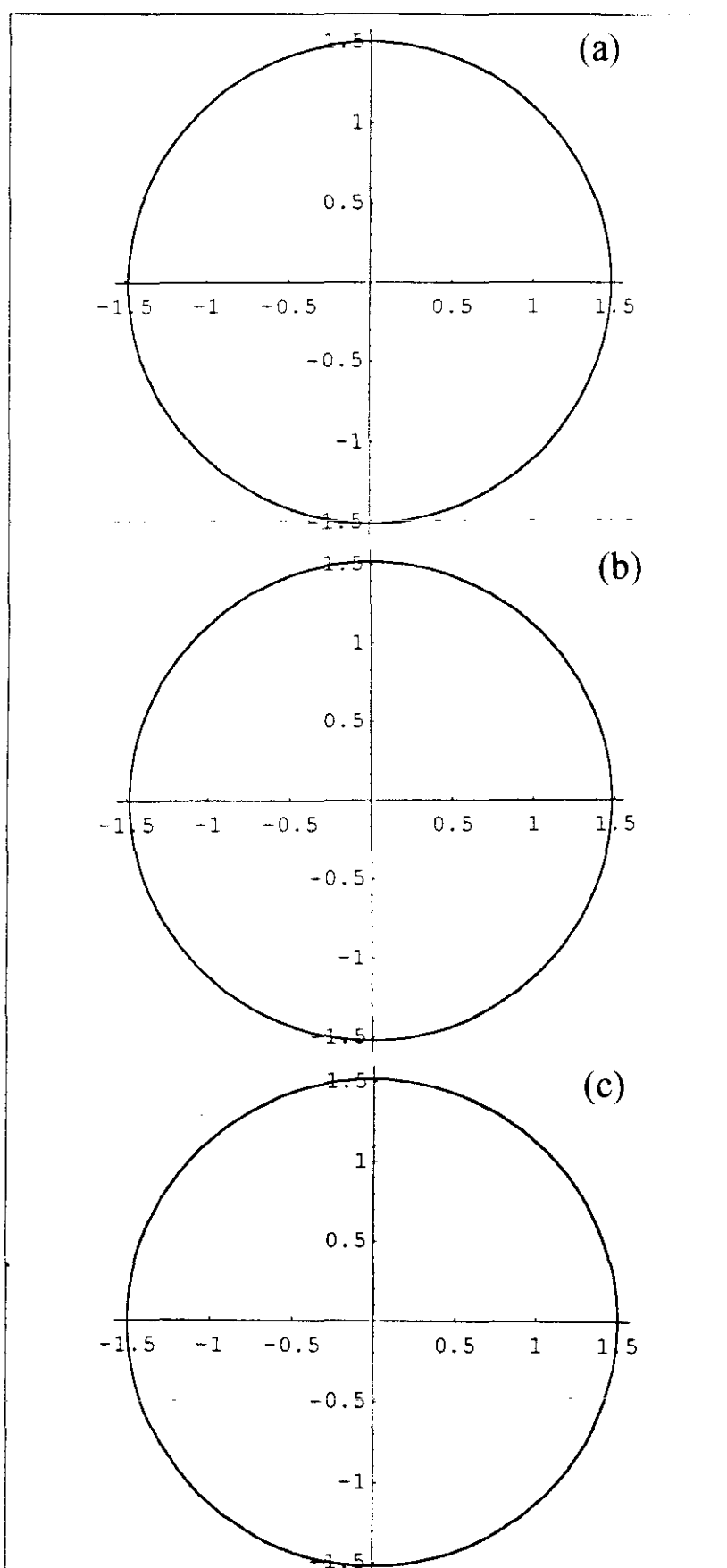
**FIG. 3B.49** Representación de las tres secciones principales correspondientes a la muestra 9 (44.9%).



**FIG. 3B.50** Representación de las tres secciones principales correspondientes a la muestra 8 (45.6%).



**FIG. 3B.51** Representación de las tres secciones principales correspondientes a la muestra 12 (47.1 %).



**FIG. 3B.52** Representación de las tres secciones principales correspondientes a la muestra 10 (49.1 %).

### 3B.3.6 Procedimiento de impactos.

Según comentamos anteriormente, para tratar de conseguir mayor cantidad de información sobre las características morfológico - estructurales de las muestras que estamos analizando, se nos ocurrió la idea de suministrarles unos ciertos " impactos ", que unas veces atraviesan la muestra y otras veces no, mediante el instrumental: una *aguja de gramófono antiguo* montada en el cuello de una especie de " botellita", fabricada expresamente en el taller de vidrio de la Facultad de C. Químicas, un tubo de polipropileno de 15 mm. de diámetro, similar al de la botellita, de 40 cm. de longitud y una lámina de hierro acerado de un 1mm. de espesor, como placa base para apoyo y sujeción de la muestra.

El procedimiento empleado consiste en colocar, en principio, la muestra que se trate lo más plana posible sobre la lámina de hierro (anteriormente probamos otros materiales mas blandos como plástico recubierto de cobre o toda de latón, pero se producían daños muy grandes en las muestras) y colocado el tubo perpendicularmente a ella, dejábamos deslizar la aguja, colocada en su soporte de vidrio, en caída cuasi - libre, excepto el pequeño rozamiento producido, hasta chocar con la muestra donde se producían un primer impacto, normalmente con total atravesamiento y un impacto secundario o de " rebote " producido por la pequeña holgura del soporte dentro del tubo, de menor tamaño generalmente, a una distancia aproximada de  $200 \mu = 0.2 \text{ mm}$ , sólo impacto con daño sin atravesar totalmente la muestra, como veremos en la Fig. 3B.55, y posteriormente han sido observados y cuantificados mediante el microscopio de polarización.

Este procedimiento no es nuevo, sino que aparece en la literatura [3.34], como *metodo de polarización óptica para examen de estados de tensión - esfuerzo en cuerpos anisótropos*.

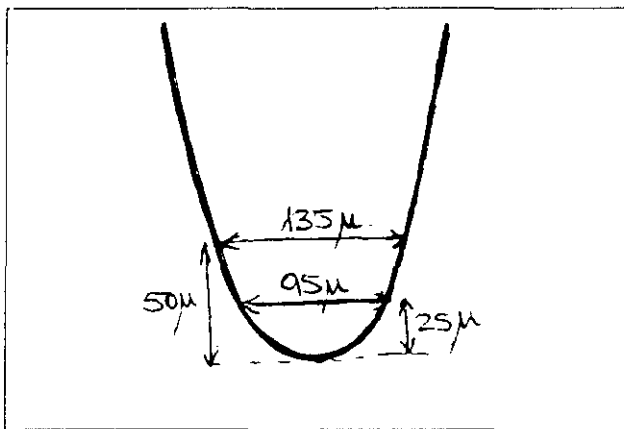
También, con ayuda del citado microscopio, en su utilización más sencilla, hemos efectuado algunas medidas sobre el diámetro medio del impacto principal  $D_1$  y el del " rebote " :  $D_2$ , obteniendo los siguientes valores contenidos en la Tabla 3B.8.

Muestra	$X_c$	$D_1 (\mu)$	$D_2(\mu)$
7	31.5	$95.42 \pm 3.32$	$48.33 \pm 2.04$
8	44.9	$92.92 \pm 2.16$	$43.35 \pm 2.03$
12	47.1	$90.00 \pm 4.47$	$45.94 \pm 2.29$
11	47.7	$87.50 \pm 5.59$	$41.00 \pm 2.85$
10	49.1	$75.00 \pm 3.54$	$64.17 \pm 3.76$

**TABLA 3B.8** Relación entre el grado de cristalinidad y el diámetro medio de los impactos principal y el de rebote.

Se ha comprobado la correlación entre el diámetro del primer impacto y el grado de cristalinidad pero no se obtienen valores concordantes con los ajustes más usuales, ya que su representación gráfica responde a una parábola abierta.

Otro dato interesante, desde el punto de vista mecánico, es la forma y dimensiones de la punta de la aguja que ha originado los orificios, la cuál puede observarse en la Fig. 3B.53. De estos datos, y conocida la *profundidad media* de los impactos principales en la lámina de hierro, medida mediante el distinto valor de enfoque en el fondo y en la superficie efectuado con un microscópio óptico, que vale  $126.5 \pm 22.4 \mu$ , correspondría a un impacto con un diámetro medio de  $290.1 \mu$ , con lo que se demuestra que, después del impacto, el diámetro ha disminuido apreciablemente debido a su coeficiente de elasticidad. En un principio se trató de resolver completamente el problema mecánico para averiguar la relación de energías cinéticas entre ambos impactos, la altura desde dónde cae en el rebote, etc. Pero, además de su elevada complejidad, pues se trata de deformaciones casi totalmente inelásticas, que exigen un tratamiento tensorial, no contribuimos a aclarar más nuestro objetivo de observación e interpretación morfológica y estructural de las muestras de polietileno, por lo que desistimos del empeño.



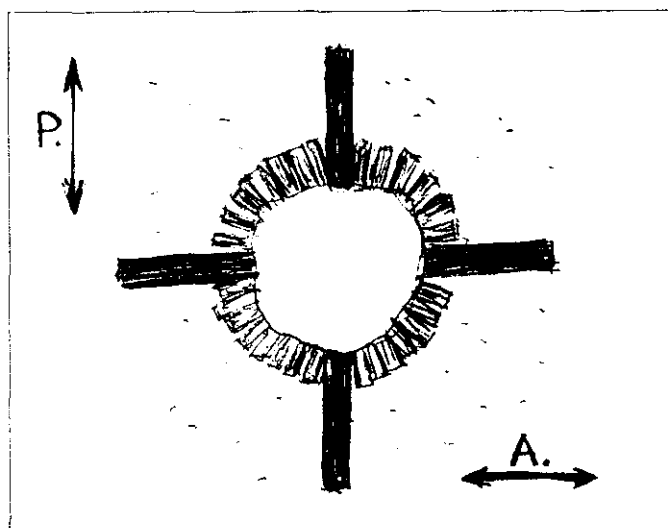
**FIG. 3B.53** Esquema de la forma aproximada y dimensiones de la punta de la aguja.

### 3B.3.7 Fotografías con el microscópio de polarización.

Si tomamos, por ejemplo, una muestra 8, de grado de cristalinidad 44.9 %, y una vez "golpeada" la observamos al microscópio de polarización con los polaroides paralelos, es decir, con máxima iluminación, observamos que, por causa del impacto, de mucha potencia en dimensiones microscópicas, se originan grandes tensiones que producen una *reordenación* de los microcristales, que se colocan *radialmente* alrededor del orificio o daño mas o menos circular, según lo representado en la Fig. 3B.54.

Si ahora partimos de una extinción y colocamos la muestra de tal forma que ambas líneas neutras coincidan con el cero de la pletina portamuestras y los  $90^\circ$ , sabiendo que en estas direcciones se hallan los dos ejes de absorción de los polaroides, ésto hace

existir dos o más haces de microcristales que soportan la extinción dando lugar a la aparición de la cruz obscura que también se observa en la Fig. 3B.54.

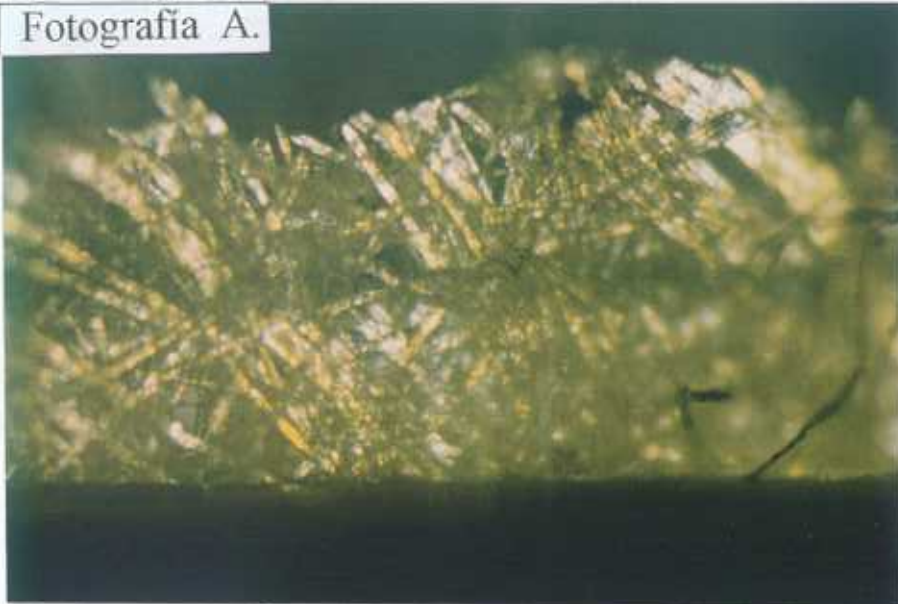


**FIG. 3B.54** Esquema de la disposición cristalina alrededor del "impacto" principal visto con polaroides paralelos y cruzados (la cruz obscura).

Antes de comenzar a analizar una serie de fotografías del citado orificio obtenidas de la mencionada muestra cada  $20^\circ$  de giro de la pletina con los polaroides cruzados, vamos a presentar en la Fig. 3B.56 que consta de cuatro partes: A) fotografía de un borde de una muestra, sometido a una cizalladura mecánica (corte con tijera) se observa una tendencia a la fibrilación como demuestra la abundante existencia de macrofibras (con un diámetro de  $5 \mu$  aprox.). B) fotografía de un "arañazo" relativamente superficial que en su parte inferior muestra zonas más profundas de distinta estructura cristalina o forma de composición que en las zonas más superficiales. C) Aquí puede observarse una especie de "lasca" o rotura superficial, de donde parecen haberse desprendido varias esquirlas, mostrando más claramente el material interno con diversas coloraciones. Finalmente en D) se presenta la primera de las fotografías de la serie anunciada, tomada a  $0^\circ$ , en la que todos los microcristales que no coinciden con las direcciones de  $0^\circ$  y  $90^\circ$  y, por tanto presentan birrefringencia, dan una cierta *claridad* que aumenta de longitud conforme nos alejamos angularmente de una de éstas direcciones y luego disminuye al irse acercando a la siguiente, dando origen a esa especie de círculos luminosos que se hallan en los cuatro cuadrantes, separados por la ya citada cruz obscura. La claridad que se encuentra dentro del círculo, en forma de "riñón" y que nos va a servir de guía en la rotación, corresponde a una "excrecencia" del material roto por el impacto, comprobado posteriormente con el microscópio electrónico de barrido.

Ahora bien, a partir de esta instantánea, en cuanto comenzamos a girar la pletina con la muestra golpeada, da lugar a la aparición de los siguientes fenómenos:

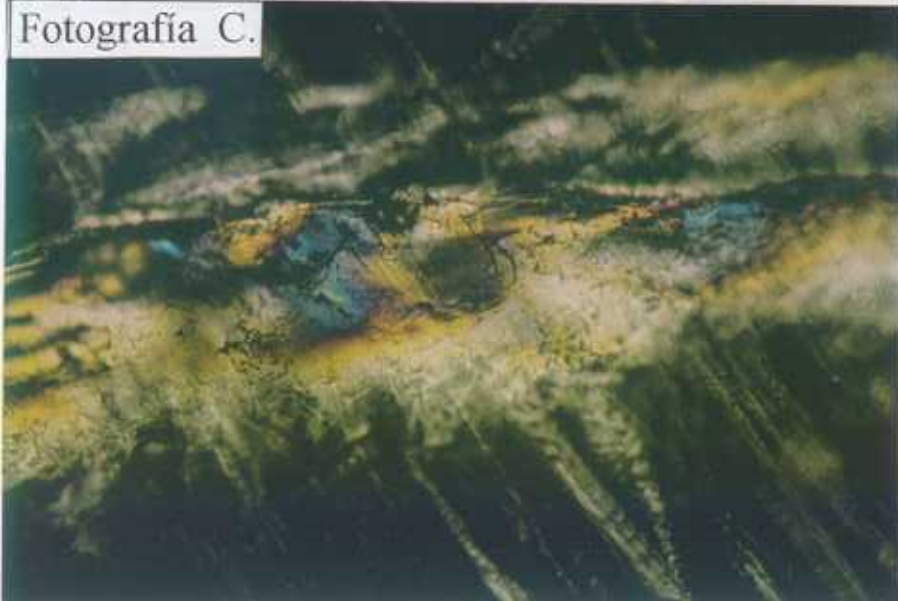
Fotografía A.



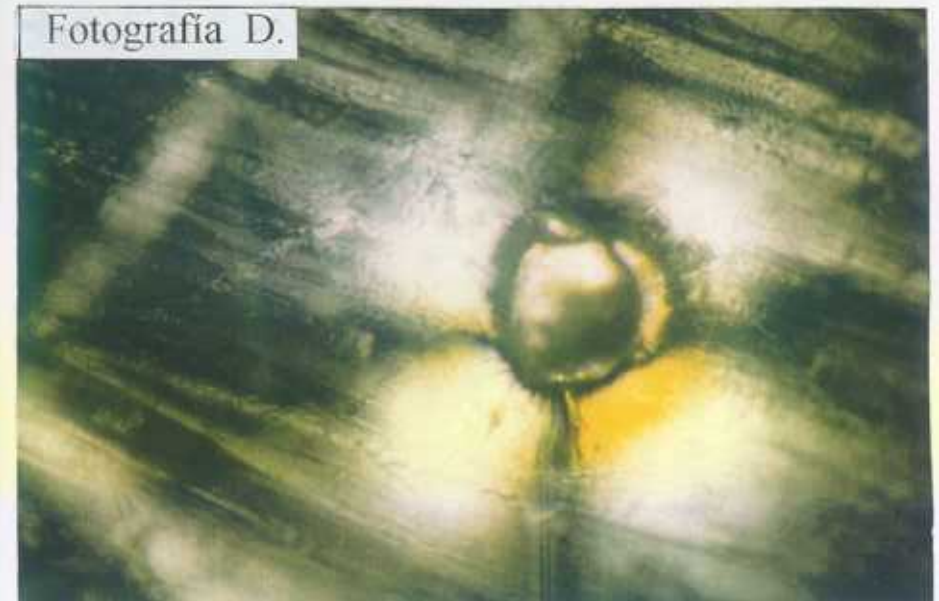
Fotografía B.



Fotografía C.



Fotografía D.



**FIG. 3B.56** A) Canto sometido a cizalladura con macrofibras. B) "Arañazo algo más que superficial. C) "Desconchón" zonas más profundas con distinta organización. D) Primera de la serie tomada a 0°, con los cuatro cuadrantes separados



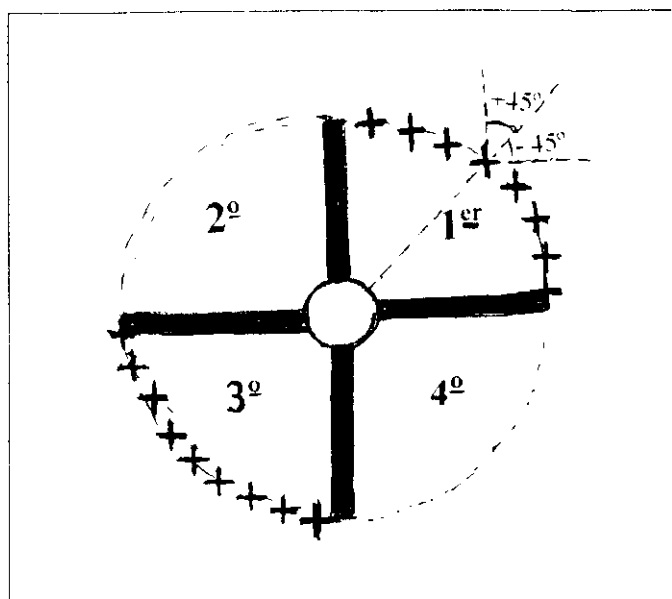
**FIG. 3B.57** Fotografía correspondiente a un giro de  $20^\circ$  donde se observa la anisotropía de interacción y la aparición del primer "ocho" en los cuadrantes primero y cuarto.



**FIG. 3B.58** Tercera fotografía correspondiente a un giro de  $40^\circ$  donde disminuye la anisotropía de interacción y donde se hace más intensa la existencia del primer "ocho" en los cuadrantes primero y cuarto.

1) Por efecto del "rebote" con fondo obscuro central, pues no se ha llegado a atravesar el film, en la Fig. 3B.55, aparecen unas líneas luminosas de anisotropía de interacción que unen de hecho el segundo cuadrante luminoso (antes circular) con el cuarto del "rebote", pues algunos microcristales del primer impacto se alinean relativamente con los correspondientes del "rebote" dando lugar a una *birrefringencia de interacción* entre ambos impactos, como puede observarse en dicha figura, que corresponde a los  $20^\circ$  de giro. En ella también comienzan los dos primeros "ochos" inclinados que aparecen perpendiculares a la dirección de interacción.

2) Aquí vamos a intentar explicar lo afirmado en el último párrafo de la sección anterior. Por efecto de la onda de choque, que se pondrá de manifiesto posteriormente, y por que comenzamos a estar en la zona influencia de una línea neutra, disminuyendo o aumentando la birrefringencia, comienzan a manifestarse, a una distancia media de  $90 \text{ \AA}$ ,



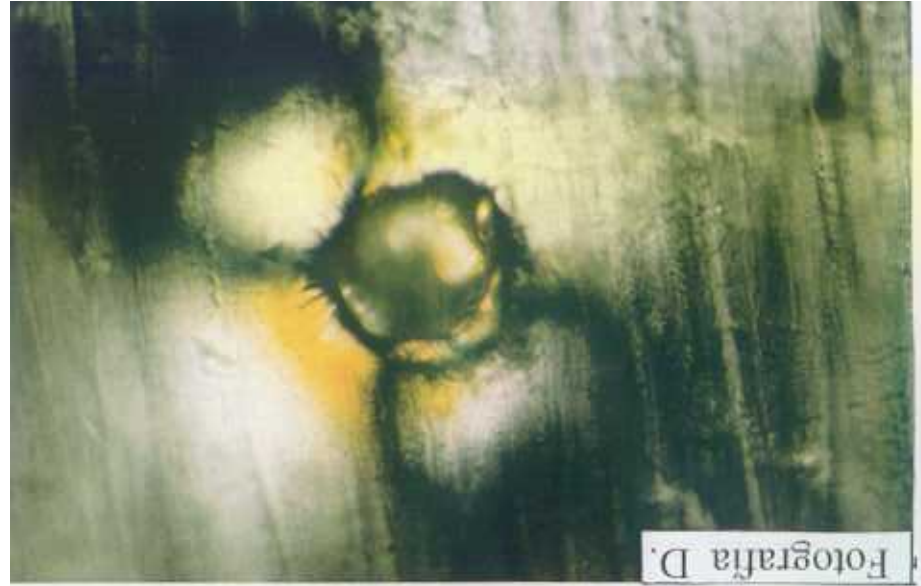
**FIG. 3B.55** Esquema que muestra cómo están colocados los microcristales en el interior de la figura de un "ocho".

la existencia de otros microcristales orientados en cruce, a  $\pm 45^\circ$  con la dirección radial, por tanto, en las direcciones de absorción de  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , que dan lugar a las obscuridades que forman los citados "ochos" en el primero y cuarto cuadrantes (Fig. 3B.55), como también se observan en las Fig. 3B.57 y Fig. 3B.58 que corresponde a un giro de  $40^\circ$ . Conforme seguimos girando  $60^\circ$ ,  $80^\circ$  y  $100^\circ$ : fotografías A), B), y C) de la Fig. 3B.59, una obscuridad general comienza a invadir la muestra, a la vez que se difumina este primer "ocho", y sobre  $90^\circ$  reaparecen los cuatro círculos luminosos ya explicados, por coincidir con la otra línea neutra. Si continuamos girando, posición D) que corresponde a  $120^\circ$ , podemos obser-

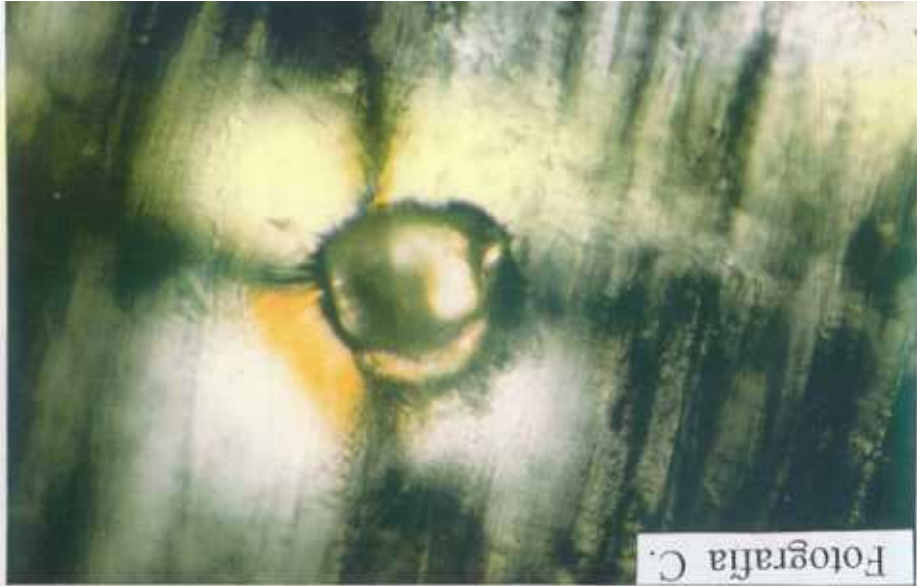
var que se forma un segundo "ocho" pero con los cuadrantes invertidos, segundo y cuarto oscuros y definidos, primero y tercero luminosos. A continuación se sigue el mismo proceso definido anteriormente, por estar en zona de influencia de la otra línea neutra, posiciones A), B) de la Fig. 3B.60, hasta llegar a los  $180^\circ$  en que obtenemos una figura casi análoga a la primera (la totalmente igual corresponde a la de  $360^\circ$ ), posición C). Para terminar, en la posición D) presentamos otra foto correspondiente a un nuevo "arañazo" más superficial que el presentado en la posición B) de Fig. 3B.56.

Todo esto sucede y se presenta de una forma análoga para el "rebote" junto con la interacción ya mencionada.

Las conclusiones que podemos deducir de todo lo anterior es que se trata de un material esencialmente anisótropo, aunque en las zonas no perturbadas de pequeña bi-



Fotografía A.



Fotografía B.

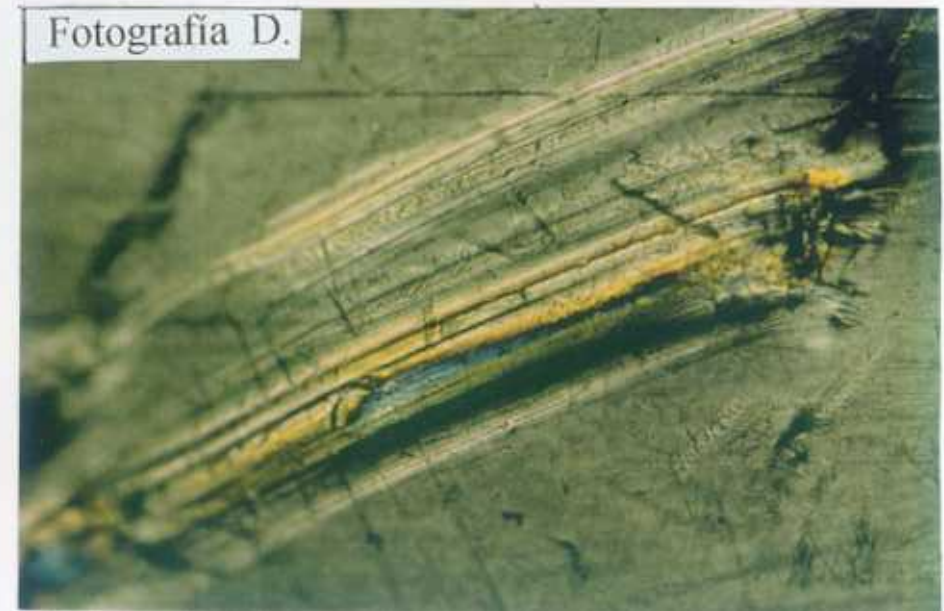
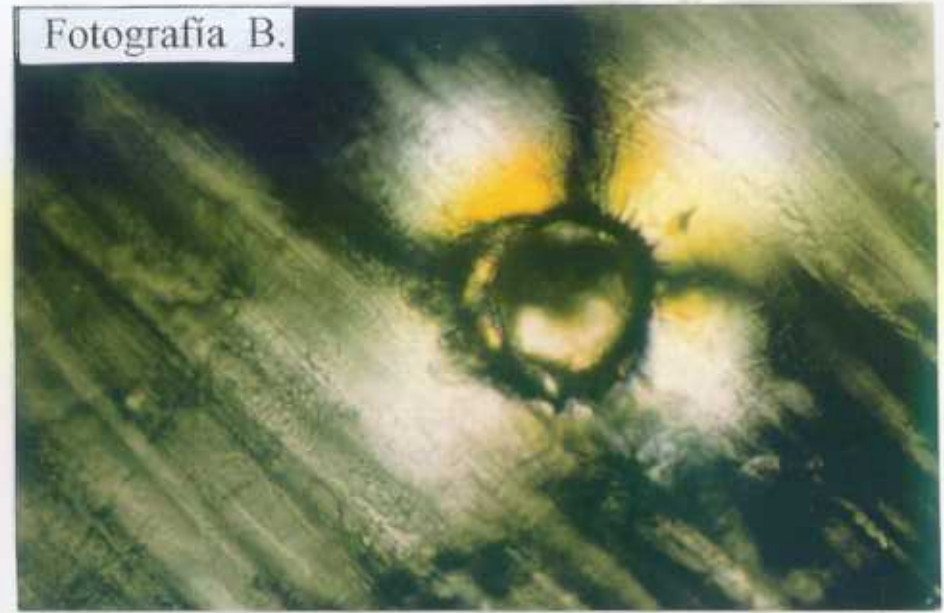
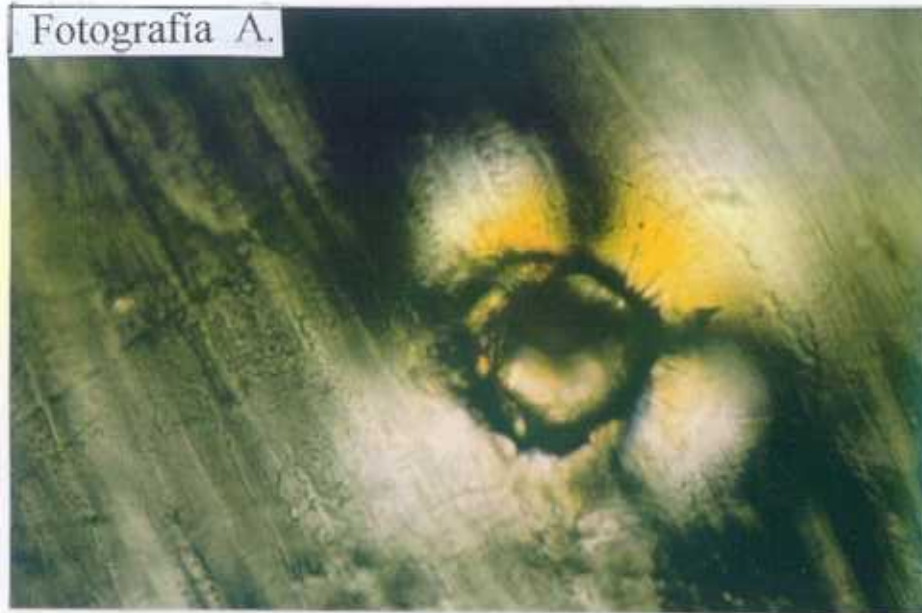


Fotografía C.



Fotografía D.

FIG. 3B.59 responde a



**FIG. 3B.60** A) Corresponde a un giro de  $140^\circ$  (reafirmación del segundo "ocho"). B) Corresponde a  $160^\circ$  (se reinicia los cuatro círculos) C) Corresponde a  $180^\circ$  (otra vez en la primera línea neutra). D) "Arañazo" más superficial que el mostrado anteriormente.

rrefringencia, con varias capas cristalinas con enlaces fácilmente rompibles en algunas direcciones, mucho más fuertes en otras, por su tendencia a la fibrilación ( $5 \mu$ ) y que con un fuerte impacto se ponen de manifiesto la diferencia entre la superficie debilmente cristalina y otras zonas mas profundas, con mayor cristalización y también esencialmente amorfas, no observables con el microscópio óptico, pero sí sus manifestaciones anisotrópicas con este tipo de microscopía de polarización, que nos proporcionan pruebas cualitativas pero casi nada cuantitativas.

Más adelante, en el capítulo 5º, antes de comenzar nuestro estudio de las presentes muestras de polietileno por Microscopía Electrónica, también volveremos a emplear el tipo presente de microscópio para estudiar lateralmente unos cortes "semifinos" (entre 2 - 5  $\mu$  de espesor), con objeto de averiguar su tipo de estructura vista desde el borde o comprendida entre las dos superficies que limitan los films o películas producidas por extrusión.

### 3B.3.8 Estudio de las huellas de daños circulares por medio del Microscópio Electrónico de Barrido.

#### 3B.3.8 (a) Introducción.

Con objeto de obtener una información complementaria de la ya conseguida con el microscópio de polarización de las huellas de daños circulares ya descritas, decidimos efectuar una serie de exploraciones mediante microscopía de barrido.

Para éllo se empleó un microscópio electrónico de barrido (S.E.M), fabricado por JEOL, modelo JSM - 6400, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X computarizado, que permite un análisis espectrofotométrico instantáneo e "in situ", por tanto sin efectuar ninguna alteración de la observación electrónica. Este microscópio posee una resolución máxima de 35 Å.

La descripción del procedimiento para la preparación de muestras es: los films de polietileno dañados se adhieren a unos cilindros de latón de 10 mm. de diámetro y 5 mm. de altura mediante un pegamento de carbón y posteriormente se las somete a un recubrimiento de oro de pureza elevada, evaporado en alto vacío mediante la técnica de sputtering.

#### 3B.3.8 (b) Descripción de los resultados.

Mediante la técnica descrita hemos obtenido una variada serie de fotografías, que por la economía de espacio no podemos exponer, pero de ellas hemos escogido un resumen de las que creemos más representativas, las que pasamos a describir.

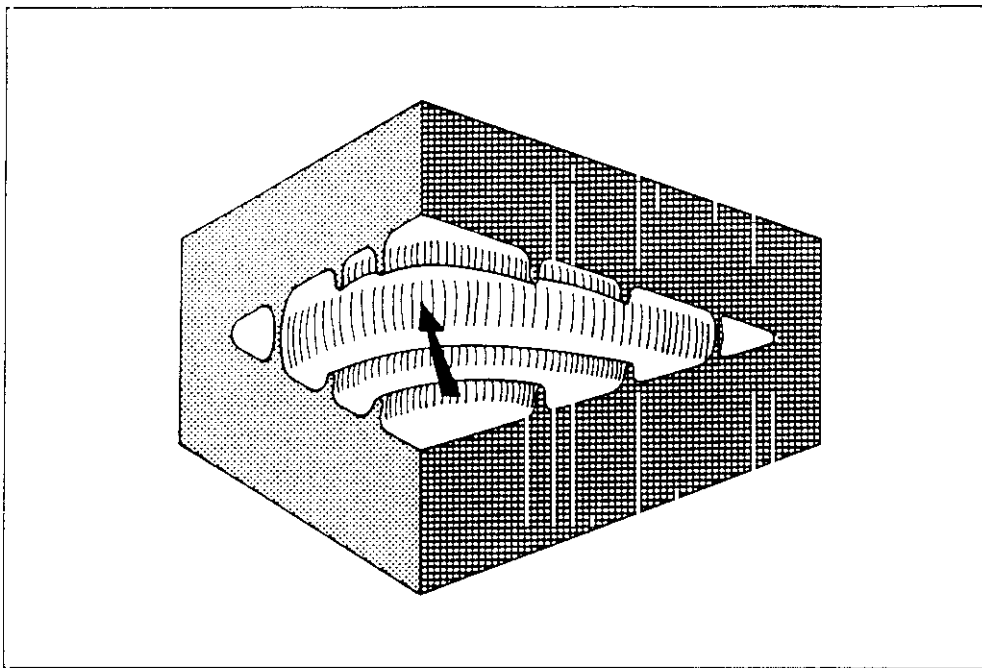
En la fotografía (1) de la Fig. 3B.62 se observan claramente una huella *elástica* de daño principal con atravesamiento total (parte superior izquierda) y su "rebote" producido por exceso de energía cinética (parte inferior derecha), con una distancia entre centros de 300  $\mu$  aproximadamente, debido también a la pequeña holgura que existía entre el émbolo punzante y el tubo que le servía de guía.

En la fotografía (2) de la Fig.3B.62, ampliación de la primera zona anterior, se aprecia una onda *plástica* de presión que se extiende en un radio de unas 80  $\mu$ ., con un orificio central de unas 30  $\mu$  de radio, mucho menor que el que le corresponde según la penetración de la punta en la placa base (de ahí el concepto de *elástica*). También podemos suponer que en su circunferencia límite se podido efectuar una reorganización cristalina, e incluso es de suponer que se haya producido una fusión instantánea ( por el calor desprendido en el instante del choque) y posterior recristalización. La partícula blanca que se aprecia en su borde izquierdo es un resto de material con características laminares y fibrilares enrolladas.

En la fotografía (3) de la Fig.3B.63 se puede estimar la existencia de una onda de choque tan potente que ha logrado producir una profunda fractura circular, como se aprecia cláramete en ella, con bordes caídos en forma de "hoja". La existencia de esta

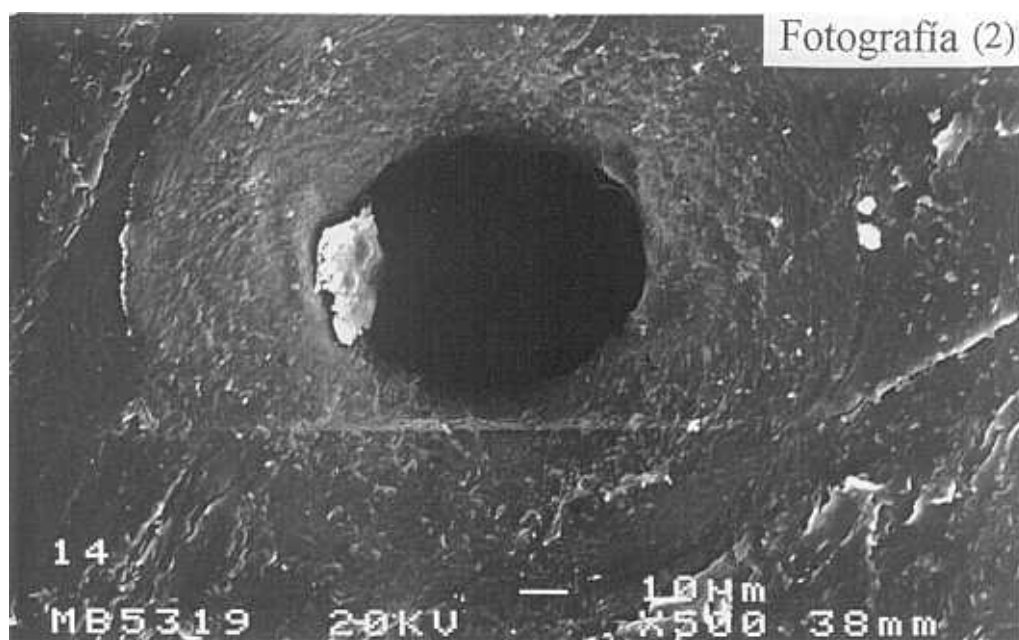
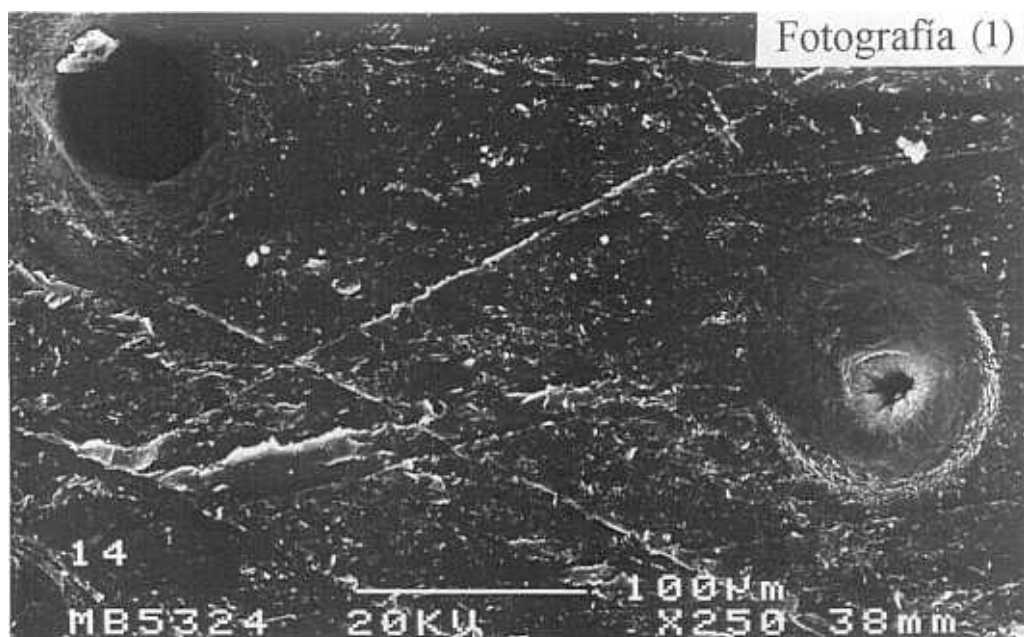
onda, transmitida por la superficie del polímero, nos confirma sin lugar a dudas que el polietileno, a temperatura ambiente, puede comportarse como un líquido. Además, éste fenómeno nos ha permitido averiguar la causa de unas extrañas ondulaciones lineales que aparecieron en algunas muestras cortadas para el T.E.M.: se trataba de ondas rectilíneas producidas por el choque con el filo de la cuchilla del microtomo al iniciar el corte [Fotografías (6) y (7) de la Fig. 5.14].

En la fotografía (4) de la Fig.3B.63 que corresponde al rebote, por tanto causado por menor energía cinética, las roturas de penetración son desgarros y aparece mayor cantidad de material apilado en su borde [Fotografía (5) de la Fig. 3B.64]. Esta huella también posee onda de presión algo más débil pues en vez de fractura sólo ha producido una formación de laminilas irregulares en la zona del límite (equivalente a un surco semicircular que indica un precursor de fractura).

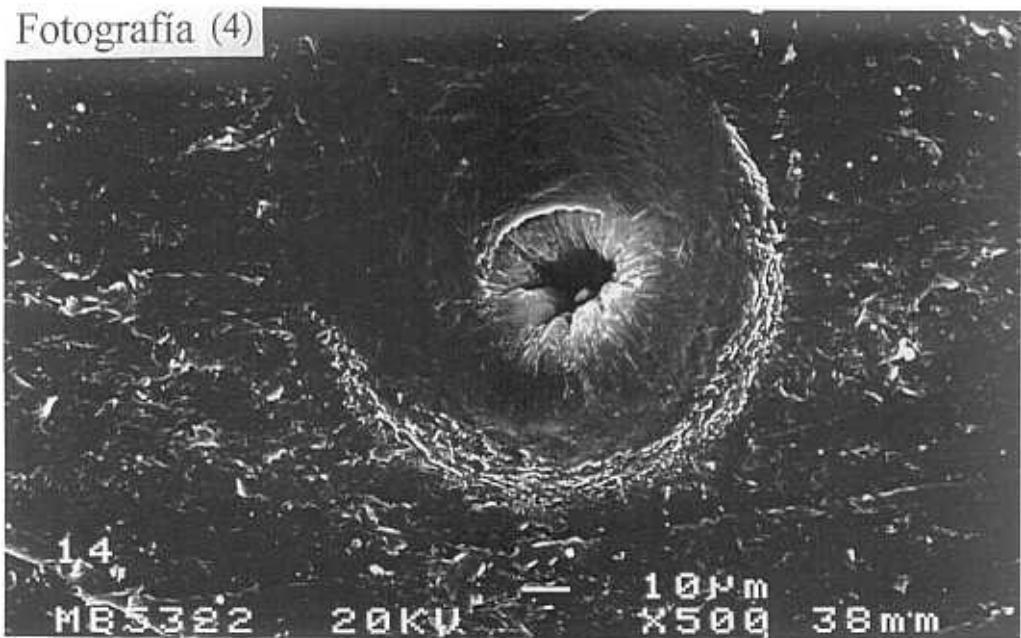
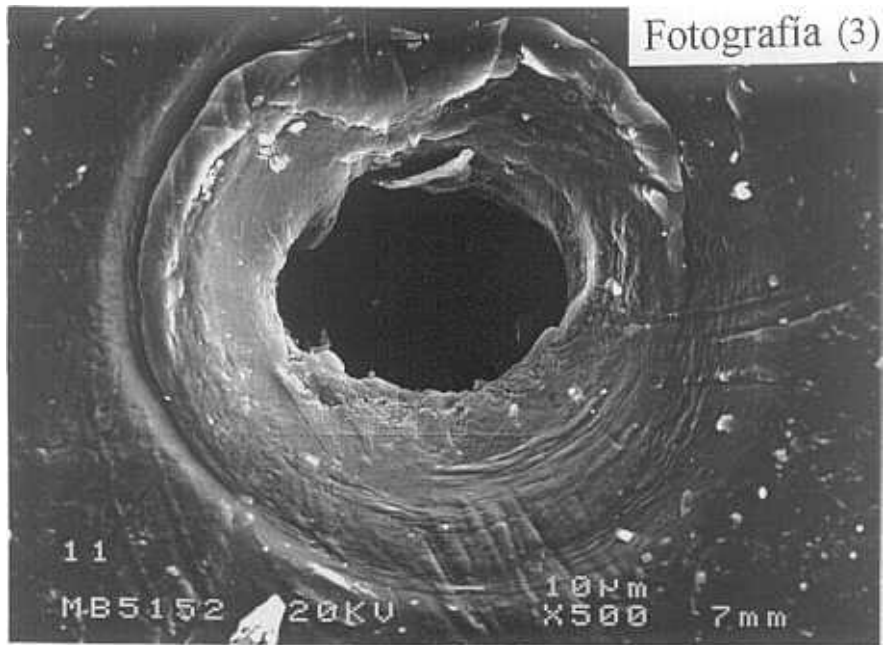


**FIG. 3B.61** Esquema que representa una rotura circular por cizalladura en una muestra de gran sección, en la que se observan los sucesivos pisos o escalones producidos por una gran presión normal (la flecha indica las incisiones en la misma dirección)

Las fotografías (6) de la Fig. 3B.64 y (7) de la Fig. 3B.65 corresponden a la misma zona de borde de un impacto principal que responde al tipo de deformación por cizalladura (véase Fig. 3B.61) en el cuerpo de una muestra de gran sección en cuya pared se aprecian una serie de escalones descendentes, cerrados y agrietados, posiblemente formados por macrocristales reorientados, en la dirección de hundimiento y presión de impacto. Después de la separación circular de la primera capa de mayor diámetro, tiene lugar una compresión y se produce otra separación circular de menor diámetro, pues la energía disponible es menor, y la creación de otra pared con fracturas verticales que siguen la dirección de la fuerza (flecha en la Fig. 3B.61) y así sucesivamente hasta la perforación total o cese del



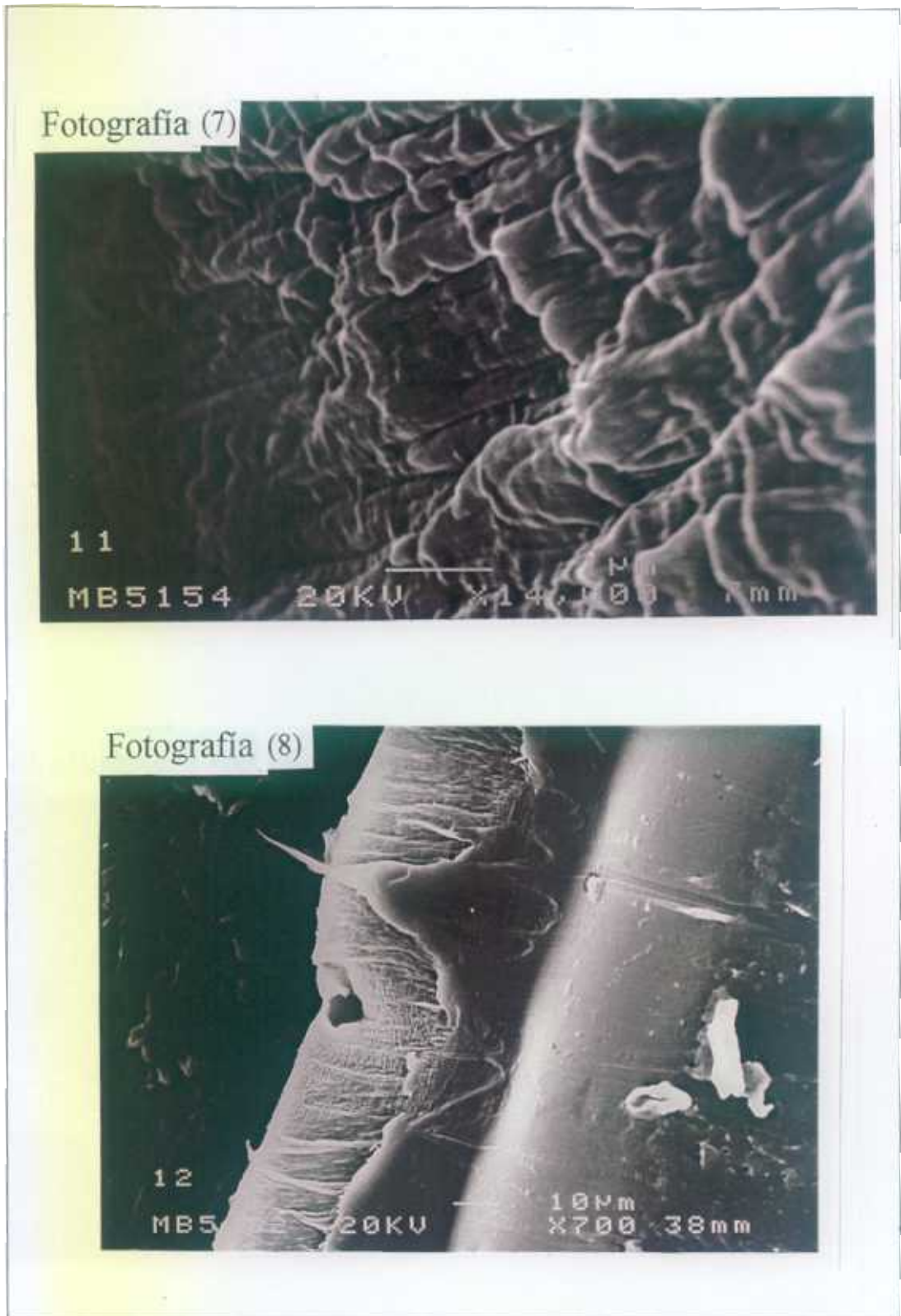
**FIG. 3B.62** Fotografía (1) : Aquí se muestra una doble huella por daño producido por una punta de acero, mostrando el impacto principal y su rebote. Fotografía (2) : Ampliación de huella del impacto principal elástico con su onda de presión plástica.



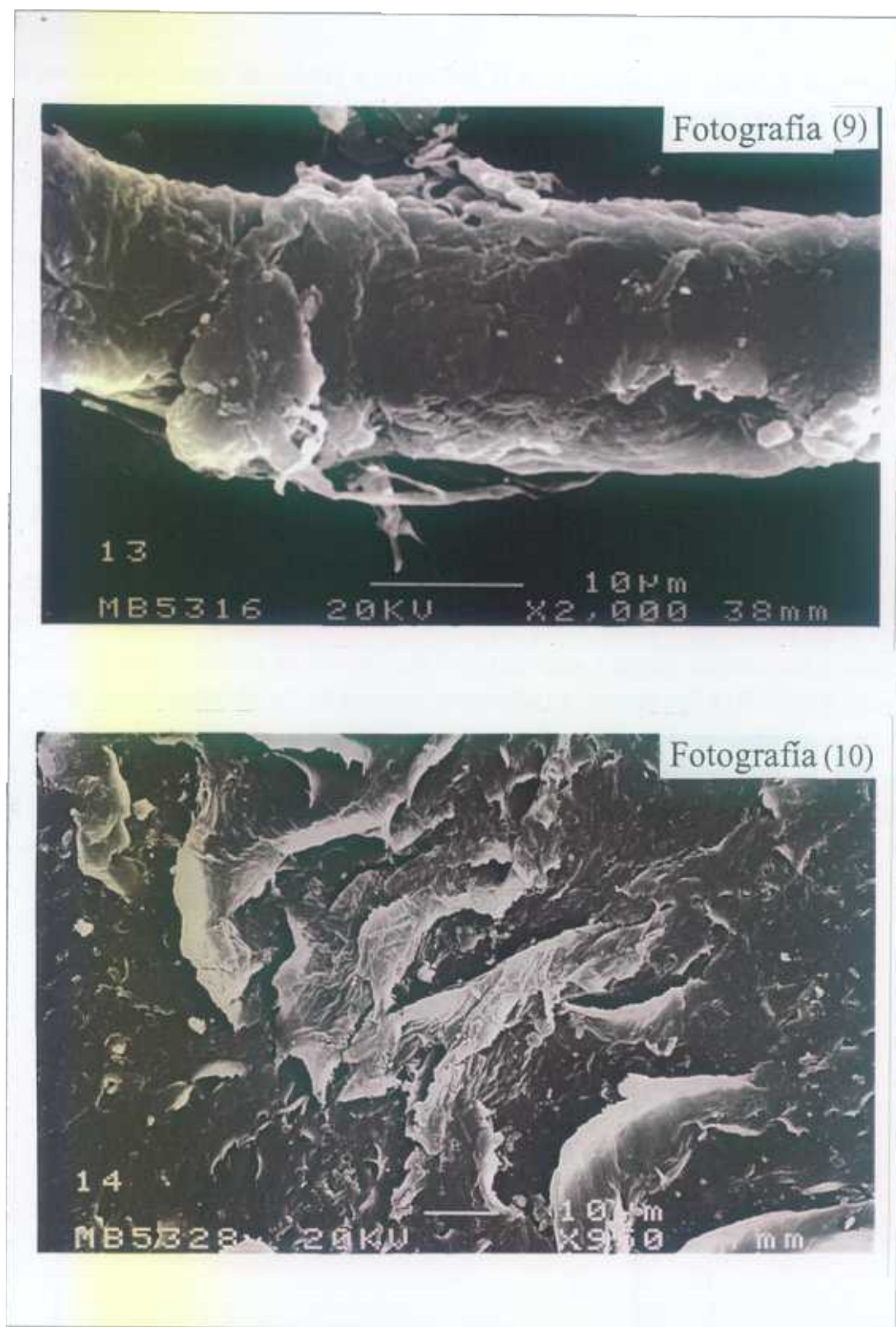
**FIG. 3B.63** Fotografía (3) : Representa idéntico motivo que la fotografía anterior pero con una onda más energética, que da origen a una amplia fractura en su borde Fotografía (4) : Ampliación de huella por rebote con desgarros por su menor energía disponible.



**FIG. 3B.64** Fotografía (5) : Répresenta otra huella por rebote en la que se aprecia ostensiblemente la mayor cantidad de material fibrilado envuelto en su limite. Fotografía (6) : Zona de borde de impacto principal mostrando partes escalonadas descendentes, agrietadas verticalmente.



**FIG. 3B.65** Fotografía (7) : Zona de borde de un impacto principal mostrando partes escalonadas descendentes, obtenida con mayor aumento. Fotografía (8) : Presenta el corte por cizalladura de un borde, mostrando abundantes fibrilaciones y zonas interiores análogas a las anteriores.



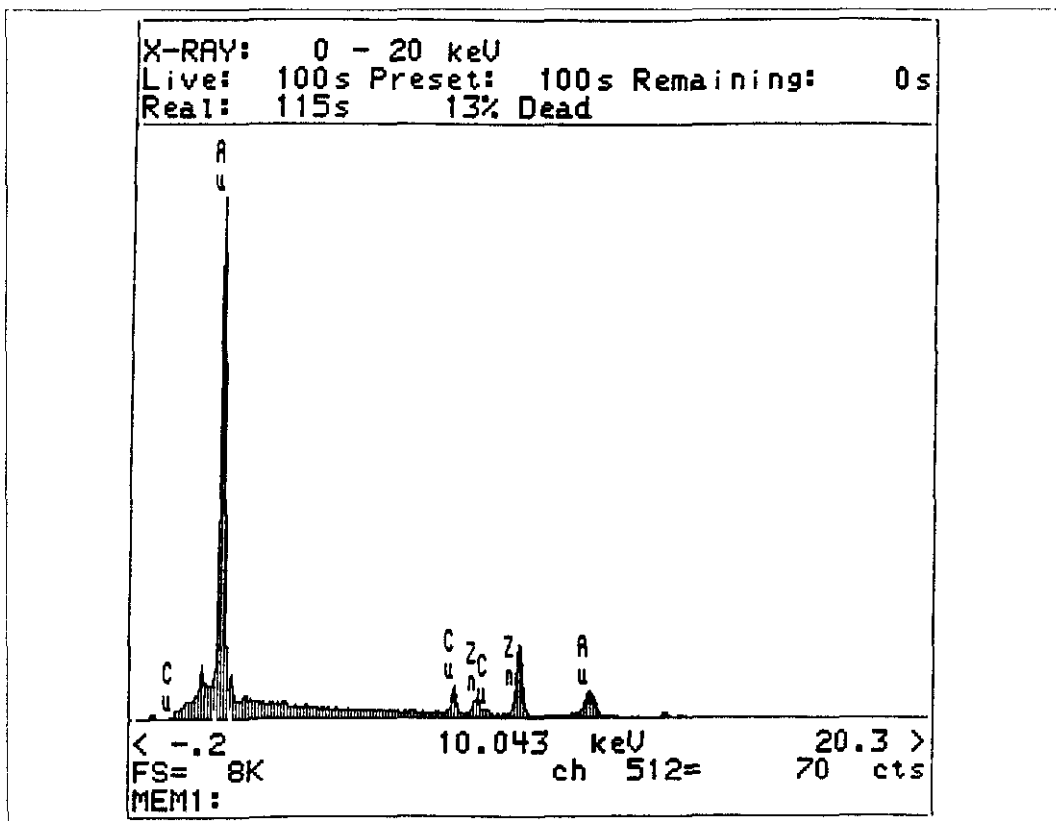
**FIG. 3B.66** Fotografía (9) : Muestra un trozo de fibra con formaciones de escamas irregulares producidas por la fibrilación de los materiales de la perforación Fotografía (10) : Surco sobre la superficie mostrando formaciones en "hoja" que denotan su laminaridad.

proceso de incisión. En nuestro caso, la deformación producida aparece en forma de estructuras fibrilares gruesas separadas por las citadas fracturas.

La fotografía (8) de la Fig. 3B.65 corresponde a un borde, equivalente al de la fotografía A de la Fig. 3B.56, en donde se aprecia la capa cristalina relativamente superficial con gran tendencia a la fibrilación, producido por un fenómeno de cizalladura lineal. Observándose en la zona central estructuras diminutas similares a las recientemente descritas, ya que obedecen al mismo tipo de fenómeno lineal o circular.

La fotografía (9) de la Fig. 3B.66 corresponde a parte de una fibra, disragada durante la formación de la huella con perforación total del material, en la que se aprecia la estructura de escamas irregulares y otra formación en "mango de bastón" (zona superior) producida por fibrilación espacial (o en "bola") por superposición de escamas u hojas.

Finalmente, en la fotografía (10) de la Fig. 3B.66 se observa un surco en la superficie del material, que denota su estructura laminar pues aparecen formas en "hoja vegetal", características de las roturas por resonancia, aunque aquí sea por una simple rozadura en la superficie del polietileno. También, para comprobar que algunas excrescencias que aparecen, por ejemplo sobre la superficie del material (partículas blancas) no se trataba de restos o inclusiones ajenas a este material efectuamos un análisis espectrofotométrico por rayos X (Fig. 3B.67), obteniendo sólo indicios de Au (recubrimiento), así como de Cu y Zn, conocidos componentes del latón del portamuestras, lo cual es un indicador indirecto de que tratamos con un material orgánico cuyos componentes no son detectables mediante este procedimiento. Todas las interpretaciones anteriores están de acuerdo con [3.35].



**FIG. 3B.67** Gráfica correspondiente a un análisis espectrofotométrico por rayos X de una muestra de polietileno "limpia".

**4**

**Expresión de Clausius-Mosotti  
generalizada y su conexión  
con la microestructura del  
polietileno.**



## 4.1: EXPRESION de CLAUSIUS - MOSOTTI GENERALIZADA A MEDIOS ANISOTROPOS.

### 4.1.1. Introducción.

Es bien sabido que las propiedades ópticas de los medios densos se relacionan con las características microscópicas de la materia, mediante la extensión de la teoría de *Lorenz-Lorenz* [4.1], a partir de la cuál aparece la conocida expresión de *Clausius-Mosotti* [4.2].

Sin embargo, cuando se trata de medios densos birrefringentes y cuasi-heterogeneos [4.3], como el que ocupa nuestro trabajo, la mencionada expresión de *Clausius-Mosotti*, no resulta apropiada ya que está deducida, como puede comprobarse, bajo las hipótesis de *isotropía* y *homogeneidad*.

Por tanto, en nuestro caso, después de introducir una expresión *más general de Clausius-Mosotti*, adelantando acontecimientos, hemos intentado por medio de su desarrollo en serie, relacionar magnitudes microscópicas intrínsecas del material, como puede ser el ya mencionado *grado de cristalinidad*, para justificar la aparición de *efectos no lineales de la polarizabilidad* y, posteriormente, pasar al cálculo de algunas de estas magnitudes microscópicas convenientes para un conocimiento más exhaustivo del polietileno.

Esta no linealidad en la polarizabilidad, está intrínsecamente ligada a las "*superficies indicativas ópticas no esféricas en la distribución microestructural de la fase cristalina*" [4.4]. Mas tarde, un ajuste por mínimos cuadrados de algunas magnitudes respecto al grado de cristalinidad, resultan valores del coeficiente de correlación próximos a la unidad, lo cual viene a confirmar de la bondad de nuestra hipótesis.

También, a través de la aplicación de los *límites de Bergman-Milton* [4.5], llegaremos a confirmar teóricamente la existencia de *dos líneas neutras*, obtenidas por métodos experimentales [4.6] como expusimos anteriormente en el capítulo 3A.

### 4.1.2 Planteamiento básico de la respuesta óptica.

Como hemos visto en los capítulos precedentes, el hecho de que el polietileno a temperatura ambiente se comporte casi como un líquido, a causa de su baja temperatura de transición vítrea (entre  $-78^{\circ}$  y  $-123^{\circ}$ , pues no se conoce un valor fijo), asimilándolo a una disolución de elevada densidad de la fase cristalina en la fase amorfa (más abundante), con una representación (o superficie) indicativa óptica *elipsoidal* [4.4], debido a la influencia de la polarización de su entorno que al mostrar la fase cristalina una dirección preferente, no puede actuar sobre el elemento considerado, con una distribución simétrica.

Pues bien, supongamos un punto en el interior de nuestro polímero dieléctrico [4.3], debilmente polarizable, sobre el que actua un campo exterior  $E$  (ya vimos que, para facilitar la escritura  $E$  va ser equivalente a  $\vec{E}$ ), mas otro creado en el interior de una esfera dentro del dielectrico polarizado, mas otro campo  $E'$ , creado por las moléculas internas, siendo la suma de los tres campos, lo que designamos por "campo local":  $E_l$ , que vamos a representar por

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \gamma \frac{\mathbf{P}_l}{\epsilon_0}; \left(\gamma = \frac{1}{3} + s\right), \quad (4.1)$$

donde  $\gamma$  es la *constante de campo local*, cuyo valor  $1/3$  es el correspondiente a una superficie indicativa esférica y  $S$  un *índice de aproximación estructural* que da cuenta de la *no esfericidad* molecular. Si ahora, la expresión anterior la sustituimos en la expresión general de la polarización local, resulta inmediatamente el valor de la *susceptibilidad eléctrica*

$$\chi_l = \frac{|\mathbf{P}_l|}{|\mathbf{E}|} = \frac{N\alpha}{1 - \gamma N\alpha}, \quad (4.2)$$

donde  $N$  es el *número de moléculas por unidad de volumen*, y  $\alpha$  la *polarizabilidad (local)*, medida en  $\text{cm}^3$ , pues estamos en el sistema c.g.s. Pero, resulta que la constante dielectrica relativa es equivalente al cuadrado del índice de refracción (a veces *complejo*), tenemos

$$n^2 - 1 = \frac{N\alpha}{1 - \gamma N\alpha}. \quad (4.3)$$

siendo  $N\alpha$  la "*polarizabilidad total de una unidad de volumen*", por lo que carece de unidades. Si continuamos operando matemáticamente, obtenemos

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + g} = \gamma N\alpha, \text{ siendo } g = \frac{1 - \gamma}{\gamma}, \quad (4.4)$$

expresion que podemos definir como una *solución exacta*. Para  $s = 0$ ,  $\gamma = 1/3$ , conduce a  $g = 2$ , que se corresponde con la *tradicional expresión de Clausius - Mosotti*.

La inclusión de  $\gamma$  en los dos miembros de la ecuación (4.4) no permite una extracción directa de la respuesta óptica, por élllo hemos procedido a continuar el desarrollo de esta expresión, estableciendo una *equivalencia formal* con la forma tradicional de la ecuación de Clausius - Mosotti, resultando

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3} + \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] (N\alpha) s. \quad (4.5)$$

De aquí facilmente obtenemos

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3}(1 - N\alpha s)^{-1} \quad (4.6)$$

Expresión que desarrollada en serie hasta el término de 2º orden ( para  $N\alpha s \ll \dots 1$  ), resulta

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3}[N\alpha + s(N\alpha)^2] \quad (4.7)$$

o bien iterativa (1er. orden de iteración), con lo que se obtiene exactamente el mismo resultado.

Si ahora extendemos esta formulación a la coexistencia de dos fases (cristalina y amorfa) [4.5], con las respectivas polarizabilidades  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$ , así como  $N_c$  y  $N_a$  el número de moléculas por unidad de volumen de cada fase dentro del material. Si ahora introducimos la notación

$$N_T\alpha_j = P_{Tj} ; \quad N_T\alpha_j^i = P_{Tj}^i \quad \text{y} \quad N_j\alpha_j = P_j \quad (4.8)$$

donde los subíndices  $j = a, c$  representan las dos fases *amorfa* o *cristalina* y los superíndices  $i = o, e$  representan los casos *ordinario* y *extraordinario*, correspondientes a los índices de refracción respectivos pertenecientes a las dos líneas neutras conocidas. Entonces se obtiene

$$\frac{(n_{\text{exp}}^i)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^i)^2 + 2} = \frac{1}{3} \left[ \sum_j [P_j^i + (P_j^i)^2 s_j^i] \right] \quad (4.9)$$

Ahora , llegados a este punto, vamos a introducir una hipótesis de localización material : " La dependencia funcional de las magnitudes  $N_c$  y  $N_a$  son localmente excluyentes ", o lo que es lo mismo, "donde existe un elemento cristalino no existe un elemento amorfo ni cualquier posible combinación de ambos" ; es decir, que los términos cruzados no son posibles y por tanto, de momento no consideramos el problema de las interfases o elementos amorfo-anisótropos. Por tanto,  $N_c + N_a = N_T$ , lo que permite relacionar la última expresión con el grado de cristalinidad  $X_c$ , siendo  $X_c = \frac{N_c}{N_T}$  ; el resto del material, que formará la fase amorfa que estará representada por  $X_a = \frac{N_a}{N_T}$ , a consecuencia de lo cual, siempre :  $X_c = 1 - X_a$ . Si ahora notamos  $Q = N_T/3$ , la última expresión (4.9) se puede escribir

$$\frac{(n_{\text{exp}}^i)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^i)^2 + 2} = Q \left[ N_T \left[ \sum_j (\alpha_j^i)^2 s_j^i \right] X_c^2 + \left[ \alpha_c^i - \alpha_a^i (1 + 2P_{Ta}^i s_a^i) \right] X_c \right] + \left[ \alpha_a^i (1 + P_{Ta}^i s_a^i) \right] \quad (4.10)$$

### 4.1.3 La expresión de Clausius-Mosotti parametrizada en función del grado de cristalinidad. Aplicación a las medidas experimentales de la respuesta óptica.

De la expresión anterior (4.10), se obtiene la siguiente ecuación cuadrática

$$\frac{(n_{\text{exp}}^i)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^i)^2 + 2} = A^i X_c^2 + B^i X_c + C^i, \quad (4.11)$$

donde

$$A^i = 3Q^2 \left[ \sum_j (\alpha_j^i)^2 s_j^i \right], \quad (4.12)$$

$$B^i = Q \left[ \alpha_c^i - \alpha_a^i (1 + 2P_{Ta}^i s_a^i) \right], \quad (4.13)$$

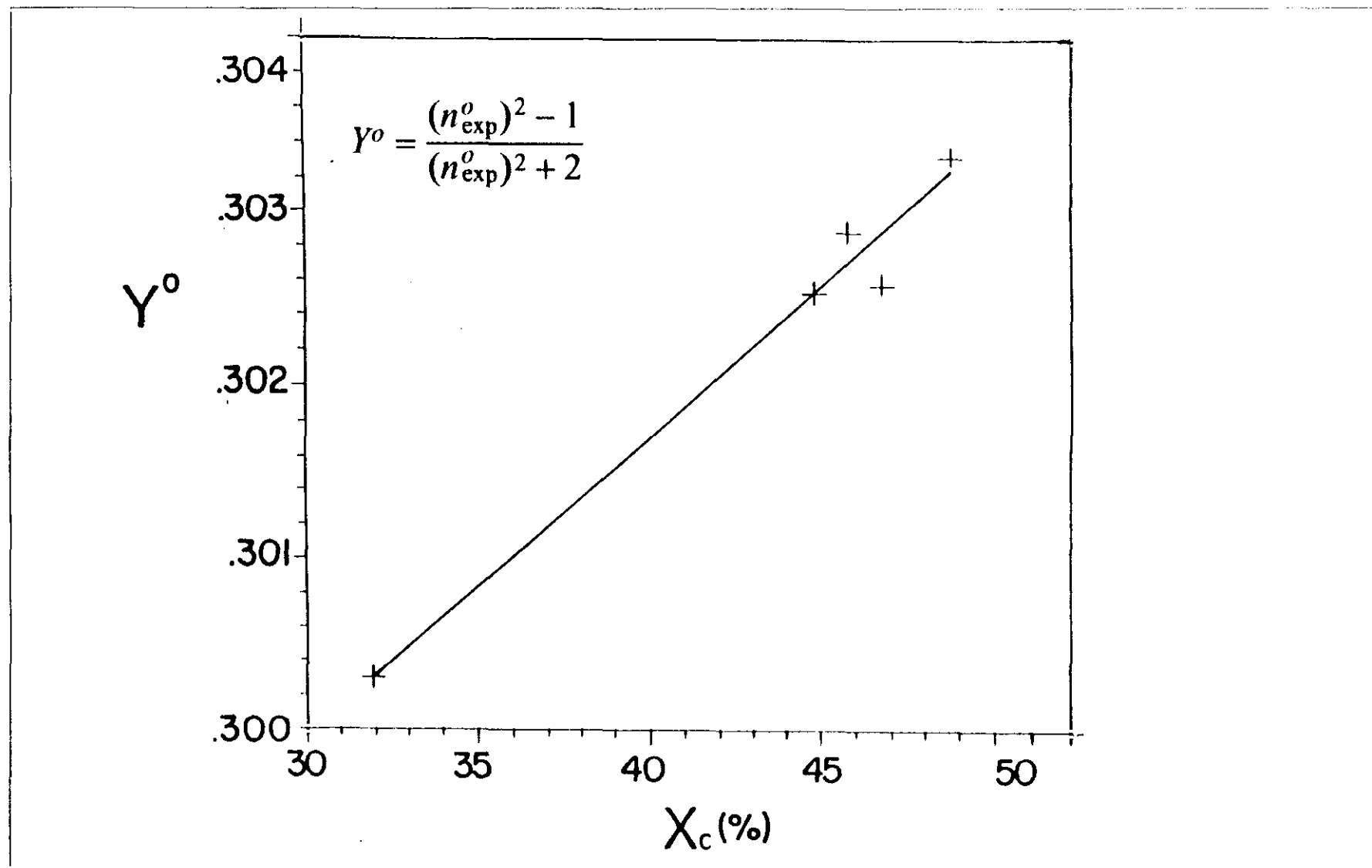
$$C^i = Q \left[ \alpha_a^i (1 + P_{Ta}^i s_a^i) \right]. \quad (4.14)$$

Para su resolución disponemos de las medidas que se hallan en la Tabla 3A.4, que constituyeron la base de un artículo publicado [4.6], cuyo ajuste por mínimos cuadrados en función de  $X_c$ , resultan dos funciones cuadráticas:  $Y^o$  e  $Y^e$  cuyos coeficientes se muestran en la Tabla 4.1. Dichos ajustes, representados gráficamente en las Fig. 4.1 y 4.2, con unos *coeficientes de correlación*  $r_o = 0.9886$ , y  $r_e = 0.9775$ , respectivamente.

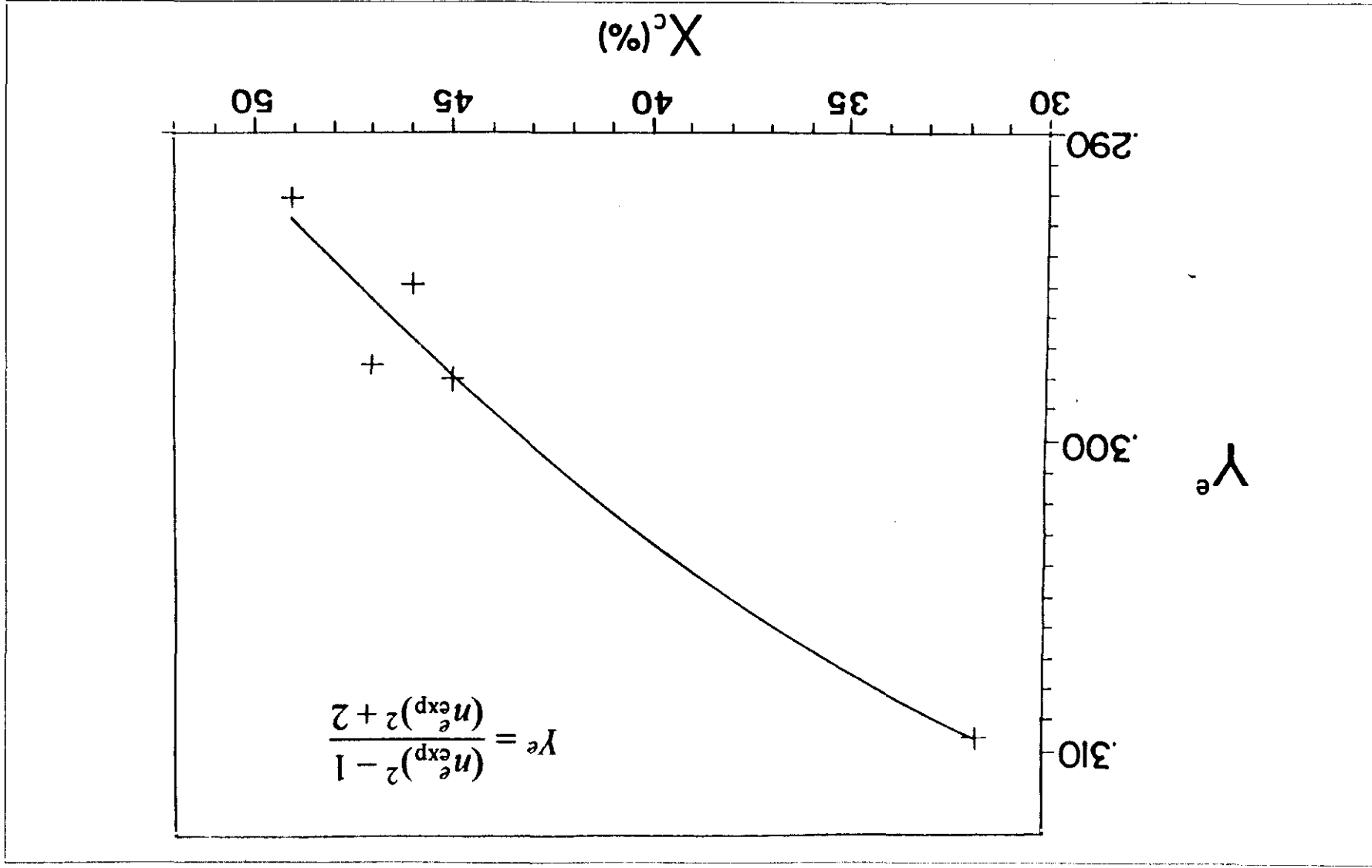
$Y^o$	$Y^e$
$A^o = 5.6 \times 10^{-7}$	$A^e = -1.3 \times 10^{-5}$
$B^o = 1.3 \times 10^{-4}$	$B^e = 4.8 \times 10^{-4}$
$C^o = 0.2956$	$C^e = 0.3039$

**TABLA 4.1** Valores de los coeficientes de la expresión cuadrática anterior (4.11), obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados para el caso ordinario y extraordinario.

[\* El ajuste de la expresión cuadrática para las medidas numéricas proporciona al coeficiente  $A^o$  un valor irrelevante, por lo que el ajuste puede considerarse lineal en este caso].



**FIG. 4.1** Valores de la expresión clásica aplicada al índice de refracción ordinario  $n_{exp}^0$  :  $Y^0$  en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , así como la recta de regresión que resulta.



**FIG. 4.2** Valores de la expresión clásica aplicada al índice de refracción ordinario  $n_e^{\text{exp}}$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , así como la curva de ajuste que resulta.

#### 4.1.4 Consideraciones estructurales.

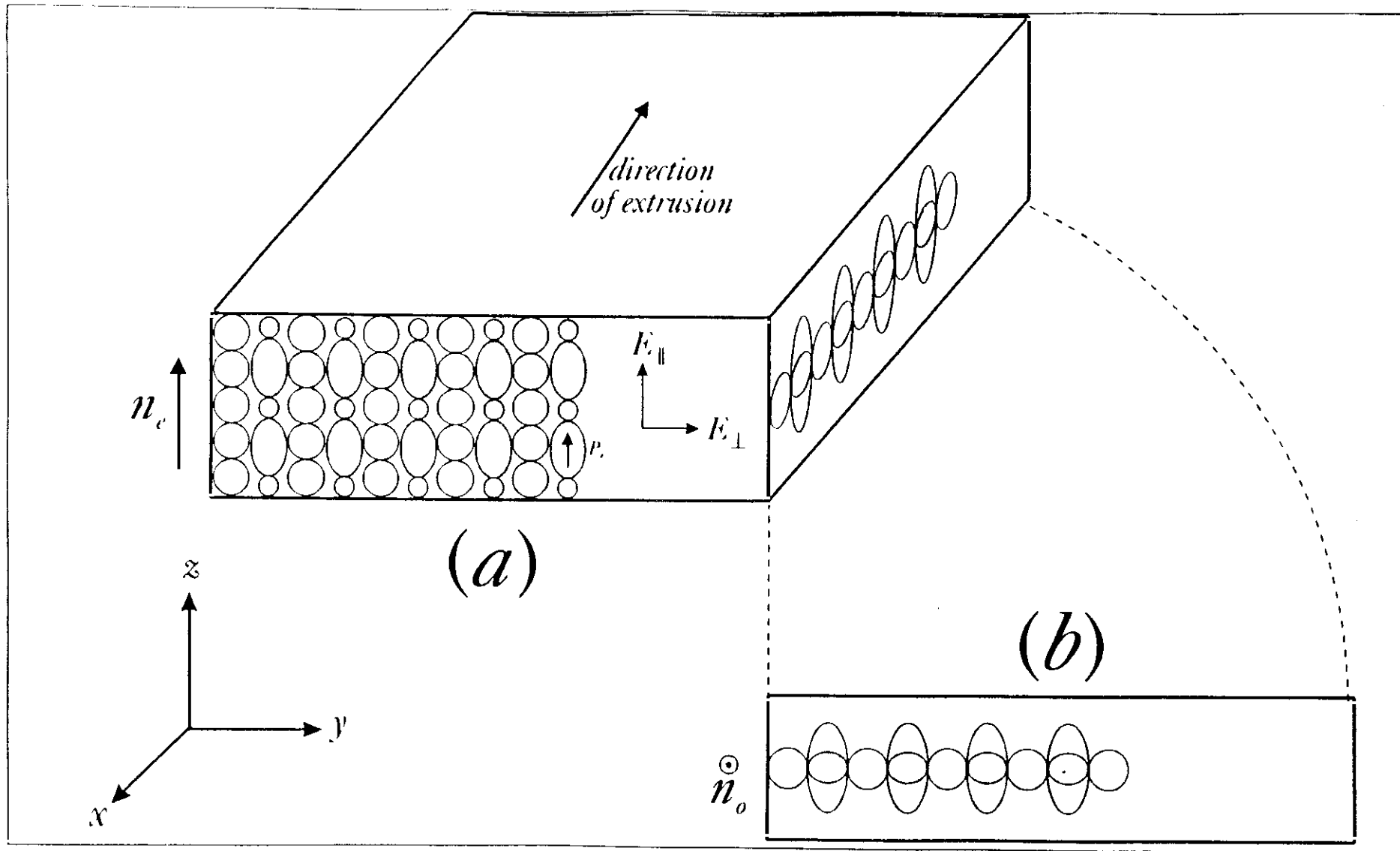
Si nos basamos en la hipótesis ya enunciada de la exclusión mutua de las zonas amorfo-anisótropa (cristalina), junto con el conocimiento estructural de las cadenas de polietileno [4.7], nos permiten establecer un modelo microscópico simplificado para las muestras de polietileno de baja densidad [Fig. 4.3(a) y 4.3(b)]. En esta figura, los círculos representan *elementos amorfos*, que como sabemos [4.8] pueden ser de dos clases: los que se hallan situados unos junto a otros en columnas verticales que pueden considerarse "elementos puros" (excepto los frontera) y los situados entre los elípticos (cristalinos) que constituyen los llamados "anisótropos" pues están influenciados (en su ordenamiento al enfriarse) por los dos elementos cristalinos que los limitan por su parte superior e inferior.

La disposición de las citadas muestras en las medidas refractométricas [4.6], en relación con las componentes del campo eléctrico,  $E_{\parallel}$  y  $E_{\perp}$  al plano de incidencia, permiten hacer las siguientes consideraciones:

La propagación de la componente  $E_{\parallel}$  de luz polarizada se ve, únicamente afectada por el índice de refracción  $n_e$ . De acuerdo con la *superficie de representación indicativa* que corresponde a los elementos cristalinos [4.4] considerada en esta dirección, es en ella donde se encuentra el vector de polarización dominante  $p_e$ , que influye positivamente en su desplazamiento. Ello justifica estructuralmente la inclusión en (4.19) de su representante analítico  $C^e$  en las hipótesis que estableceremos en el siguiente epígrafe 4.1.5. El análisis de lo anterior, desde el punto de vista electro-dinámico, hace que esta dirección coincida con el *eje rápido*, en casi todas las muestras, y, por tanto, su índice de refracción  $n_e$  sea *menor*. Por otro lado, como el haz entra *espacialmente*, afecta *simultáneamente* a zonas de *simetría elipsoidal* (fase cristalina) como a zonas de simetría esférica (fase amorfa) [ en la Fig. 4.3 (a) se tiene una sección normal a la dirección de extrusión ZY en la que se observa con todo detalle lo que acabamos de explicar], ha de considerarse la inclusión conjunta en (4.19) de su representante analítico  $C^o$  ( Hipótesis I en el epígrafe 4.1.5).

De forma análoga, la propagación de la componente  $E_{\perp}$  de la luz polarizada se ve afectada por el índice de refracción  $n^o$ . En la Fig. 4.3(b) se puede observar, girada, el plano de una sección XY, perpendicular a la superficie de la muestra y según la dirección de extrusión. En esta dirección, la *fase cristalina* actúa con una *sección circular* ( considerado uniáxico) o con una pequeña excentricidad (caso biáxico) *de la superficie de representación indicativa* [4.4] y la *fase amorfa* con su sección *circular*, correspondiente a su simetría esférica. Ello justifica estructuralmente la presencia en de su representante analítico  $C^o$ . Analizado desde el punto de vista electro-dinámico, en esta dirección, al no existir polarización (o una muy pequeña), el vector eléctrico no es favorecido en su avance, por lo que podemos designar a esta dirección como *eje lento*, y por tanto, su índice de refracción será *mayor*.

Esta pequeña diferencia en esta dirección, en el caso biáxico da origen a una polarización residual, que junto con la presencia de elementos amorfo-anisótropos (entre la fase cristalina) da origen a que exista una mínima desigualdad entre  $P^o_{Ta}$  y  $P^e_{Ta}$ .



**FIG. 4.3** Diagrama esquemático de dos secciones [normal ZY en (a) y lateral en (b)] para un modelo microscópico simplificado paralelo a la línea neutra de índice  $n_e$  en (a) y perpendicular a la línea neutra de índice  $n_o$  en (b), para las muestras de polietileno de baja densidad. Aquí  $\bigcirc$  representa la fase amorfa.  $\text{---}\bigcirc\text{---}$  representa la fase cristalina y  $\text{---}\bigcirc\text{---}$  los elementos amorfo-anisótopos.

#### 4.1.5 Justificación teórica de las propiedades ópticas microscópicas por medio de los resultados experimentales.

##### 1ª Hipótesis.

La fase amorfa está influenciada igualmente en todas direcciones por la polarizabilidad de sus elementos circundantes y homogéneos, lo que equivale a considerar su representación indicativa esférica [4.4]. Bajo esta hipótesis sabemos que esto es equivalente a considerar  $S_a^i = 0$ ,  $\gamma_a^i = 1/3$ .

Esta hipótesis de isotropía es necesaria pero no suficiente, pues, por consideraciones estructurales obligan a inducir ciertas diferencias de comportamiento a lo largo de la dirección de la línea neutra  $n^e$ , con respecto a la de la línea neutra  $n^o$ . Si aplicamos la condición anterior a las expresiones (4.12), (4.13) y (4.14), obtenemos para la resolución del sistema, los siguientes valores

$$P_{Ta}^i = 3C_1^i, \quad (4.15)$$

$$P_{Tc}^i = 3(B_1^i + C_1^i), \quad (4.16)$$

$$S_c^i = \frac{A_1^i}{3(B_1^i + C_1^i)^2}. \quad (4.17)$$

Por todo lo expuesto en el epígrafe anterior de consideraciones estructurales, puede imputarse que la polarizabilidad de la fase amorfa en la dirección de la línea neutra  $n^o$ :  $\alpha_a^o$  sólo va a ser función de  $C^o$ , mientras que para la polarizabilidad de la fase amorfa en la dirección de la línea neutra  $n^e$ :  $\alpha_a^e$  vendrá representada por un coeficiente de acoplamiento mutuo entre ambas fases:  $\overline{C_m^e}$  y teniendo en cuenta la definición de coeficiente de acoplamiento [4.9]:

$$k = \frac{\overline{C_m^e}}{\sqrt{C^o C^e}}, \quad (4.18)$$

que puede considerarse *completo* y *total* entre las dos fases (no consideramos aquí las interfases o zonas paracristalinas) por lo que su valor será la unidad, entonces esto implica que

$$\overline{C_m^e} = \sqrt{C^o C^e}. \quad (4.19)$$

Por estas consideraciones y los valores mostrados en la Tabla 4.1, obtenemos los parámetros estructurales de polarizabilidad (para un volumen unitario)  $P_{Ta}^i$ ,  $P_{Tc}^i$ ,  $S_c^i$ , aparte de otras magnitudes, en los casos ordinario y extraordinario que se muestran en la Tabla 4.2.

Caso	$P_{Ta}^i$	$P_{Tc}^i$	$s_c^i$	$\gamma_c^i$	$\alpha_a^i/\alpha_c^i$	$g_a^i$	$g_c^i$
Ordinario ( $i = o$ )	0.88683	0.88722	$2.1 \times 10^{-6}$	0.33334	0.99292	2	1.99998
Extraordinario ( $i = e$ )	0.89913	0.91304	$-4.7 \times 10^{-5}$	0.33286	1.02438	1.86737	2.00043

**TABLA 4.2** Valores de la polarizabilidad  $P_{Ta}^i, P_{Tc}^i$  y de los parámetros estructurales  $s_c^i, \gamma_c^i, g_a^i$  y  $g_c^i$  así como la relación entre las polarizabilidades amorfa y cristalina, en los casos ordinario y extraordinario  $i = o, e$ .

## 2ª Hipótesis.

La fase amorfa y la fase cristalina poseen valores de  $s_a^i \neq 0$  y  $s_c^i \neq 0$ ; es decir, suponemos representaciones indicativas elipsoidales en ambas direcciones de las líneas neutras [4.4] simultáneamente. Por lo que se ha de considerar las expresiones más generales, dadas en (4.12), (4.13) y (4.14), que contienen estas cuatro incógnitas:  $P_{Tc}^i, P_{Ta}^i, s_c^i$  y  $s_a^i$ . Su resolución implica, necesariamente, fijar, al menos, uno de estos valores. Una aproximación aceptable es tomar para él, uno de los valores obtenidos bajo la hipótesis anterior. Veámos, pues, ambos casos:

### A) Caso Ordinario.

Se toma como valor fijo (Hipótesis 1ª):  $P_{Ta}^o = 0.8868$ , que, junto con los valores de la primera columna de la Tabla 4.1, y resolviendo el sistema de las tres ecuaciones mencionadas más arriba, se obtiene

$$P_{Ta}^o = 0.8868, \quad s_a^o = 0 \quad \text{y} \quad s_c^o = 2.12 \cdot 10^{-6},$$

valores que coinciden con los resultados derivados de la Hipótesis 1ª, lo que confirma nuestra hipótesis de una débil anisotropía cristalina en la dirección de la línea neutra  $n^o$ .

### B) Caso Extraordinario.

Aquí se toma como valor fijo (Hipótesis 1ª):  $(s_c)_e = -4.75 \cdot 10^{-5}$ , que junto con los valores de la segunda columna de la Tabla 4.1, y mediante la resolución de las tres ecuaciones (4.11), (4.12) y (4.13), resulta

$$P_{Tc}^e = 0.9130, \quad s_a^e = -2.72 \cdot 10^{-9} \approx 0 \quad \text{y} \quad P_{Ta}^e = 0.8991.$$

Lo cual está de acuerdo con los resultados anteriores, obteniendo una total concordancia de valores conseguidos bajo ambas hipótesis.

Por otra parte, es bien conocido [4.8] que la parte de la componente amorfa que se halla inmersa en la fase cristalina, está parcialmente orientada, por lo que se conoce a esta zona

como "zona amorfo - anisótropa". Por tanto, cabe esperar un  $s_a^e \neq 0$ . Teniendo en cuenta esta hipótesis complementaria, vamos a considerar como valor  $C^e = 0.3039$ , dado en la segunda columna de la Tabla 4.1. Al resolver nuevamente el mencionado sistema de las tres ecuaciones, junto con el valor  $P_{Ta}^e = 0.8991$ , se obtienen los siguientes valores, que se muestran en la Tabla 4.3.

Fase	$s_j^e$	$g_j^e$	$\gamma_j^e$	$P_{Tj}^e$	$\alpha_a^e/\alpha_c^e$
Amorfa (j = a)	0.01542	1.86737	0.34875	0.89913	0.97148
Cristalina (j = c)	-0.01547	2.14598	0.31786	0.92550	0.97148

**TABLA 4.3** Nuevos valores estructurales de  $s_j^e$ ,  $g_j^e$  y  $\gamma_j^e$  y de la polarizabilidad (para un volumen unitario)  $P_{Tj}^e$  así como la relación entre  $\alpha_a^e$  y  $\alpha_c^e$  para la extensión de la 2ª hipótesis en el caso extraordinario.

Por otra parte, si recurrimos a la expresión (4.3), y la aplicamos a cada una de las dos fases que coexisten en el material, nos resultará

$$n_j^i = \left[ 1 + \frac{P_{Tj}^i}{1 - (\gamma_j^i)(P_{Tj}^i)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.20)$$

Esta ecuación aplicada a los valores de  $P_{Ta}^i$  y de  $\gamma_a^i$  contenidos en la Tabla 4.2, producen unos valores del índice de refracción  $n_a^i$  que se presentan en la primera fila de la próxima Tabla 4.4, igualmente aplicada a los valores de  $P_{Tc}^i$  de las Tablas 4.2 y 4.3, para los dos valores de  $i$  respectivamente, nos proporcionan otros de  $n_c^i$  que aparecen en la segunda fila de la Tabla 4.4. Estos valores están de acuerdo con los publicados por la literatura [4.10].

$n_j^i$	i = o	i = e
j = a	1.5030	1.5198
j = c	1.5033	1.5203

**TABLA 4.4** Valores del índice de refracción de las cuatro posibilidades de componer los casos ordinario, extraordinario con los amorfo y cristalino.

### 4.1.6 Nuevos valores de las constantes estructurales deducidas para la expresión de Clausius-Mosotti generalizada.

La expresión general (4.4) puede extenderse a un medio inhomogeneo, con dos fases definidas, de acuerdo con [4.5]

$$\frac{(n_{\text{exp}}^i)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^i)^2 + g_i} = \sum_j (\gamma_j^i) (P_j^i), \quad i = o, e \quad j = a, c \quad (4.21)$$

La extensión la sido efectuada de una forma similar a como ya lo hicimos anteriormente en (4.9). Por tanto, de acuerdo con la "expresión del medio efectivo de Lorenz-Lorenz", de la misma [4.5], si tomamos el caso correspondiente a la línea neutra soporte de  $n^o$  siendo  $X_c$  el grado de cristalinidad y  $(1 - X_c)$  el grado correspondiente al amorfo, podemos escribir

$$\frac{(n_{\text{exp}}^i)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^i)^2 + g^o} = x_c \frac{(n_c^o)^2 - 1}{(n_c^o)^2 + g_c^o} + (1 - x_c) \frac{(n_a^o)^2 - 1}{(n_a^o)^2 + 2}, \quad (4.22)$$

Esta expresión, que es claramente una recta, en función de  $X_c$ , puede aproximarse como dependiente únicamente de  $n_a^o$ , sin mas que considerar  $n_c^o = n_a^o + \Delta n_a^o$ , donde  $\Delta n_a^o \ll \dots n_a^o$ , y considerando  $g_c^o \approx 2$

$$\frac{(n_{\text{exp}}^o)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^o)^2 + g^o} = M^o x_c + D^o, \quad (4.23)$$

donde

$$M^o = \frac{6\Delta n_a^o}{[n_a^o + 2\Delta n_a^o][(n_a^o)^2 + 2]}, \quad (4.24)$$

y

$$D^o = \frac{(n_a^o)^2 - 1}{(n_a^o)^2 + 2}, \quad (4.25)$$

resultando finalmente

$$Z^o = \frac{(n_{\text{exp}}^o)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^o)^2 + g^o} \cong \frac{1}{(n_a^o)^2 + 2} \left[ \frac{6(\Delta n_a^o)^2}{(n_a^o)^2 + 2\Delta n_a^o} x_c + (n_a^o)^2 - 1 \right]. \quad (4.26)$$

Siendo  $n_a^o = 1.5030$ , y  $\Delta n_a^o = 2.62 \cdot 10^{-4}$ , que sustituidos en el segundo miembro de la expresión anterior, junto con los de  $X_c$  y  $n^o$ , obtenidos experimentalmente [4.6], podemos despejar los valores de  $g^o$ , y por tanto, de  $\gamma^o$ , que aparecen en la Tabla 4.5.

$X_c$ (%)	$n_{\text{exp}}^o$	$g^o$	$\gamma^o$
32	1.5125	2.0671	0.3260
45	1.5171	2.0998	0.3226
46	1.5178	2.1049	0.3221
47	1.5172	2.1005	0.3225
49	1.5187	2.1114	0.3114

**TABLA 4.5** Valores del grado de cristalinidad  $X_c$  del índice de refracción  $n^o$  obtenidos experimentalmente, junto con los parámetros estructurales  $g^o$  y  $\gamma^o$ .

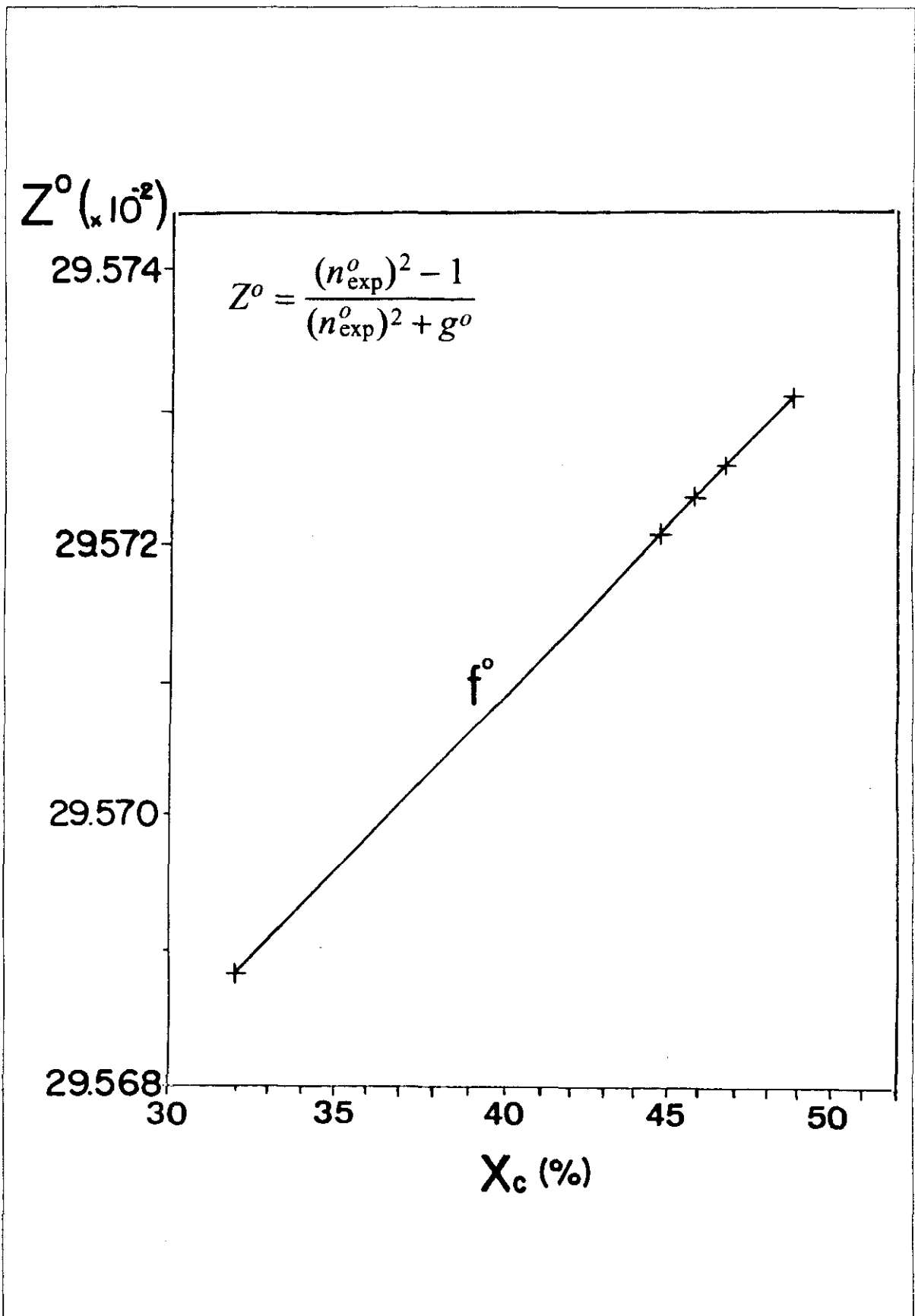
Si ahora, empleando los valores de  $g^o$ , calculamos los valores del primer miembro de la ecuación anterior (4.26), obtenemos otros para  $Z^o$ , y los ajustamos por mínimos cuadrados en función de  $X_c$ , obtenemos una recta -  $f^o$  - cuyos valores representativos son  $m^o = 2.47 \cdot 10^6$  y  $c^o = 0.2956$ , con coeficiente de correlación  $r^o = 0.9995$ , como se muestra en la Fig. 4.4. Análogamente, basándonos en los mismos principios, podemos escribir otra expresión similar a (4.21) para el caso correspondiente a la línea neutra soporte de  $n^e$

$$Z^e = \frac{(n_{\text{exp}}^e)^2 - 1}{(n_{\text{exp}}^e)^2 + g^e} = x_c \frac{(n_c^e)^2 - 1}{(n_c^e)^2 + g_c^e} + (1 - x_c) \frac{(n_a^e)^2 - 1}{(n_a^e)^2 + g_a^e}, \quad (4.27)$$

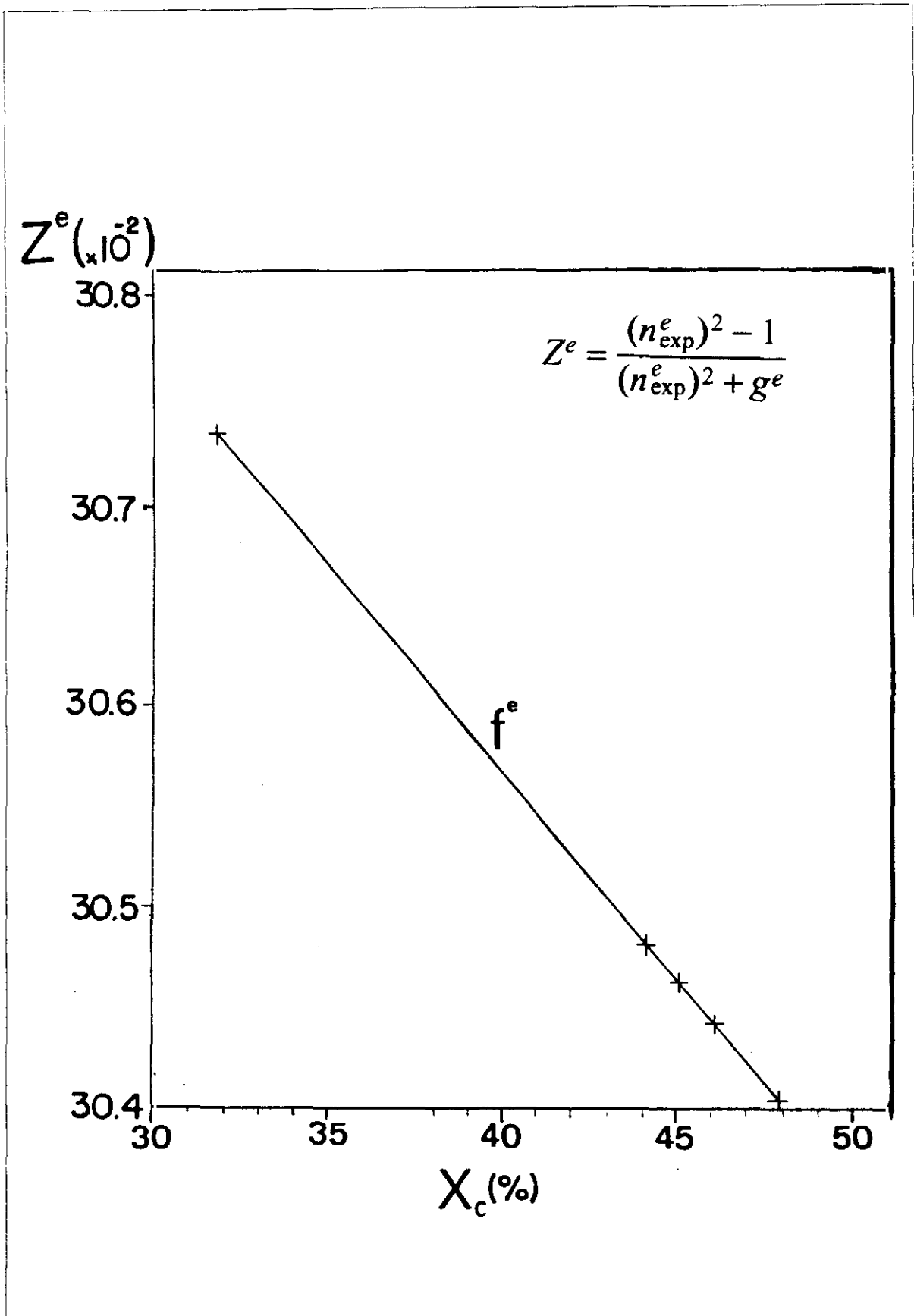
Si consideramos el tercer miembro de esta expresión, resulta que conocemos todos los datos, a través de [4.6], valores de las Tablas (4.2), (4.3) y (4.4), y (4.5) mediante la relación de éste con el segundo miembro, en que también conocemos  $n^e$  por la misma fuente, que hacemos constar en la Tabla 4.6, junto con otros que podemos calcular para  $g^e$  y por tanto, para  $\gamma^e$ .

$n_{\text{exp}}^e$	$g^e$	$\gamma^e$
1.5235	1.9769	0.3359
1.5095	1.9153	0.3430
1.5058	1.8925	0.3457
1.5089	1.9166	0.3429
1.5024	1.8775	0.3475

**TABLA 4.6** Valores del índice de refracción extraordinario  $n^e$  obtenidos experimentalmente, junto con los parámetros estructurales  $g^e$  y  $\gamma^e$ .



**FIG. 4.4** Valores de la expresión generalizada de Clausius - Mosotti calculada con los valores de  $g^{\circ}$ :  $Z^{\circ}$  en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , así como su recta de regresión:  $f^{\circ}$ .



**FIG. 4.5** Valores de la expresión generalizada de Clausius - Mosotti calculada con los valores de  $g^e$ :  $Z^e$  en función del grado de cristalinidad  $x_c$ , así como su recta de regresión:  $f^e$ .

Si ahora aplicamos estos valores de  $g^e$  al segundo miembro de la expresión anterior (4.27), obtenemos otros para  $Z^e$ , que ajustados, igualmente, por mínimos cuadrados en función de  $X_c$ , nos resulta otra recta  $-f^e$  - cuyos valores característicos son  $m^e = -1.93 \cdot 10^{-4}$ , y  $c^e = 0.3135$ , con un coeficiente de correlación  $r^e = 0.9999$ , como puede observarse en la Fig. 4.5.

Finalmente, ahora podemos calcular los valores de las distintas polarizabilidades (medidas en  $m^3$ ), pues conocemos el número de moléculas por unidad de volumen de cada muestra, sin más que dividir los valores de las polarizabilidades (para un volumen unitario)  $P^i_{Tj}$  dados en las Tablas 4.2 y 4.3, cuyos resultados se exponen en la Tabla 4.7.

$X_c(\%)$	$N(\frac{molec}{m^3})10^{22}$	$\alpha_a^o(m^3)10^{-24}$	$\alpha_c^o(m^3)10^{-24}$	$\alpha_a^e(m^3)10^{-24}$	$\alpha_c^e(m^3)10^{-24}$
$31.5 \pm 0.6$	$134 \pm 1$	$66.2 \pm 0.7$	$66.2 \pm 0.7$	$67.1 \pm 0.7$	$69.1 \pm 0.8$
$44.9 \pm 0.9$	$247 \pm 2$	$35.9 \pm 0.4$	$35.9 \pm 0.5$	$36.4 \pm 0.4$	$37.5 \pm 0.4$
$45.6 \pm 0.1$	$136 \pm 1$	$65.2 \pm 0.6$	$65.2 \pm 0.6$	$66.1 \pm 0.6$	$68.0 \pm 0.6$
$47.1 \pm 1.2$	$112 \pm 1$	$79.2 \pm 0.7$	$79.2 \pm 0.7$	$80.3 \pm 0.7$	$82.6 \pm 0.7$
$49.1 \pm 1.3$	$250 \pm 3$	$35.6 \pm 0.4$	$35.6 \pm 0.4$	$36.1 \pm 0.4$	$37.2 \pm 0.4$

**TABLA 4.7** Valores de la polarizabilidad amorfo-ordinaria, cristalina-ordinaria, amorfo-extraordinaria, cristalina-extraordinaria, junto con el número de moléculas por unidad de volumen y el grado de cristalinidad por rayos X de las muestras usuales.

Y, aplicando en las expresiones de  $Z^o$  y  $Z^e$  dadas en (4.26) y (4.27), los valores que fueron obtenidos para su ajuste por mínimos cuadrados (Fig. 4.4 y Fig. 4.5), así como considerando la expresión general (4.4), aplicada a los casos ordinario y extraordinario, podemos obtener sin dificultad los valores de las *polarizabilidades medias ordinaria y extraordinaria*  $\bar{\alpha}^o$  y  $\bar{\alpha}^e$ , cuyos valores se presentan en la Tabla 4.8.

$X_c$	$\bar{\alpha}_o(m^3)10^{-24}$	$\bar{\alpha}_e(m^3)10^{-24}$
31.5	$67.7 \pm 4.0$	$68.3 \pm 4.0$
44.9	$37.1 \pm 2.5$	$36.0 \pm 2.4$
45.6	$67.5 \pm 2.4$	$65.0 \pm 2.3$
47.1	$82.0 \pm 6.5$	$79.3 \pm 0.6$
49.1	$37.0 \pm 3.0$	$35.1 \pm 0.3$

**TABLA 4.8** Valores de las polarizabilidades medias (medidas en  $m^3$ ) para los casos ordinario y extraordinario, junto al grado de cristalinidad.

Los aparentes disimetrías o saltos en los valores anteriormente expuestos son debidos a los valores del número de moléculas por unidad de volumen, que sufría de parecidos síntomas por causa de las grandes diferencias que se daban en los pesos moleculares medios de las tres clases de granzas que dan base material a las muestras que mas habitualmente hemos manejado.

### 4.1.7 Confirmación microestructural de la existencia de dos líneas neutras macroscópicas.

Del trabajo de D.E. Aspnes [4.5] y el de D.J. Bergman [4.11], podemos transcribir : "Los límites de Bergman - Milton para un material de conocida composición y dos o tres dimensiones isotropas y macroscópicas (nuestras líneas neutras), nos vienen dadas por :

1) Si el campo aplicado es *paralelo* a ambas caras de la lámina, por las condiciones frontera será la componente *tangencial* del campo la que transmite uniformemente, entónces

$$\epsilon_h = x\epsilon_a + (1 - x)\epsilon_b \quad (4.28)$$

2) Si el campo aplicado es *perpendicular* a las caras , por las codiciones de frontera será el vector **D** quien se transmitirá uniformemente, en cuyo caso

$$\epsilon_h^{-1} = x\epsilon_a^{-1} + (1 - x)\epsilon_b^{-1}. \quad (4.29)$$

Para  $0 \leq X \leq 1$ . Siendo  $\epsilon_a = (n_a)^2$  y  $\epsilon_b = (n_b)^2$  las constantes dieléctricas de las fases a y b (en nuestro caso c y a), que pueden disponerse en estado puro ( en nuestro caso de la fase amorfa es muy facil disponer pero no tenemos polietileno puro cristalino aunque existen algunos con elevadas cristalinidades). Estas constantes dieléctricas estan relacionadas con otros parámetros microestructurales que no son directamente medibles, si no a traves de *la expresión del medio efectivo de Lorenz-Lorenz*. Esto es equivalente a la imposición del *limite de Wiener* a  $\epsilon_h$ ".

Con esta base, si calculamos, para el caso de la línea neutra correspondiente a  $n^e$  (componente *paralela* del campo eléctrico planopolarizado), su límite de Bergman-Milton, mediante el grado de cristalinidad  $X_c$  y los parámetros microscópicos ya obtenidos anteriormente :  $n_a^e, n_c^e$ , aplicados a la expresión (4.28), se obtiene

$$\epsilon_h^e \equiv \langle (\bar{n}^e)^2 \rangle = x_c (n_c^e)^2 + (1 - x_c) (n_a^e)^2. \quad (4.30)$$

Si hacemos lo mismo, en la otra línea neutra correspondiente a  $n^o$  (componente *perpendicular* del campo eléctrico polarizado), para  $X_c, n_a^o$  y  $n_c^o$  obtenidos anteriormente, aplicados a (4.29), resulta

$$(\epsilon_h^o)^{-1} \equiv \langle (\bar{n}^o)^2 \rangle = x_c \frac{1}{(n_c^o)^2} + (1 - x_c) \frac{1}{(n_a^o)^2}. \quad (4.31)$$

Entonces, del cálculo de estas dos expresiones (4.30) y (4.31), resultan los siguientes valores para sus raíces cuadradas, correspondientes a los valores medios de los índices, que se muestran en la Tabla 4.9. Sin embargo, ante la imposibilidad de determinar teóricamente el orden de las líneas neutras, si aplicamos en la expresión (4.28) los valores correspondientes a la componente *perpendicular*  $n^o$  y extraemos su raíz cuadrada, obtenemos unos valores exactamente iguales a los de la *segunda columna* de la Tabla 4.9 con una precisión de  $10^{-5}$ .

Si, de forma análoga, hacemos lo mismo con la otra componente *tangencial*  $n^e$  a la expresión (4.29) e, igualmente extraemos la raíz cuadrada del resultado, obtenemos los mismos valores que aparecen en la *primera columna* de la Tabla 4.9 con idéntica precisión.

$\sqrt{\epsilon_h^e}$	$\sqrt{\epsilon_h^o}$
1.51997	1.50308
1.52003	1.50312
1.52004	1.50312
1.52004	1.50312
1.52005	1.50313

**TABLA 4.9** Valores medios de los índices de refracción ordinario y extraordinario como raíces cuadráticas del límite de Wiener.

Por todo lo cual, *se confirma desde una perspectiva micro - macroscópica la existencia de dos líneas neutras*. Estas líneas neutras son *totalmente isotropas*, ya que no dependen de la componente del campo que en ellas incida : ordinaria o extraordinaria, ni del orden en la que las consideremos, como determinan los límites de Bergman-Milton, o también representan los "límites absolutos de Wiener aplicados a  $\epsilon_i = \langle (n^i)^2 \rangle$ ;  $i = o, e$ ".

#### 4.1.8. Complementos.

También el hecho de haber conseguido calcular las polarizabilidades amorfa y cristalina en ambos casos, así como sus errores correspondientes, nos ha permitido calcular los errores de  $g^o$  y  $g^e$ , junto con los de  $\gamma^o$  y  $\gamma^e$  que se exponen también en la Tabla 4.10.

Como a veces, en los materiales anisótropos, es necesario disponer de *un único índice de refracción* que lo represente, hemos calculado un *índice medio "aritmético"*  $n^s$  y otro "*geométrico*"  $n^p$ ; su resultado lo hemos aplicado a la expresión de Clausius - Mosotti generalizada (4.4)

$g^o$	$g^e$	$\gamma^o$	$\gamma^e$
$2.07 \pm 0.29$	$1.98 \pm 0.25$	$0.33 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.03$
$2.10 \pm 0.33$	$1.92 \pm 0.30$	$0.32 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.04$
$2.10 \pm 0.20$	$1.90 \pm 0.16$	$0.32 \pm 0.02$	$0.35 \pm 0.02$
$2.10 \pm 0.35$	$1.92 \pm 0.35$	$0.32 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.04$
$2.11 \pm 0.40$	$1.88 \pm 0.37$	$0.32 \pm 0.042$	$0.35 \pm 0.04$

**TABLA 4.10** Valores de los parámetros estructurales  $g^j$  y  $\gamma^j$  en los casos ordinario y extraordinario, con sus dispersiones respectivas.

$$\frac{(\bar{n}^s)^2 - 1}{(\bar{n}^s)^2 + g^s} = \frac{1}{2} \overline{N_T} [\gamma^o \cdot \bar{\alpha}^o + \gamma^e \cdot \bar{\alpha}^e], \quad (4.32)$$

$$\frac{(\bar{n}^p)^2 - 1}{(\bar{n}^p)^2 + g^p} = \overline{N_T} \sqrt{\gamma^o \cdot \bar{\alpha}^o \cdot \gamma^e \cdot \bar{\alpha}^e}. \quad (4.33)$$

cuyo valor conocemos, y por tanto, podemos despejar fácilmente los valores medios de  $g^s$  y  $g^p$ , así como los  $\gamma^s$  y  $\gamma^p$  correspondientes, que exponemos en la Tabla 4.11 y en la Tabla 4.12 respectivamente.

$X_c$ (%)	$n^s$	$g^s$	$\gamma^s$
$31.5 \pm 0.6$	$1.518 \pm 0.003$	$2.022 \pm 0.269$	$0.331 \pm 0.029$
$44.9 \pm 0.9$	$1.513 \pm 0.001$	$2.006 \pm 0.315$	$0.333 \pm 0.035$
$45.6 \pm 0.1$	$1.512 \pm 0.002$	$2.000 \pm 0.176$	$0.334 \pm 0.019$
$47.1 \pm 1.2$	$1.513 \pm 0.002$	$2.007 \pm 0.365$	$0.332 \pm 0.040$
$49.1 \pm 1.3$	$1.511 \pm 0.001$	$1.992 \pm 0.385$	$0.334 \pm 0.043$

**TABLA 4.11** Valores del índice de refracción promedio "aritmético", junto con los valores paramétricos  $g^s$  y  $\gamma^s$  correspondientes, así como el grado de cristalinidad.

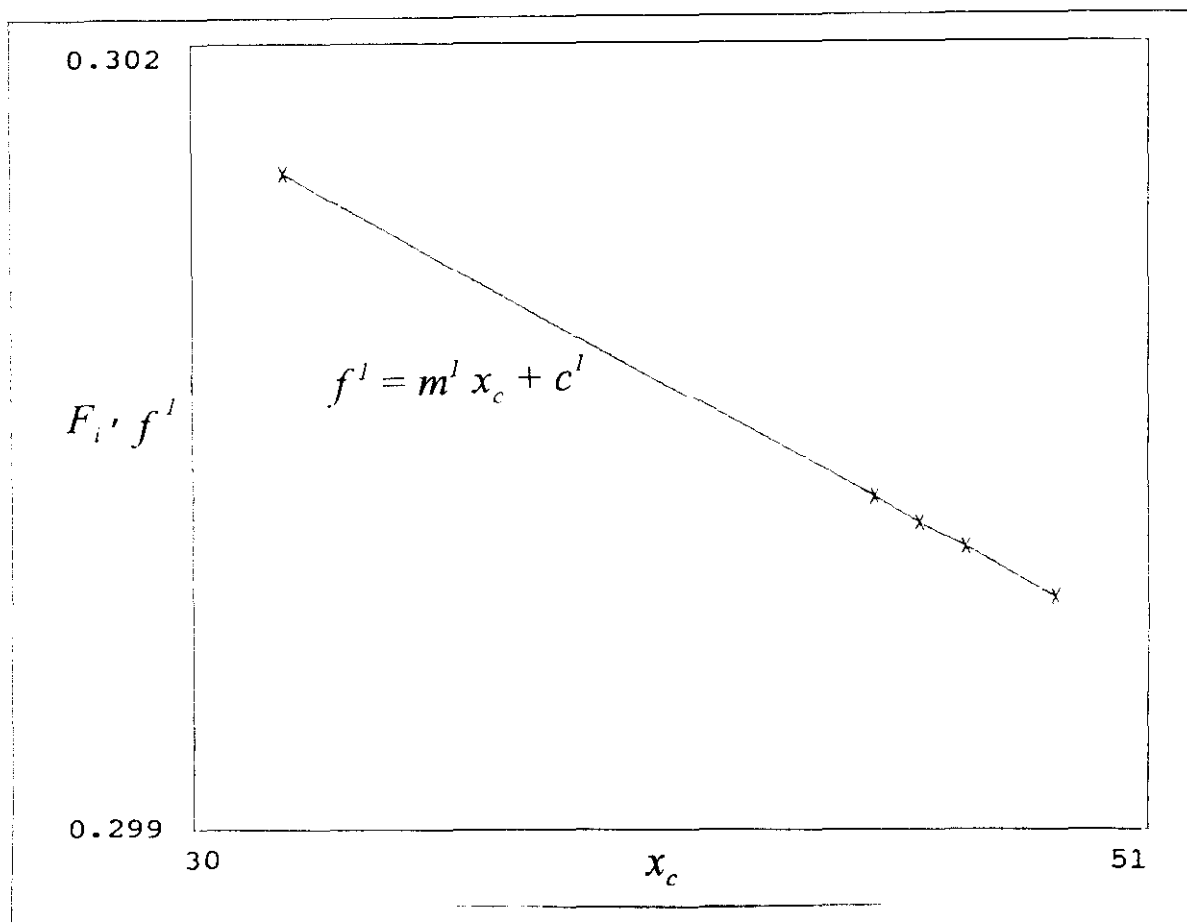
$X_c$ (%)	$n^p$	$g^p$	$\gamma^p$
$31.5 \pm 0.6$	$1.518 \pm 0.003$	$2.022 \pm 0.269$	$0.331 \pm 0.030$
$44.9 \pm 0.9$	$1.513 \pm 0.001$	$2.007 \pm 0.315$	$0.333 \pm 0.035$
$45.6 \pm 0.1$	$1.512 \pm 0.002$	$1.997 \pm 0.176$	$0.334 \pm 0.020$
$47.1 \pm 1.2$	$1.513 \pm 0.002$	$2.008 \pm 0.365$	$0.332 \pm 0.040$
$49.1 \pm 1.3$	$1.510 \pm 0.001$	$1.992 \pm 0.385$	$0.334 \pm 0.043$

**TABLA 4.12** Valores del índice de refracción promedio "geométrico", junto con los valores paramétricos  $g^p$  y  $\gamma^p$  correspondientes, así como el grado de cristalinidad.

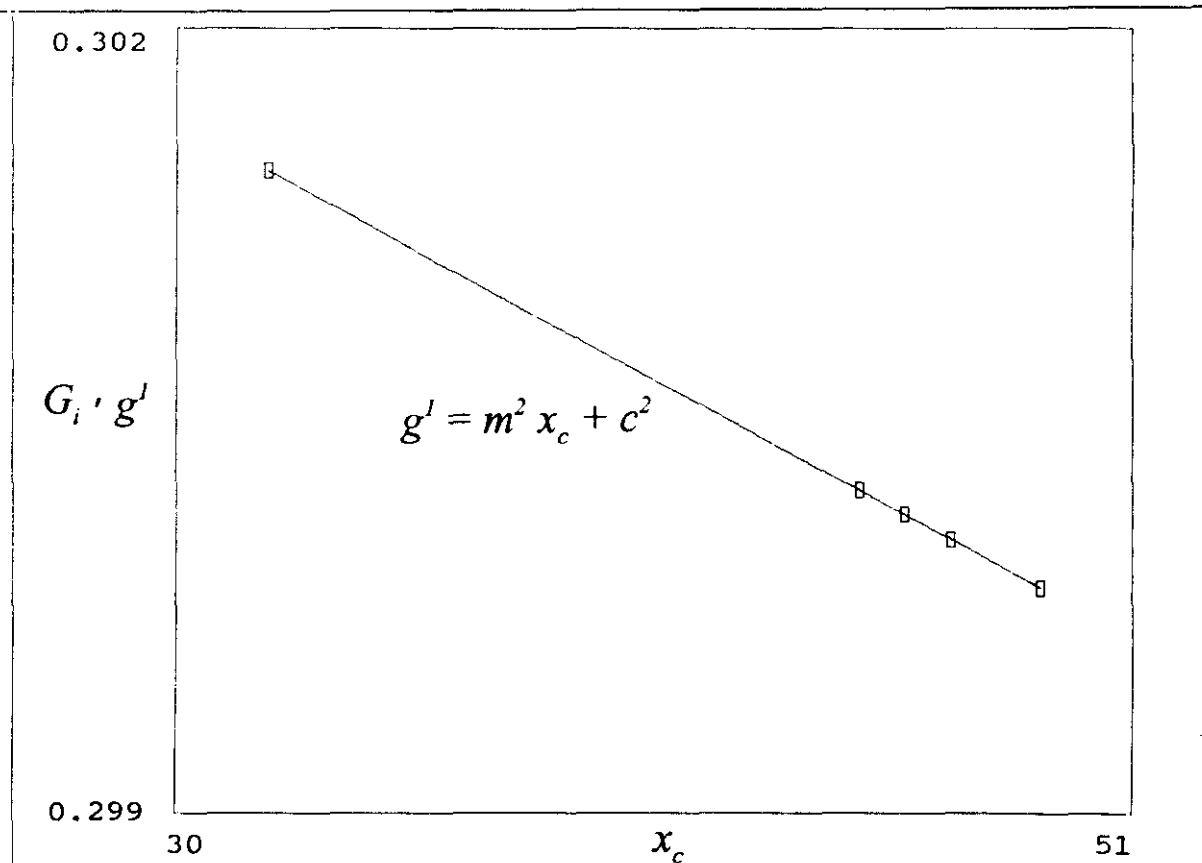
Como podemos observar los valores obtenidos a través de ambos promedios son prácticamente iguales, así como los valores que de  $g^k$  y  $\gamma^k$  para  $k = s, p$ , que de estos dos tipos de índices se derivan, por tanto para representar las muestras anteriores podemos tomar cualquiera de los dos que nos vienen dados en las Tablas 4.11 o 4.12.

Si ahora representamos gráficamente los valores obtenidos para los primeros miembros de las expresiones (4.32) y (4.33) :  $F_i$  y  $G_i$  (no especificados en Tabla alguna), en función del grado de cristalinidad, obtenemos dos rectas  $f^1$  y  $g^1$  (Fig. 4.6 y Fig. 4.7), con valores representativos :  $m^1 = -9.5415 \cdot 10^{-5}$ ,  $c^1 = 0.3046$  con un coeficiente de correlación  $r^1 = 1$  y  $m^2 = -9.3783 \cdot 10^{-5}$ ,  $c^2 = 0.3045$  con otro coeficiente de correlación  $r^2 = 1$ .

Todo lo anterior está publicado por nosotros en el artículo [4.14].



**FIG. 4.6** Valores de la expresión generalizada de Clausius - Mosotti para los valores del índice medio "aritmético"  $n^s$  en función del grado de cristalinidad  $x_c$  y su recta de regresión :  $f^l$ .



**FIG. 4.7** Valores de la expresión generalizada de Clausius - Mosotti para los valores del índice medio "geométrico"  $n^P$  en función del grado de cristalinidad  $x_c$  y su recta de regresión :  $g^l$ .

## 4.2 SITUACION INTERMEDIA : FRONTERAS. PARACRISTALINIDAD.

### 4.2.1. Resolución de la Ecuación de Bruggeman especial.

Si volvemos sobre el artículo de D.E. Aspnes [4.5], éste refiere : " En los casos donde  $f_a$  y  $f_b$  son comparables, si no es posible aclarar si  $\underline{a}$  o  $\underline{b}$  es el medio contenido en el otro, una alternativa es hacer la elección autoconsistente de  $\underline{\varepsilon}_h = \underline{\varepsilon}$ , en cuyo caso una ecuación anterior se reduce a

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon}. \quad (4.34)$$

Esta es la *expresión de Bruggeman* comunmente llamada *la aproximación del medio efectivo*(EMA). Según él, la ecuación anterior representa a un agregado o mezcla microestructural distribuida aleatoriamente donde  $\underline{a}$  y  $\underline{b}$  estan introducidos dentro del mismo medio efectivo ".

Pues bien, basándonos en esta expresión, pero con la generalización introducida en la parte 4.1, transformando el 2 correspondiente a la fase cristalina en  $g_c$ , y el  $\varepsilon$  en  $x$ , con lo cual podemos escribir

$$\frac{n_a^2 - x^2}{n_a^2 + 2x^2}(1 - z_c) + \frac{n_c^2 - x^2}{n_c^2 + g_c x^2} z_c = 0. \quad (4.35)$$

Como aquí resulta una ecuación bicuadrada, que, para poder resolverla más facilmente, la vamos a transformar en cuadrática simple, sin mas que hacer *los siguientes cambios de grado y notación* :  $x^2 = x$ ,  $(n_a^2)^2 = q$ ,  $(n_c^2)^2 = p$ ,  $g_c = g$ , y por fin, para el grado de cristalinidad  $z_c = f$ . Con lo cual, linealizando (es decir, quitando las fracciones) la ecuación, queda

$$(q - x)(p + gx)(1 - f) + (p - x)(q + 2x)f = 0, \quad (4.36)$$

que efectuando los productos y ordenando, se obtiene

$$[g(1 - f) + 2f]x^2 + [p(3f - 1) - q[(1 + g)f - g]]x + pq = 0. \quad (4.37)$$

Esta ecuación, o su equivalente (4.35) hemos de aplicarlas en los dos casos que siempre manejamos : *ordinario* y *extraordinario*, con lo cual vamos, en principio, considerando  $f = 0.5$ , es decir, que, en esta aproximación, las dos fases cristalina y amorfa se hallan al 50 %.

Pues bien, si resolvemos esta ecuación, con su mayor complicación debida a lo extenso de sus coeficientes, no por el método que es perfectamente conocido, y extrayendo la raíz cuadrada de los resultados, se obtiene

*c. ordinario* :  $n_B^o = 1.503128$  y *c. extraordinario* :  $n_B^e = 1.520183$ .

Si ahora, que ya tenemos resuelto el problema, lo vamos a aplicar a los cinco valores de grado de cristalinidad que tenemos en nuestras muestras tipo, ya que, salvo la primera, todas lo tienen muy próximo al 0.5, obteniendo los siguientes resultados que forman la Tabla 4.13.

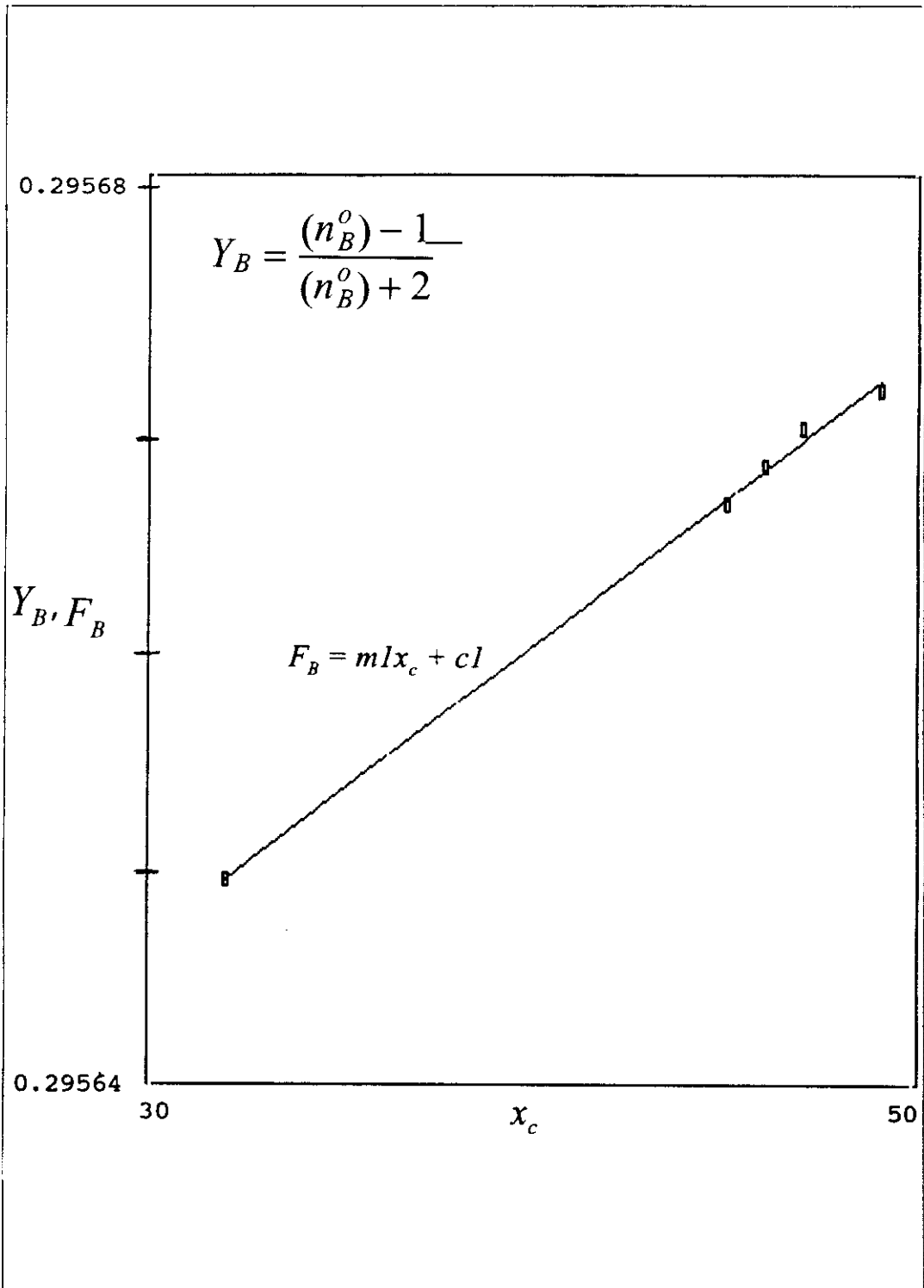
$Z_c(\%)$	$n_B^o$	$n_B^e$
32	1.50308	1.52001
45	1.50311	1.52014
46	1.50311	1.52015
47	1.50312	1.52016
49	1.50312	1.52017

**TABLA 4.13** Resultados obtenidos como solución de la ecuación de Bruggeman , para los cinco grados de cristalinidad, en los casos ordinario y extraordinario.

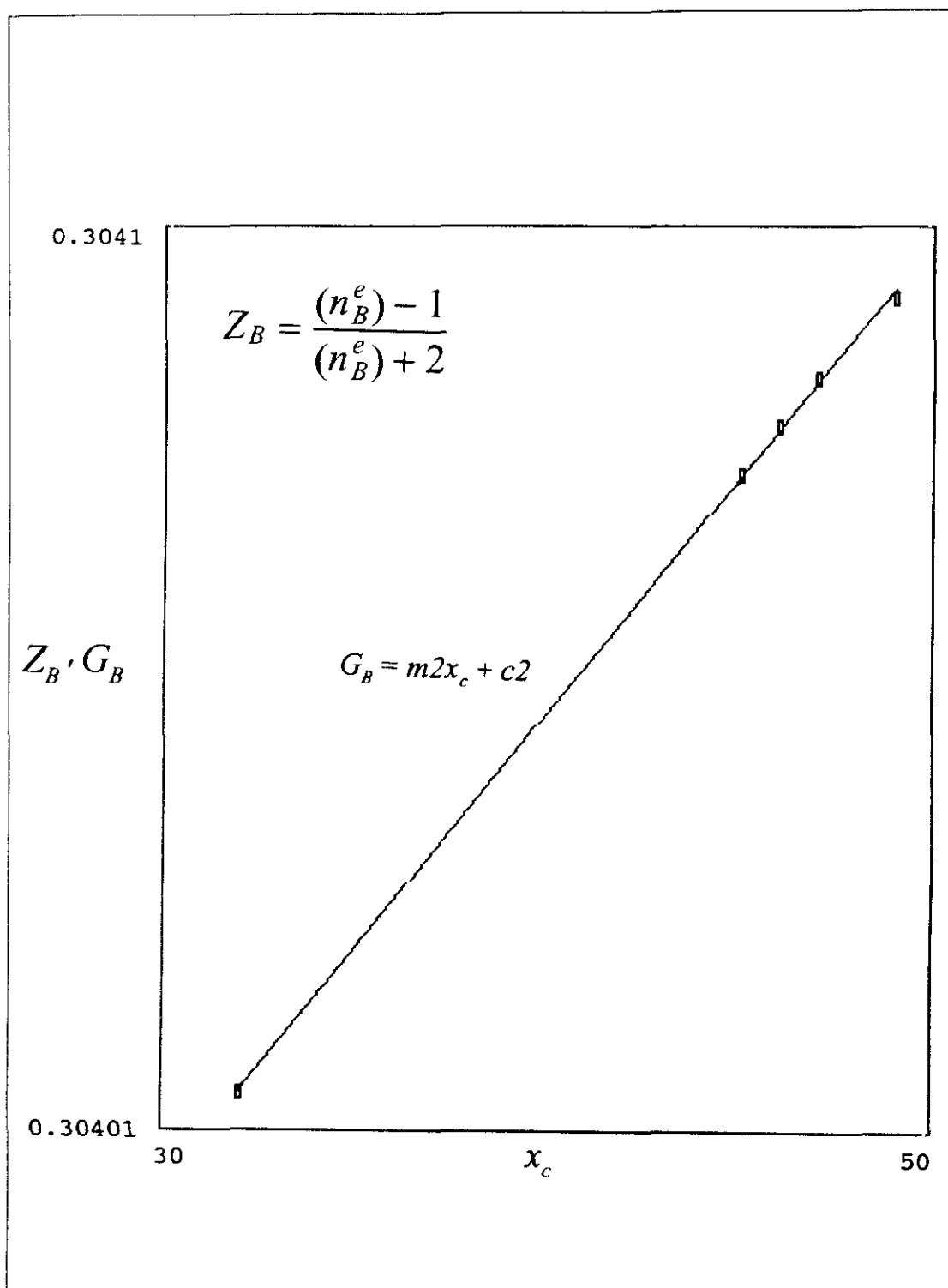
Valores que estan en la línea de los que ya obtuvimos anteriormente, en la parte 4.1, en la Tabla 4.4 y también los valores expuestos en la segunda columna de la Tabla 4.13 con los dados en la literatura [4.10], para un polietileno casi totalmente cristalino. Lo que afianza nuestra hipótesis de *la total presencia de elementos cristalinos en la dirección de la línea neutra que define a  $n^e$* . Si reflexionamos sobre lo que acabamos de hacer, el resultado es que hemos "uniformizado" lo relativo al índice de refracción, calculando un "índice medio" (que posteriormente nos servirá para hacer una aproximación válida en las zonas de transición o paracristalinas), de forma que tanto en la dirección del índice ordinario como en la del extraordinario se convierten en zonas homogéneas amorfo - cristalinas, pero completamente promediadas.

Por tanto, si pretendemos hacer *una representación gráfica de la expresión de Clausius-Mosotti*, para estos valores hemos de acudir a la expresión clásica, la que se expone en (4.11), en función del grado de cristalinidad, obtenemos unos valores discretos representados por: *en el caso ordinario*,  $Y_B$ , que a su vez, si calculamos su *recta de regresión*,  $F_B$ , con unos valores representativos :  $m1 = 1.29 \cdot 10^{-6}$ ,  $c1 = 0.2956$  y un *coeficiente de correlación*  $r1 = 0.9992$ , cuya representación gráfica la encontramos en la Fig. 4.8.

Análogamente podemos hacer *en el caso extraordinario*,  $Z_B$ , con su *recta de regresión*  $G_B$  representada también, con sus valores representativos  $m2 = 4.69 \cdot 10^{-6}$ ,  $c2 = 0.3039$  y su *coeficiente de correlación*  $r2 = 0.9999$ , que podemos observar en la Fig. 4.9.



**FIG. 4.8** Valores de la expresión de Clausius - Mosotti aplicada al índice de refracción ordinario de Bruggeman  $n_B^o : Y_B$ , así como su recta de regresión  $F_B$ .



**FIG. 4.9** Valores de la expresión de Clausius - Mosotti aplicada al índice de refracción extraordinario de Bruggeman  $n_B^e : Z_B$ , así como su recta de regresión  $G_B$ .

## 4.2.2 Paracristalinidad en polietileno.

El estudio de difracción de rayos X (XRD) de diversos materiales, nos muestran que en la naturaleza nada es discreto, sino *continuo*, por lo que entre el estado llamado cristalino y el amorfo no existe un salto brusco, o una transición radical, si no que entre ambas, existe una zona intermedia, con un cierto orden cristalográfico imperfecto, designada mediante la palabra : *paracristalina* o su efecto : *paracristalinidad*. Los elementos que conforman esta zona tan especial son los llamados "*cuasicristales*" o "*paracristales*". Estos elementos estan caracterizados por un *factor que representa el porcentaje de distorsión de la red paracristalina* :  $h_p$  que siempre es  $0 < h_p < 15\%$  . Dando un valor para las sustancias poliméricas  $h_p \cong 3\%$  . Como para los casos en que  $h_p < 3\%$  el diagrama de difracción es aparentemente cristalino, mientras que si  $h_p > 10\%$  es aparentemente amorfo. Estudios cuantitativos prueban que algunos vidrios de  $\text{SiO}_2$  y metales fundidos, con  $h_p = 12\%$  y  $15\%$ , respectivamente, contienen microparacristales [4.12 - 13].

Nuestra determinación va a ser obtenida por efectos semiteóricos de respuesta óptica, mediante la aplicación de la *expresión de Clausius-Mosotti generalizada* para este tipo de materiales, a través de los índices de refracción ordinario y extraordinario, así como el grado de cristalinidad que son previamente conocidos. También vamos a tener en cuenta los resultados de la resolución de la *Ecuación de Bruggeman*, que suponemos aplicada "localmente" a esta zona especial, con un 50% cristalina y el otro 50% amorfo.

En principio vamos a dividir nuestro trabajo en tres partes : 1) Caso aplicado a la zona de influencia del índice *ordinario*. 2) Caso aplicado a la zona de influencia del índice *extraordinario* y 3) Caso *general* ( resumen de los dos anteriores), donde obtendremos resultados totales o del material completo.

### 1) Ordinario.

En este primer caso, vamos a partir de los valores obtenidos para la zona amorfa y cristalina, que nos vienen dados en la Tabla 4.4, de forma menos exacta,  $n_a^o = 1.503259$  y  $n_c^o = 1.502998$ , así como el de  $g_c^o = 1.999981$ , en la Tabla 4.2. Considerando, además, que el grado de cristalinidad es del 50% en esta zona tan especial (Fig. 4.10), podemos calcular el efecto total que ambas fases producen, sin mas que aplicar la consabida ecuación de Clausius-Mosotti generalizada

$$F_i = (1 - 0.5) \frac{(n_a^o)^2 - 1}{(n_a^o)^2 + 2} + 0.5 \frac{(n_c^o)^2 - 1}{(\bar{n}_c^o)^2 + g_c^o}, \quad (4.38)$$

Ahora, una vez resuelta la ecuación anterior, los valores obtenidos los podemos aplicar por el efecto producido por el índice intermedio que se supone que es el de esa zona en particular, dado por la *ecuación de Bruggeman*, para  $X_c = 50\%$ , visto anteriormente :  $(n_i^o)_B = 1.50313$ ,

sin más que despejar, los valores de  $g_i^o$ , así como los de  $\gamma_i^o$  (de su correspondiente expresión), aplicándolo a nuestra expresión de Cl-Mo.

$$\frac{(n_i^o)^2 - 1}{(n_i^o)^2 + g_i^o} = F_i \quad (4.39)$$

de aquí obtenemos los siguientes valores, junto con los ya conocidos del grado de cristalinidad, que vienen expresados en la Tabla 4.14.

$X_c(\%)$	$g_i^o$	$\gamma_i^o$
32	1.9999	0.33334
45	1.9999	0.33334
46	1.9999	0.33334
47	1.9999	0.33334
49	1.9999	0.33334

**TABLA 4.14** Valores de los parámetros estructurales  $g_i^o$  y  $\gamma_i^o$  para el índice de refracción ordinario de Bruggeman.

La primera consecuencia que ya podemos sacar es, que con este grado de aproximación, nos resulta *el mismo valor* para todos los casos, es decir, que *el valor de estas características estructurales es constante, o sea no depende del grado de cristalinidad*, ya que se trata de *un material intermedio* que esta presente en todas las muestras, se supone, que con las mismas características. Si ahora tomamos los valores de  $n_{exp}^o$  y  $g^o$ , dados en la Tabla 4.5, podemos pasar a calcular el efecto total que produce dicho índice, según la expresión de Clausius-Mossotti generalizada, que designamos por

$$Z_i = \frac{(n_{exp}^o)^2 - 1}{(n_{exp}^o)^2 + g^o} \quad (4.40)$$

Una vez que poseemos todos estos datos, vamos a tratar de calcular el *% de población paracrystalina que afecta, parcialmente, a nuestra dirección privilegiada* (que afecta en realidad a toda la muestra, pero "contemplada" bajo esa dirección), que designaremos por  $G_i$ , según la expresión

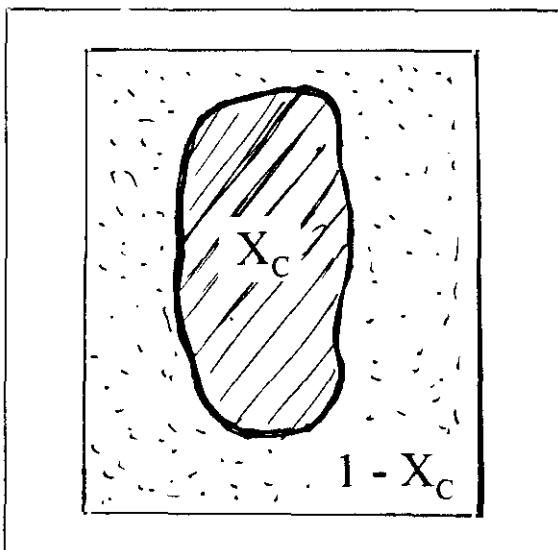
$$Z_i = \left(x_c - \frac{G_i}{2}\right) \left[\frac{(n_c^o)^2 - 1}{(n_c^o)^2 + g_c^o}\right] + \left(1 - x_c + \frac{G_i}{2}\right) \left[\frac{(n_a^o)^2 - 1}{(n_a^o)^2 + 2}\right] + G_i F_i \quad (4.41)$$

En esta ecuación hemos introducido modificaciones en los grados de cristalinidad del cristalino y del amorfo que vamos a explicar a través de los siguientes razonamientos acompañados de algunos diagramas. Vamos a suponer que esta zona de paracristalinidad se ha formado con un 50% a partir de la zona cristalina y otro 50% a partir de la zona amorfa, *localmente*. Por tanto, en el caso ordinario, si  $G$  es el % de esta zona,  $X_c$  habrá "perdido" un  $G/2$  y la misma cantidad el grado de "amorfez"  $1 - X_c$ , luego en la ecuación anterior hemos de poner  $(X_c - G/2)$  y  $1 - (X_c - G/2) = 1 - X_c + G/2$ , para los porcentajes cristalino y amorfo, respectivamente.

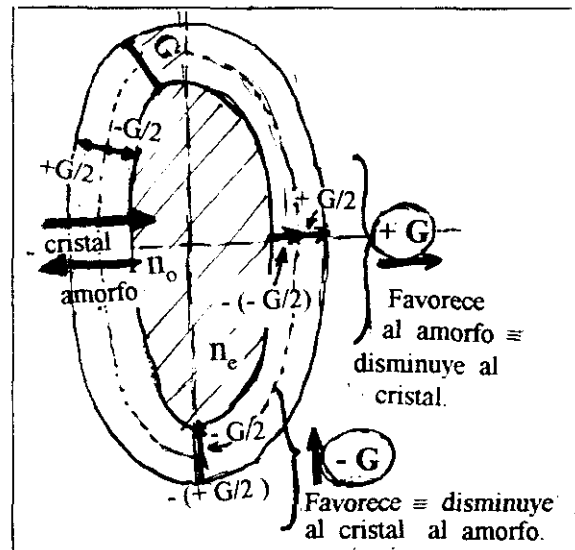
Si ahora observamos las Fig. 4.10 y 4.11, en la primera se refleja la situación primitiva, resumiendo gráficamente las zonas cristalina y amorfa en dos bloques independientes, prescindiendo de su complicación real, y que son totalmente independientes, sin zona de interacción o intermedia, mientras que en la segunda si existe esta zona, de anchura  $G$ , en la que suponemos que el efecto primitivo ha partido de la línea media, proporcionando una especie de grado de "crecimiento" para el amorfo, en el caso ordinario, de valor  $+G/2$ , que, como podemos observar va hacia el exterior, y un grado de "decrecimiento" para el cristalino, en el caso extraordinario, de valor  $-G/2$ , que va hacia el interior. Por tanto, en el primer caso, el efecto total, contribuye positivamente al efecto en el  $n^\circ$ :  $+G/2 - (-G/2) = +G$ .

Mientras que, en el segundo caso, el efecto total contribuye negativamente al efecto en el  $n^\circ$ :  $-G/2 - (+G/2) = -G$ . Estos dos valores son los que acompañan al último término de la ecuación anterior (4.41) y la que escribiremos posteriormente para el caso extraordinario.

Designando por  $\alpha$  al valor del primer corchete de la ecuación anterior (4.41), aplicándole sus valores, nos resulta  $\alpha = 0.2957$ , y por  $\beta$  al valor del segundo corchete de la misma



**FIG. 4.10** Representación de un elemento cristalino aislado con la discontinuidad brusca anterior.



**FIG. 4.11** Representación del modelo de origen de la zona de transición o paracristalina a partir de su media anchura con crecimiento en dos direcciones opuestas.

ecuación, efectuando la sustitución, nos da  $\beta = 0.2956$ , por lo que la podemos escribir

$$Z_i = (x_c - \frac{G_i}{2})(\alpha) + (1 - x_c + \frac{G_i}{2})(\beta) + (G_i)F_i. \quad (4.42)$$

En la cuál, si despejamos  $G_i$ , obtendremos los siguientes valores, puestos ya en (%), que vienen expuestos en esta Tabla 4.15.

$G_i \equiv h_p^\circ$
- 0.003*
0.013
0.014
0.016
0.018

Una posible explicación de la poca entidad de estos bajísimos porcentajes es que, *en esta dirección privilegiada ( $n^\circ$ ), existe muy poca componente cristalina*, y por tanto, poca zona paracristalina puede "ayudar" en esta dirección.

\* Este signo menos que aparece en esta solución puede ser debido al cambio de signo de la birrefringencia que, normalmente, aparece en esta muestra.

**TABLA 4.15** Valores del porcentaje de paracristalinidad en la dirección ordinaria.

Si ahora representamos gráficamente los valores de  $G_i$  en función del grado de cristalinidad y calculamos la *recta de regresión -  $g_i$  -* con valores representativos  $m_i = 0.0018$ ,  $c_i = -0.0410$  y un *coeficiente de correlación*  $r_i = 0.9899$ , que podemos observar en la Fig. 4.12.

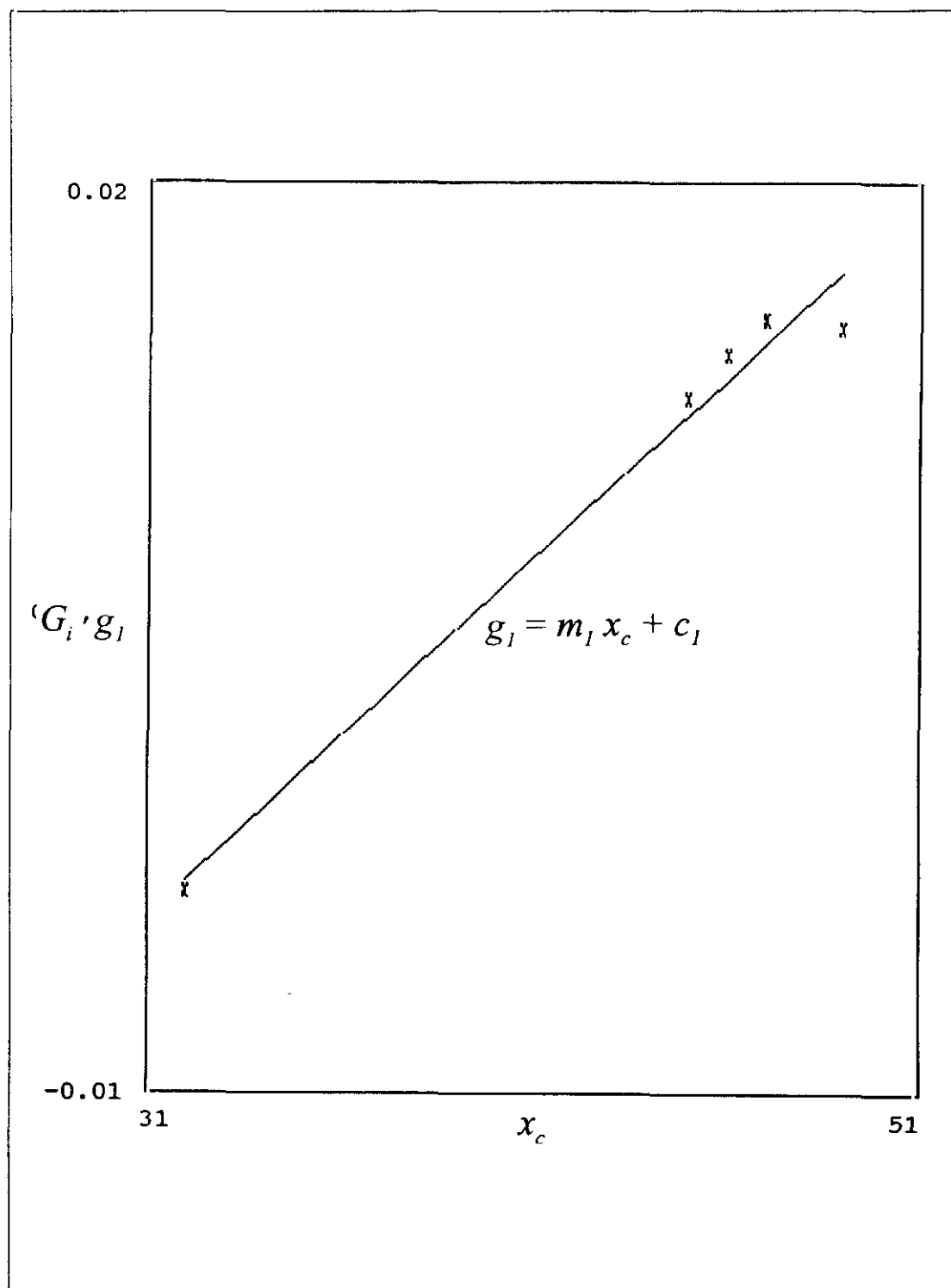
## 2) Extraordinario.

Vamos a actuar de una forma muy parecida a cómo lo hemos hecho en el caso anterior. Tomemos los valores obtenidos para la zona amorfa y cristalina que nos vienen dados en la Tabla 4.4:  $n_a^e = 1.519707$  y  $n_c^e = 1.520660$ , así como  $g_c^e = 2.00042$ , que aparece en la Tabla 4.2. Con el grado de cristalinidad al 50 % podemos calcular el efecto que ambas fases producen, sin más que aplicar nuestra ecuación de Clausiu-Mosotti generalizada

$$G_i = (1 - 0.5) \frac{(n_a^e)^2 - 1}{(n_a^e)^2 + 2} + 0.5 \frac{(n_c^e)^2 - 1}{(n_c^e)^2 + (g_c^e)^2}, \quad (4.43)$$

Una vez resuelta la ecuación anterior, los valores obtenidos los podemos aplicar como los causados por el índice intermedio, dado por la *Ecuación de Bruggeman* en esa zona tan particular con un  $X_c = 50\%$ , visto anteriormente  $(n_i^e)_B = 1.52018$ , que, una vez aplicado a nuestra ecuación de Cl-Mo., podemos despejar los valores de  $g_i^e$  así como los de  $\gamma_i^e$

$$\frac{(n_i^e)^2 - 1}{(n_i^e)^2 + g_i^e} = G_i, \quad (4.44)$$



**FIG.4.12** Valores del porcentaje de paracristalinidad "sobre" la dirección de la línea neutra ordinaria :  $G_i$ , así como su recta de regresión  $g_i$ .

Estos valores obtenidos, junto con el grado de cristalinidad, que vienen explicitados en la Tabla 4.16

$X_c$ (%)	$g_i^e$	$\gamma_i^e$
32	2.0002	0.3333
45	2.0002	0.3333
46	2.0002	0.3333
47	2.0002	0.3333
49	2.0002	0.3333

**TABLA 4.16** Valores de los parámetros estructurales  $g_i^e$  y  $\gamma_i^e$  para el índice de refracción extraordinario de Bruggeman .

La consecuencia es inmediata y ocurre lo mismo que en el caso anterior, como podemos observar *todos los valores son constantes*, es decir, *no dependen del grado de cristalinidad*, ya que se trata de una zona intermedia presente en todas las muestras, se supone que con las mismas características.

Si ahora tomamos los valores de  $n_{exp}^e$  y  $g^e$ , dados en la Tabla 4.6, podemos pasar a calcular el efecto total que produce dicho índice, según la expresión de Clausius-Mosotti generalizada, que designaremos por  $Y_i$

$$Y_i = \frac{(n_{exp}^e)^2 - 1}{(n_{exp}^e)^2 + g^e}, \quad (4.45)$$

Una vez que tenemos todos estos datos, vamos a tratar de calcular el % de porción paracrística que afecta, parcialmente, a ésta dirección privilegiada (que, en realidad afecta a toda la muestra, pero "contemplada" bajo esta dirección), que designaremos por  $K_p$ , según la expresión

$$Y_i = \left(x_c - \frac{K_i}{2}\right) \left[ \frac{(n_c^e)^2 - 1}{(n_c^e)^2 + g_c^e} \right] + \left(1 - x_c + \frac{K_i}{2}\right) \left[ \frac{(n_a^e)^2 - 1}{(n_a^e)^2 + 2} \right] - K_i G_i. \quad (4.46)$$

Si designamos por  $\varepsilon$  al valor del primer corchete de la ecuación anterior, aplicándole sus valores conocidos previamente, nos resulta  $\varepsilon = 0.30430$ , y por  $\delta$  el valor del segundo corchete de la misma ecuación, igualmente, resulta  $\delta = 0.30387$ , por lo que la podemos escribir

$$Y_i = \left(x_c - \frac{K_i}{2}\right)(\varepsilon) + \left(1 - x_c + \frac{K_i}{2}\right)(\delta) - (K_i)G_i. \quad (4.47)$$

En la cual, si despejamos  $K_i$ , obtendremos los siguientes valores, puestos ya en %, que se

exponen en esta Tabla 4.17

$K_i \equiv h_p^e$
0.49
3.22
3.49
<u>3.77</u>
4.36

Una posible explicación de estos porcentajes mayores es que en *esta dirección privilegiada de la muestra ( $n^e$ )*, existe mucha mayor zona cristalina, por tanto, mucha zona paracristalina que puede "disminuir" su efecto en esta dirección.

**TABLA 4.17** Valores del porcentaje de paracristalinidad "sobre" la dirección extraordinaria.

Si ahora representamos gráficamente los valores de  $K_i$  en función del grado de cristalinidad y se determina su *recta de regresión -  $g_2$* - resulta una función lineal cuyos valores representativos son  $m_2 = 0.2215$ ,  $c_2 = -6.6371$  y con un *coeficiente de correlación*  $r_2 = 0.99788$ , como podemos observar en la Fig. 4.13.

### 3) Caso general.

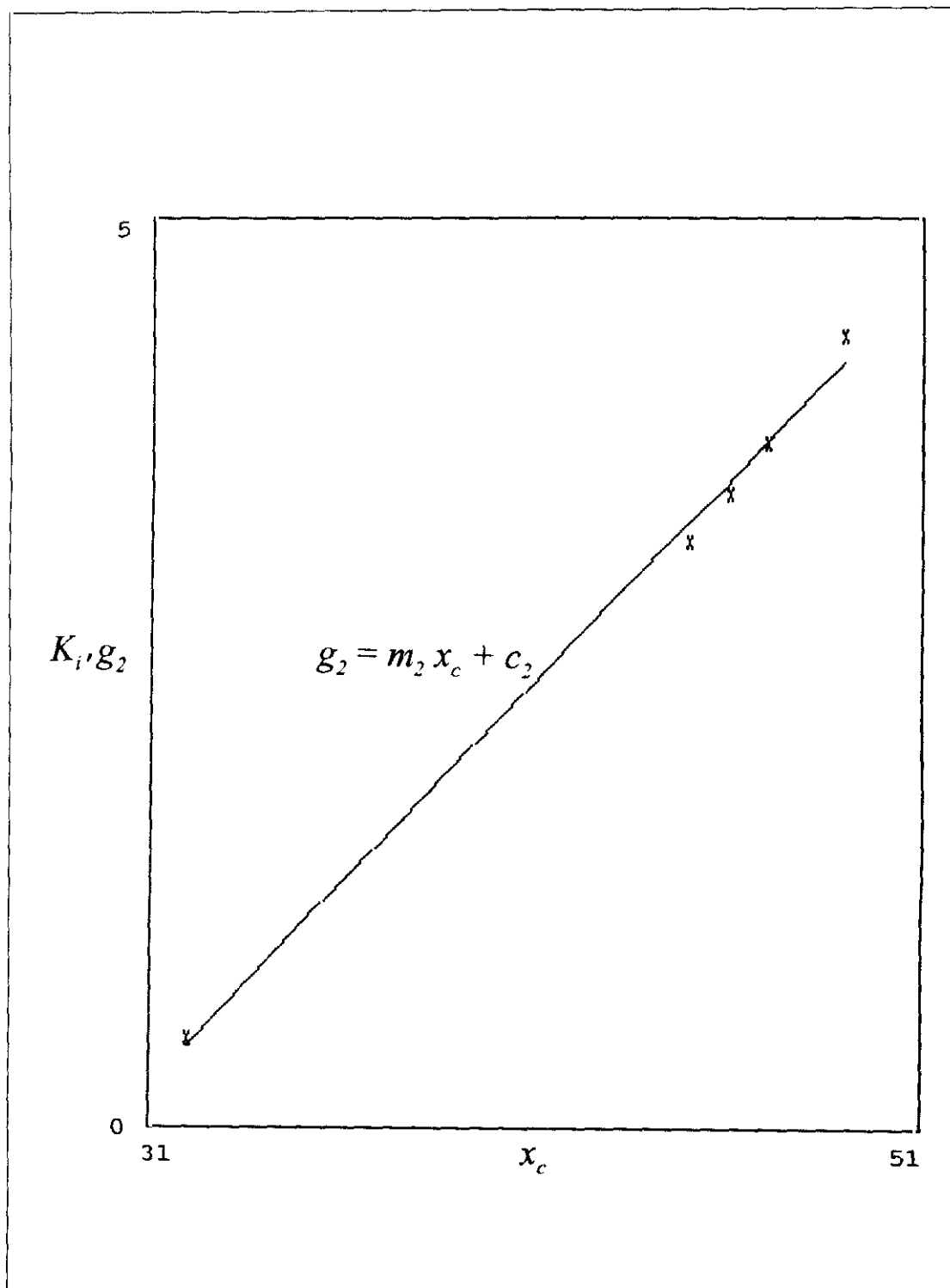
A pesar de la extraordinaria importancia de los dos casos antes estudiados, en realidad cada muestra es *una*, y hemos de disponer en todos los casos, de unos *valores medios*, que sean *representativos*, en cada muestra, de su grado de paracristalinidad.

Entonces, siguiendo el orden establecido, vamos en primer lugar a calcular un "*efecto medio local*", formados por las partes cristalina y amorfa  $H_i$ :  $\bar{H}_i = \sqrt{F_i G_i}$ , que, una vez calculado su valor, ya podemos averiguar cuál será el valor "medio" de  $(N_i)_B$  lo que haremos análogamente, empleando el coeficiente de acoplamiento igual a la unidad, pues, en realidad se trata de una auténtica interacción, de carácter íntimo en el interior del material.

Por tanto  $(\bar{N}_i)_B = \sqrt{(n_i^o)_B (n_i^e)_B}$ , que nos proporciona un valor de  $(N_i)_B = 1.51163$ . De idéntica manera, podíamos aplicar  $H_i$  a la expresión de Clausius-Mosotti y despejar  $g_i$ , y luego obtener  $\gamma_i$ , pero hemos comprobado que sale aproximadamente igual hacerlo mediante el método de los coeficientes de acoplamiento (iguales a uno):  $\bar{g}_i = \sqrt{g_i^o g_i^e}$ , mediante los valores dados en las Tablas 4.15 y 4.16; haciendo lo mismo para el valor de  $\gamma_i$ , en la que ya no especificamos la expresión por ser idéntica a las anteriores, con lo cual vamos a obtener otros valores *constantes*, como en los dos casos que nos preceden, que vienen dados en la Tabla 4.18.

Como ya conocemos los valores de  $(N_i)_B$ , así como los de  $g_i$ , podemos aplicarlos a la ecuación de Clausius-Mosotti generalizada, que representamos por  $\pi_i$ , que igual que en casos anteriores, representa el efecto "medio" de los índices intermedios, según

$$\frac{(\bar{N}_i)_B^2 - 1}{(\bar{N}_i)_B^2 + \bar{g}_i} = \bar{\pi}_i, \quad (4.48)$$



**FIG.4.13** Valores del porcentaje de paracristalinidad "sobre" la dirección de la línea neutra extraordinaria :  $K_i$ , así como su recta de regresión  $g_2$ .

$X_c(\%)$	$g_i$	$\gamma_i$
32	2.0001	0.33332
45	2.0001	0.33332
46	2.0001	0.33332
47	2.0001	0.33332
49	2.0001	0.33332

**TABLA 4.18** Valores estructurales medios de  $g_i$  y  $\gamma_i$  correspondientes a considerar las muestras como una unidad.

Ahora siguiendo el orden anterior, ya estamos en condiciones de pasar a calcular *el efecto "medio" total*, como un coeficiente mutuo, con coeficiente de acoplamiento unidad, entre el efecto del índice ordinario  $Z_i$  y del índice extraordinario  $Y_i$ , que designaremos por  $W_i$ , según  $W_i = \sqrt{Z_i Y_i}$ . Pero aún antes de pasar al cálculo final, hemos de conocer, por el mismo procedimiento, los valores de  $\overline{N}_c = \sqrt{n_c^o n_c^e}$ , que nos dan un valor de  $N_c = 1.51180$ , análogamente obtenemos  $\overline{N}_a = \sqrt{n_a^o n_a^e}$ , que vale  $N_a = 1.51146$ . También hemos de operar de igual forma para calcular  $\overline{g}_c = \sqrt{g_c^o g_c^e}$ , que nos produce un valor de  $g_c = 2.0002$ . Una vez que tenemos todos estos datos ya podemos pasar a calcular *el % total de porción paracristalina que afecta, de forma media, a cada muestra* y que designaremos por  $P_i$  y vendrá dado por la ecuación (que tomaremos de igual forma que en el último caso, ya que el efecto final en él, es mucho mayor que en el primero)

$$W_i = \left(x_c - \frac{P_i}{2}\right) \left[ \frac{(\overline{N}_c)^2 - 1}{(\overline{N}_c)^2 + \overline{g}_c} \right] + \left(1 - x_c + \frac{P_i}{2}\right) \left[ \frac{(\overline{N}_a)^2 - 1}{(\overline{N}_a)^2 + 2} \right] - P_i \overline{\pi}_i. \quad (4.49)$$

Si ahora designamos por  $\chi$  el valor del primer corchete de la ecuación anterior, aplicándoles los valores que hemos encontrado previamente, nos resulta  $\chi = 0.29996$ , y por  $\phi$  el valor del segundo corchete de la misma ecuación, operando igualmente, resulta  $\phi = 0.29980$ , por lo que podemos escribir

$$W_i = \left(x_c - \frac{P_i}{2}\right)(\chi) + \left(1 - x_c + \frac{P_i}{2}\right)(\phi) - P_i \overline{\pi}_i \quad (4.50)$$

En la cuál, si la resolvemos, despejando  $P_i$ , obtendremos los siguientes valores finales *del parámetro de porcentaje medio de la red de paracrístales  $h_p$ , ajustado ya en %, que vienen expuestos en la siguiente Tabla 4.19.*

$P_i \equiv h_p$
0.26
1.63
1.77
1.91
2.21

**TABLA 4.19** Valores definitivos o integrados del parámetro o porcentaje medio de la red paracristalina (grado de paracristalinidad), correspondiente a las cinco muestras de polietileno.

Para poder comprobar si estos resultados son conformes con los dos casos anteriores, vamos a calcular la media aritmética de los resultados del caso ordinario  $X_i$  y del extraordinario  $K_i$ , siendo  $R_i = (X_i + K_i) / 2$ , expuestos en la Tabla 4.20. Otra posible confirmación es sustituir en la última ecuación (4.50)  $\bar{\pi}_i$ , que era el efecto del índice de refracción medio de la zona paracristalina (4.48), por el efecto medio "local" producidos desde las zonas cristalinas y amorfas  $\bar{H}_i$ , con lo que nos resultará otros valores semejantes  $Q_i$ , que están contenidos en la misma Tabla 4.20

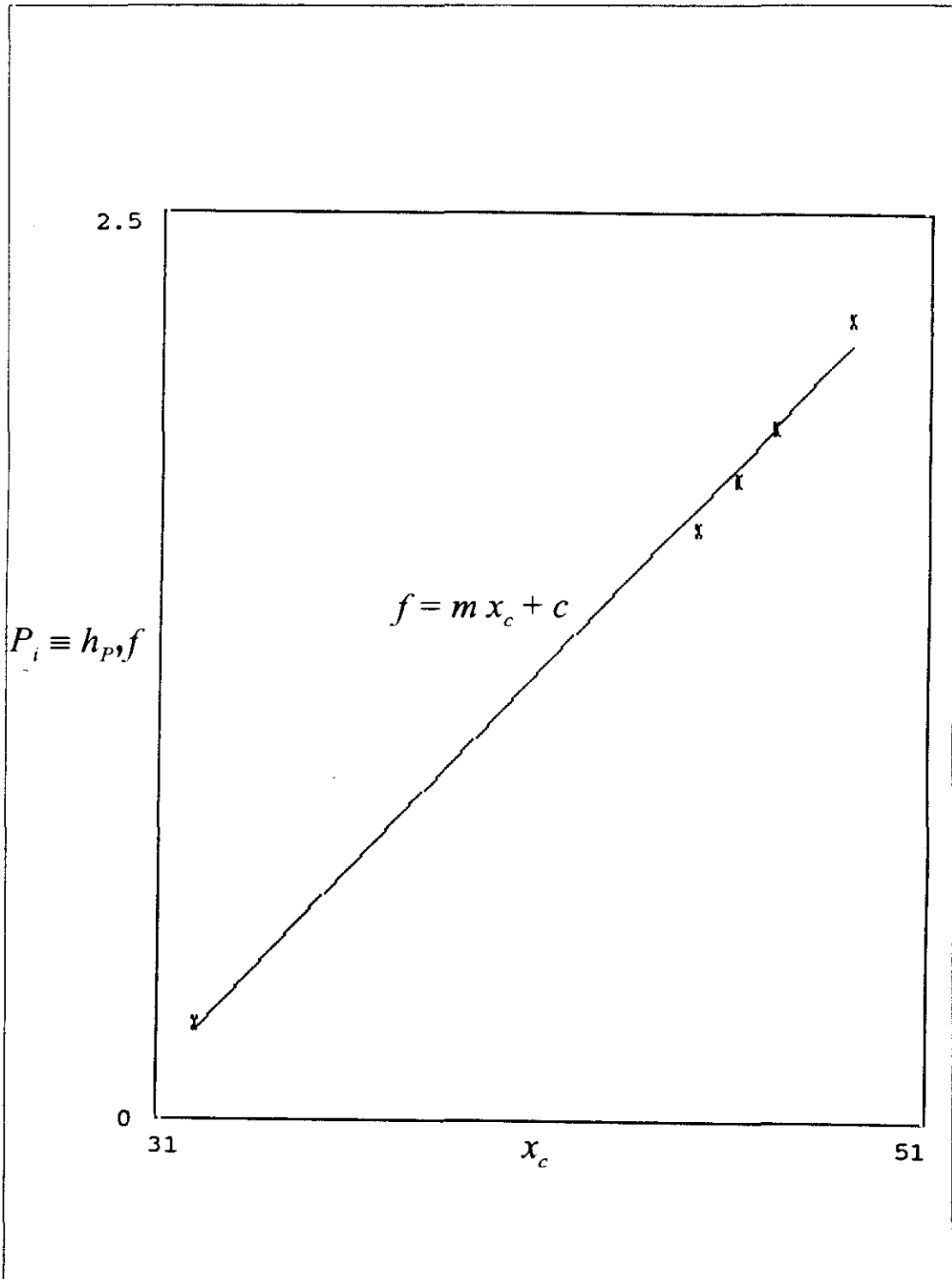
$X_c$ (%)	$R_i$ (%)	$Q_i$ (%)
32	0.24	0.26
45	1.62	1.63
46	1.75	1.77
47	1.90	1.91
49	2.19	2.21

**TABLA 4.20** Valores finales de comprobación como media de los obtenidos en el caso ordinario y extraordinario o la sustitución del  $\bar{\pi}_i$  por el efecto "local"  $\bar{H}_i$ .

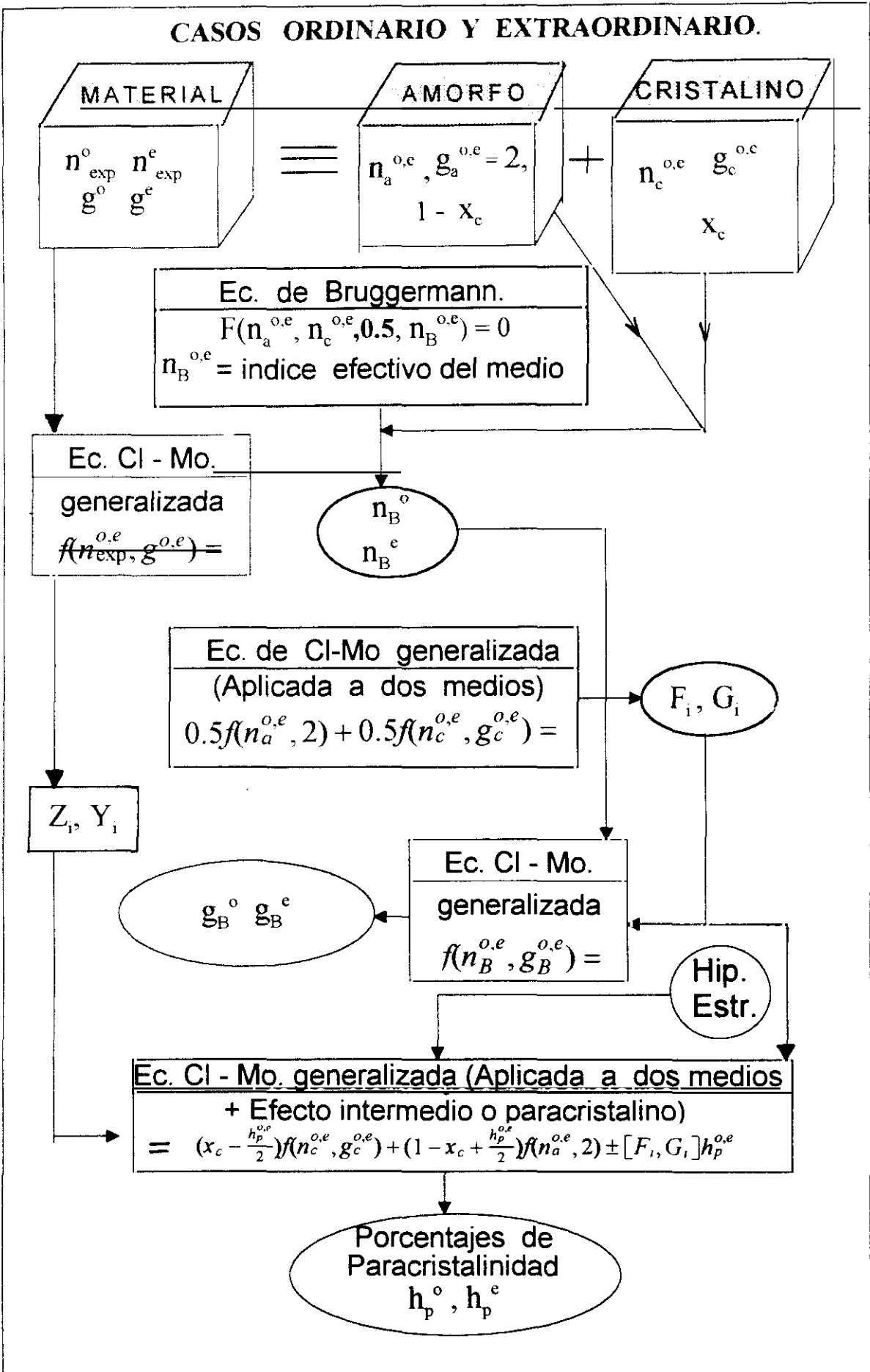
que como podemos observar salen, prácticamente, los mismos valores que  $h_p$ .

Si ahora representamos gráficamente los valores de  $h_p$ , en función del grado de cristalinidad, y calculamos su *recta de regresión -f-*, resulta con valores representativos dados por  $m = 0.1115$ ,  $c = -3.3286$  y un *coeficiente de correlación*  $r = 0.9977$ , como podemos observar en la Fig. 4.14. Si hacemos lo mismo con  $R_i$ , en vez de con  $P_i \equiv h_p$ , obtenemos la misma gráfica (no se distinguen diferencias a simple vista), con valores representativos similares, pero con un *coeficiente de correlación*  $r' = 0.9980$ . Mientras que para los de  $Q_i$  resulta que todos los valores de la recta se hallan intermedios entre los dos grupos anteriores.

Para intentar mejorar la comprensión de la línea de cálculo seguida en los tres casos anteriores se puede observar el diagrama de bloques que aparece en la Fig. 4.15.



**FIG. 4.14** Valores del porcentaje medio o integrado de paracrystalinidad :  $P_i \equiv h_p$ , así como su recta de regresión  $f$ .



**FIG. 4.15** Diagrama de bloques que explica la línea de cálculo seguida para determinar los porcentajes de paracrystalinidad.



**5**

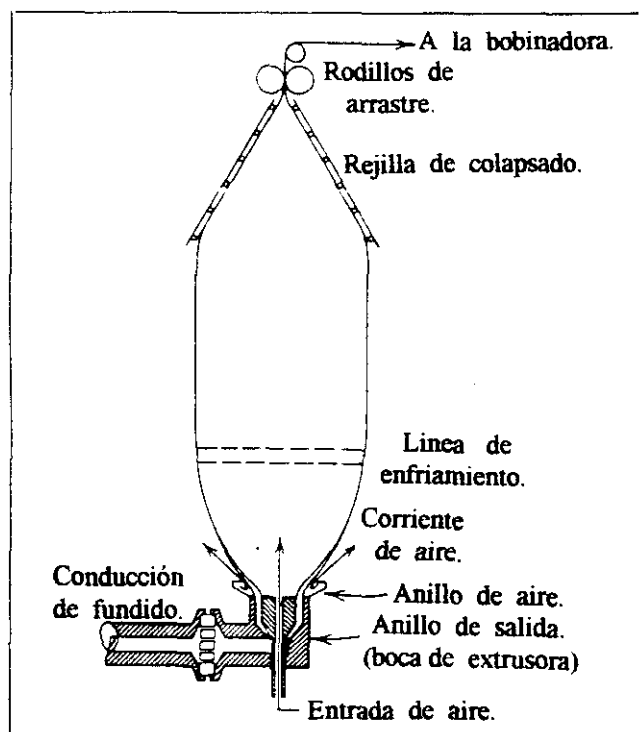
**Características  
microestructurales  
en relación con la  
respuesta óptica.  
Un posible modelo  
óptico - microestructural.**



## 5.1 BIRREFRINGENCIA INDUCIDA POR VERTIDO.

### 5.1.1 Fundamento físico.

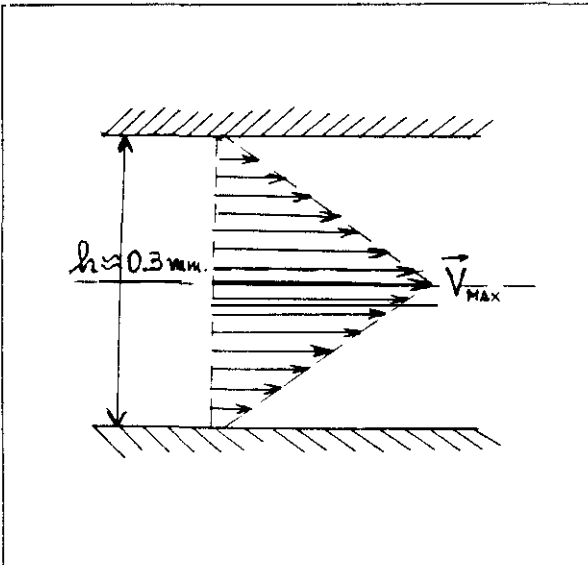
Se denomina *birrefringencia inducida por vertido* (d'écoulement) [5.1] aquella que es consecuencia del siguiente proceso: cuando un polímero con una estructura de diferentes tipos de cadenas, caracterizadas por varios pesos moleculares medios, se funde al alcanzar su temperatura de fusión (o "meltz"), se origina un líquido viscoso que, si se hace fluir a través de la boquilla de salida de una extrusora (en nuestro caso, está formada por el límite de dos cilindros concéntricos separados 0.3 mm.), aparecen dos tipos de fuerzas opuestas: de estiramiento y de cizalladura. Ambas tienden a hacer girar a la vez que a separar las cadenas inicialmente enrolladas. Mediante esta conjunción, se desenrollan y ordenan, en gran parte, paralelamente a lo largo de la generatriz de los cilindros. Simultáneamente, una inyección de un flujo de aire que contribuye al enfriamiento, y mantiene las paredes de una burbuja de extrusado estable. Este enfriamiento da lugar a una parcial cristalización, y el aplastamiento por un par de rodillos de arrastre que facilitan la regulación de la velocidad y determinan el espesor del film.



**FIG. 5.1** Diagrama de la salida de una extrusora como la utilizada en la fabricación de los films de polietileno.

El vertido a través de la boquilla de la extrusora (Fig. 5.1, parte inferior), por ser un fluido espeso, origina la aparición de un *doble* gradiente de velocidad (Fig. 5.2) debido a la elevada densidad, lo que generalmente se corresponde a una viscosidad también elevada que implica un fuerte gradiente de velocidades: la velocidad puede considerarse casi nula en las paredes y máxima en el centro. Esto veremos posteriormente que tiene una confirmación estructural pues justifica que las muestras analizadas presenten una doble capa cristalina en los extremos junto con otra amorfa en el centro.

El efecto físico equivalente, considerando solamente un lado (desde el centro a un extremo en la Fig. 5.2), es equivalente a que la mitad de la capa de fluido espeso y viscoso estuviese colocado entre dos planos para-



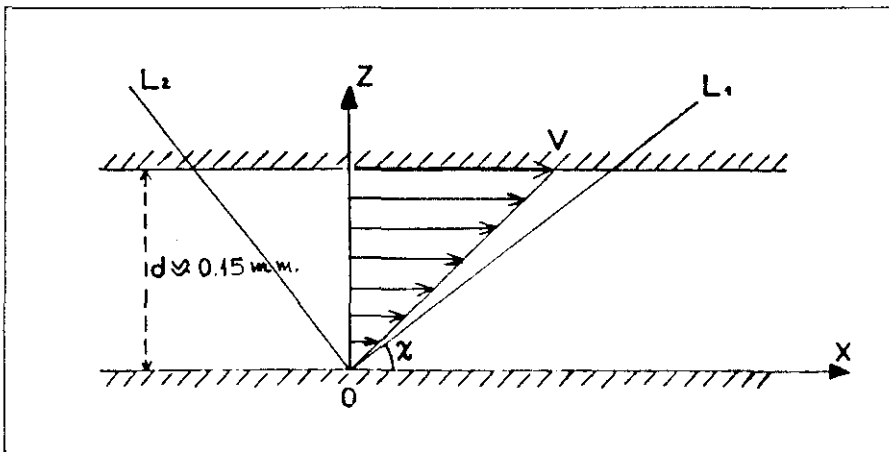
**FIG. 5.2** Diagrama de velocidades de una sección radial del vertido que fluye por la salida de una extrusora.

lelos e indefinidos, uno fijo y otro móvil, deslizándose a una velocidad constante  $v$  (plano tractor), según el conocido fenómeno de arrastre de la viscosidad o pérdida de carga (Fig. 5.3). En este diagrama ilustrativo del citado fenómeno, las componentes de la velocidad en el fluido vienen dadas por

$$v_x = Gz \quad (5.1)$$

$$v_z = 0. \quad (5.2)$$

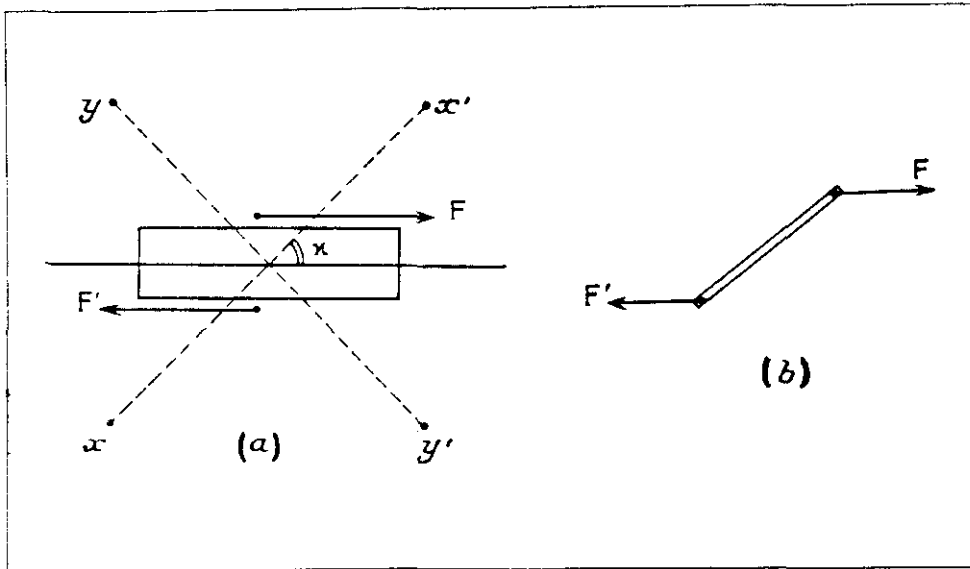
En este modelo, el eje  $OX$  es paralelo a las generatrices de los cilindros de salida de la extrusora. Por otro lado, aquí  $G$  representa el gradiente de velocidad del plano tractor (o velocidad máxima en el centro del espesor de la lámina saliente) dividido por su distancia al plano fijo:  $d$ , o sea  $V/d$ .



**FIG. 5.3** Diagrama explicativo del efecto físico asociado a la birrefringencia inducida por vertido.

Cuando esto ocurre, el líquido saliente (casi sólido), y aún no solidificado, se hace *birrefringente*: aparecen por reorientación molecular, dos *líneas neutras*  $L_1$  y  $L_2$ , situadas en el plano de deslizamiento y cuya dirección está caracterizada por el ángulo  $\chi$ . Si designásemos por  $n_1 \equiv n_e$  y  $n_2 \equiv n_o$  a los índices de refracción correspondientes a las direcciones  $L_1$  y  $L_2$ , la birrefringencia vendrá dada por  $\Delta n = n_1 - n_2 = n_e - n_o$ .

Veamos ahora una interpretación del significado del ángulo  $\chi$ : cuando en el seno de líquido viscoso existe un gradiente de velocidades  $\mathbf{G}$ , si consideramos una porción fina del fluido perpendicular a la dirección del gradiente { Fig. 5.4 (a)}, o un elemento semi-sólido que luego originará un micro agregado cristalino (cristalita), se ve afectado por un *par de fuerzas* de viscosidad tangenciales  $\mathbf{F}$  y  $\mathbf{F}'$  (fuerzas de Couette) que, en régimen de deslizamiento uniforme, permanecen equilibradas y determinan la repartición del gradiente de velocidad en el seno del fluido.



**FIG. 5.4** (a) Efecto de las fuerzas de Couette sobre un elemento semi-sólido. (b) Orientación correcta de estos elementos por efecto de dichas fuerzas

La expresión de esta fuerza es [5.2]

$$\mathbf{F} = \eta \mathbf{G} s, \quad (5.3)$$

donde  $\mathbf{G} = \frac{dv}{dz}$ , (5.3)' representa el vector gradiente de velocidades ( $\perp v$ ),  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad del fluido y  $s$  la superficie del plano tractor. Si la porción de líquido considerada es sólida (o casi sólida), estas fuerzas tangenciales producirán un efecto de cizalladura que, posteriormente, en el seno del sólido corresponde a un estado de tensión interna y de deformación cuyos ejes principales están normalmente situados a  $45^\circ$  de la dirección de cizalladura { Fig. 5.4 (a)}, de forma que la dirección  $XX'$  corresponde a un efecto de *tracción* y la dirección  $YY'$  a un efecto de *contracción*. Estos efectos de deformación son importantes en los fluidos viscosos (líquidos tipo "sirope"), que bajo la influencia de contracción exteriores sufren tensiones internas que no desaparecen más que al cabo de un "tiempo de relajación" más o menos largo. Incluso los líquidos ordinarios presentan tales efectos con tiempos de relajación extremadamente cortos, pero no nulos.

Bajo la influencia de estas fuerzas de viscosidad permanentes, un líquido espeso es susceptible de adquirir un estado de tensión interna continuo, que provoca una deformación *anisótropa* permanente, y este estado de anisotropía se manifiesta por la *birrefringencia inducida por vertido*, de manera que la amplitud de esta birrefringencia es proporcional al valor del gradiente de velocidad  $G$ .

En el caso como el que nos ocupa, de una disolución espesa macromolecular o fundido ("meltz"), se observa que las anisotropías ópticas son mucho más importantes y presentan un carácter más complicado. Como las partículas o cadenas disueltas, ya casi sólidas, son bastante *rigidas* y *alargadas*, el campo de velocidades produce una orientación parcial de las citadas partículas, que es contrarrestada por la agitación térmica. Fácilmente se llega a establecer un cierto equilibrio estático. Para velocidades pequeñas, el ángulo  $\chi$ , que representa la relación entre ellas, está cercano a  $45^\circ$ , como en el caso de los líquidos ordinarios y la birrefringencia es proporcional al gradiente de velocidad. Para velocidades más grandes, se observa una disminución en el ángulo  $\chi$  y la birrefringencia presenta un aspecto de saturación. La observación microscópica en el caso de gruesas partículas alargadas muestra que éstas tienen una tendencia a orientarse con su eje mayor paralelo a la dirección de vertido.

Una partícula alargada que no se halle paralela a esta dirección sufre, en efecto, bajo la influencia de estas fuerzas de viscosidad, un par o momento que tiende a orientarla paralelamente al campo de velocidad { Fig. 5. 4 (b)}.

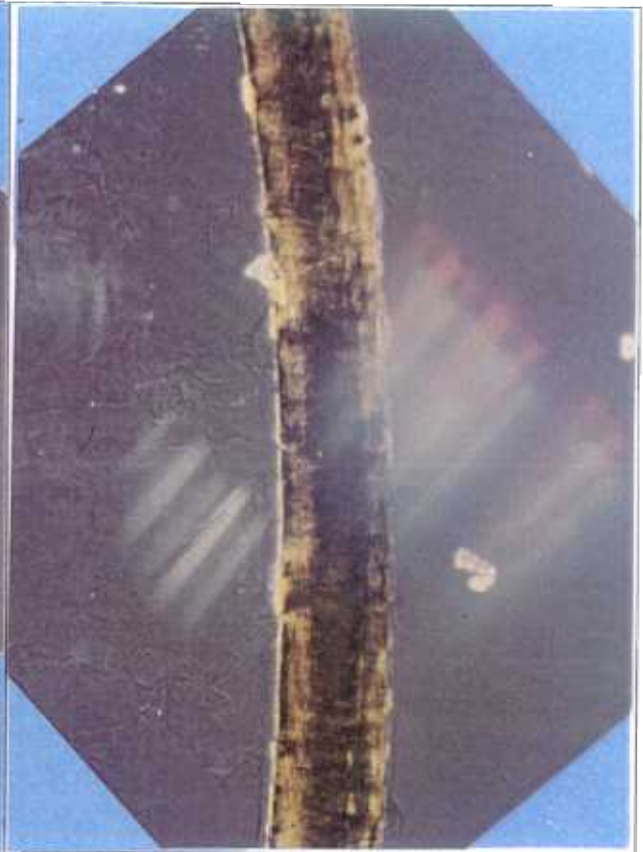
### 5.1.2 Consecuencias estructurales.

Como anteriormente mencionamos ( Fig. 5.2) aquí aparece una doble zona de gradiente de velocidad, que tenderá a crear *dos zonas cristalinas laterales*, ya que el movimiento de baja velocidad favorece la cristalización, mientras que en la zona central, de máxima velocidad, aparece la *fase amorfa*, como puede comprobarse fehacientemente en las dos fotografías siguientes tomadas en un "corte" de una muestra de polietileno (Nº 9), con  $1 \mu$  de espesor, efectuada con el microscopio de polarización, que ya describimos anteriormente, con los polarizadores *paralelos*, es decir, con máxima iluminación ( Fig. 5.5 ) y *cruzados* ( Fig. 5.6 ), en la que, claramente se observa una zona mas oscura en el centro, que ocupa más de la mitad del espesor, es decir, de  $37.5 \pm 0.5 \mu$ ; a ambos lados de ella, otras *dos capas mas finas* y *transparentes* de  $12.5 \pm 0.5 \mu$  y  $16.5 \pm 0.5 \mu$  respectivamente, cuya diferencia de espesor explicaremos posteriormente, formadas por lo que podemos designar como "macrofibras"[5.3] perpendiculares a la superficie, construidas con "macrocristales" o agregados cristalinos asociados por *zonas amorfo-anisótropas* o *mesocristalinas*, como también se las denomina modernamente, y que por la teoría enunciada, son *paralelos* a la superficie (como un conjunto de pastillas dentro de un tubo, puestas unas a continuación de otras), que han sido fotografiados por microscopía electrónica como posteriormente veremos, formando una *estructura de "sandwich"* con la zona

amorfa. También según [5.3], la capa mas superficial estaría formada por microcristales perpendiculares a la superficie, que se aprecian como una línea fina un poco más oscura que cubre el "corte" y que aproximadamente puede tener un espesor de  $0.25 \mu.$ , pero con el microscopio electrónico ha sido imposible de verificar, seguramente por el arrastre del filo de la cuchilla del microtomo al iniciarse el corte ( Fig. 5.7 ).

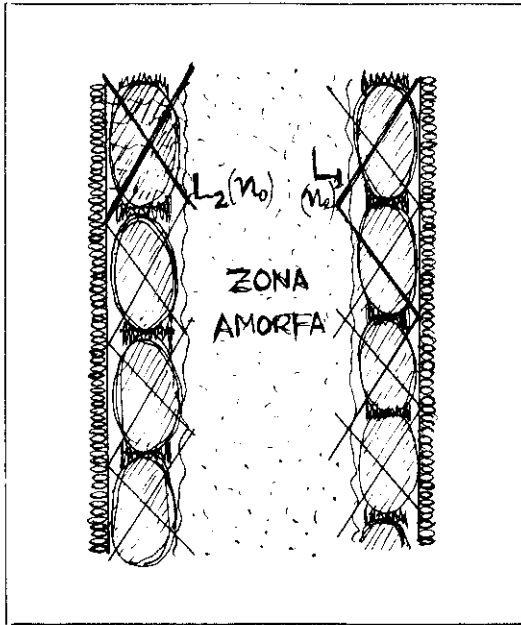


**FIG. 5.5** | Fotografía del corte de la muestra 9, observada por un micros. de polarización con los polarizadores *paralelos*.

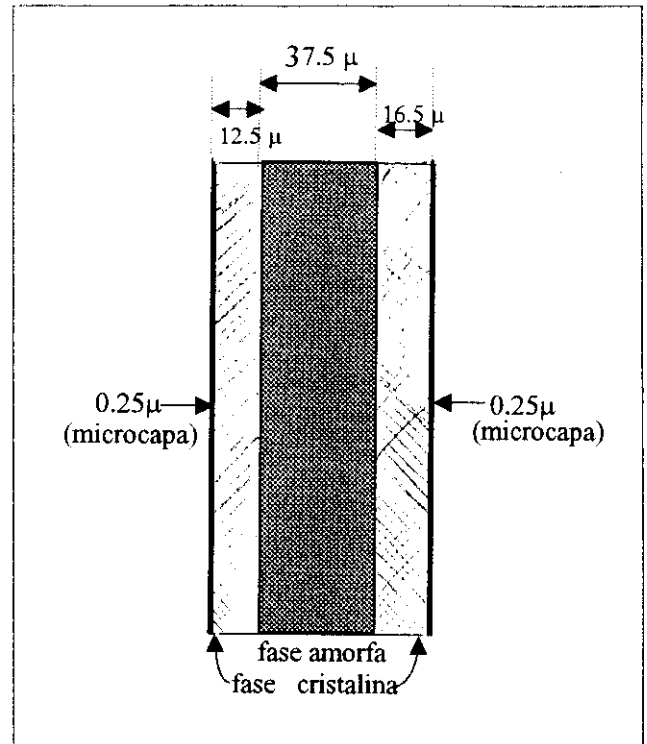


**FIG. 5.6** Fotografía del corte de la muestra 9, observada por un micros. de polarización con los polarizadores *cruzados*.

Si nos fijamos en la siguiente Fig. 5.8, en que, a "grosso modo" observamos la estructura interna del corte anteriormente mencionado, ya que, en la realidad no se trata de un cristal único, sino una serie de ellos agrupados de la forma ya explicada. Aunque aquí las líneas neutras de uno y otro lado pueden estar prácticamente alineadas, en la realidad, por la aleatoriedad de la situación de los cristales, podrían darse posibles desalineaciones en dichas líneas neutras, lo cual puede ser la causa fundamental de las anomalías en el oscurecimiento de las líneas neutras de algunas muestras, detectadas con el compensador de Babinet, como vimos en el cap. 3B. Esto es debido a que, a pesar de la simultaneidad de



**FIG. 5.7** Diagrama sobre la estructura de un "corte" de  $1 \mu$ . de espesor en una muestra de polietileno.



**FIG. 5.8** Esquema para las cotas en las distintas capas de la distribución espacial en los films de polietileno.

de fabricación, ambas superficies no están sometidas a las mismas condiciones de enfriamiento, pues mientras la cara interna soporta un continuo flujo de aire frío, la externa se enfría a la temperatura ambiente, es decir, más despacio. Por tanto, ambas caras están sometidas a condiciones similares, con distinta velocidad de enfriamiento. Por tanto, distinta velocidad de alineación y de crecimiento de su cristalización, de forma que la cara externa que se enfría más lentamente, será la de mayor espesor de cristalización.

En resumen, podemos decir que este primer epígrafe, que en un principio, parece no relacionarse mucho con el tema, sin embargo es fundamental para conocer la causa primera de la forma de colocación de los macrocristales dentro de las llamadas macrofibras, que es el principio, como más adelante veremos, del análisis que, partiendo de los macroelementos lleguemos a descubrir las microestructuras del polietileno de baja densidad.

## 5.2 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DEL POLIETILENO POR TECNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA.

### 5.2.1 Introducción a la microestructura.

Las propiedades de los polietilenos fabricados como producto base (granzas), difieren mucho según las distintas condiciones en que se produce la polimerización (en general, los obtenidos a altas presiones son de estructura ramificada y los obtenidos a bajas presiones son lineales y de mayor densidad). Posteriormente, la utilización de las variadas técnicas de procesado o conformado (extrusión y soplado, extrusión transversal o colada, calandrado, etc.) depende de la naturaleza de la granza de la que se parte y de las propiedades que se desean conseguir en el producto acabado. Es además importante destacar que se produce una interrelación entre todos los factores que comporta la maquinaria de transformación (rugosidad de los rodillos, ajuste exacto o no entre sus velocidades de giro), los tipos de materiales (tipos de polímero, distribución de tamaños moleculares, tipos de ramificaciones, etc) de la operación (historia térmica, velocidad de estirado, presión y otros) según los casos.

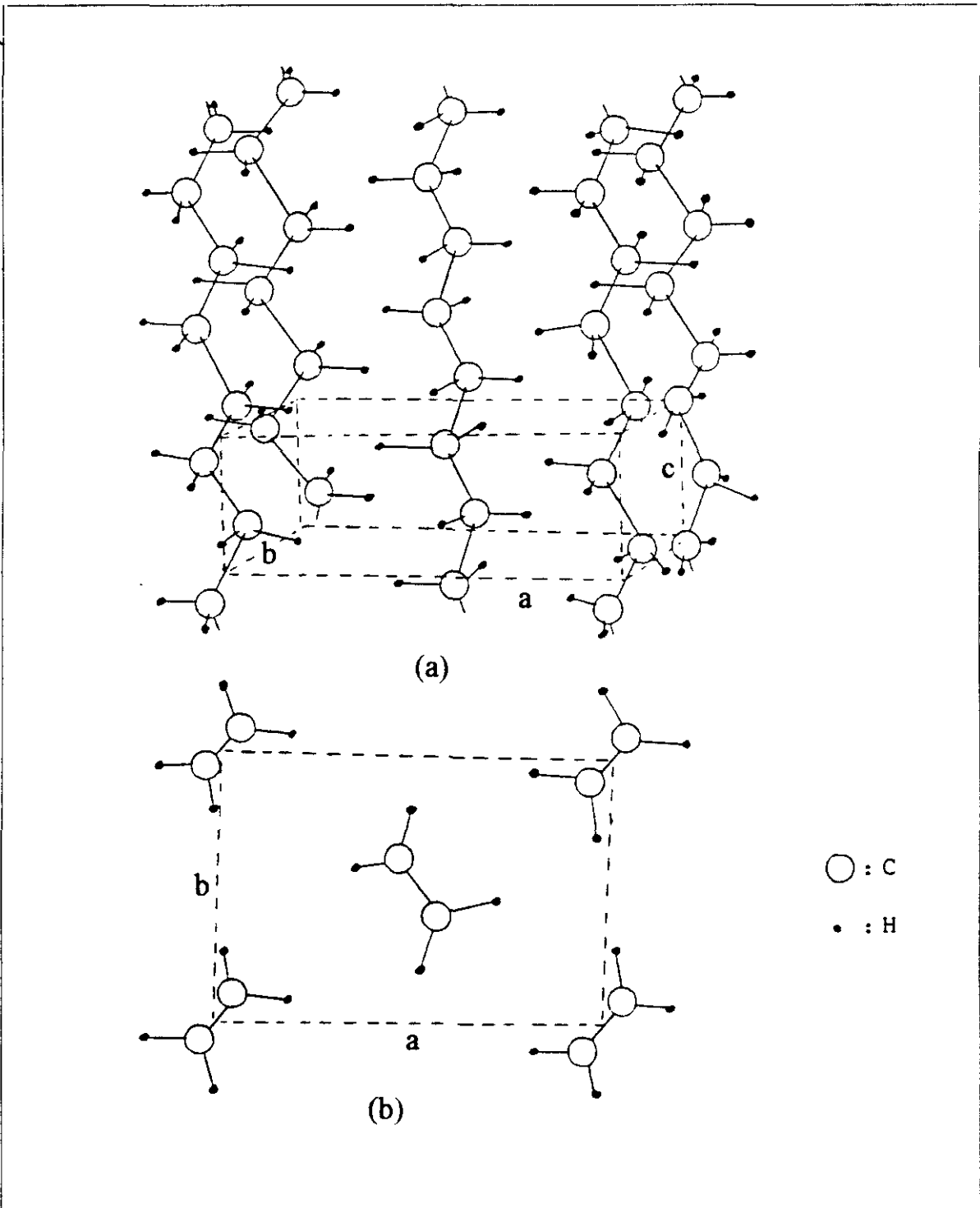
Todos estos procesos y todas sus posibles variaciones, es obvio que implican importantes modificaciones microestructurales, y, a veces, también macroestructurales (distinto aspecto, solidez o labilidad, etc.) que, como sabemos son las responsables últimas de sus propiedades mecánicas, termodinámicas, eléctricas y sobre todo ópticas.

En la mayoría de los diagramas de difracción de rayos X de muestras de polietileno se observan picos de difracción bien definidos, procedentes de las regiones cristalinas, junto con un fondo mucho más suave causado por las regiones no cristalinas u amorfas [5.4-5]. Mediante la aplicación de adecuadas técnicas cristalográficas [5.6] se ha llegado a la conclusión de que la celdilla unitaria es *ortorrómbica*, estando las moléculas extendidas en planos paralelos (Fig.5.9), extendiéndose ésta entre dos simétricos consecutivos.

Las cadenas están formadas por átomos de carbono unidos en zig-zag, con una distancia interatómica media de 1.5 Å y ángulos de 109° 30'. Entonces los parámetros de la celdilla unitaria son [5.7]:

$$a = 7.42 \text{ Å} \quad b = 4.95 \text{ Å} \quad c = 2.54 \text{ Å}.$$

con cuatro grupos  $\text{CH}_2$  en su interior. Estos parámetros no son fijos, ya que estudios posteriores [5.8] nos dan unos márgenes  $7.43 \text{ Å} < a < 7.58 \text{ Å}$  y  $4.94 \text{ Å} < b < 4.99 \text{ Å}$  permaneciendo  $c$  prácticamente constante. A partir de los datos anteriores puede calcularse la densidad de los elementos cristalinos puros, como ya hicimos anteriormente, cuando estudiamos el problema de la cristalinidad a partir de medidas de densidad.



**FIG. 5.9** . (a) Vista lateral de la disposición de las moléculas de polietileno con la celdilla unitaria. (b) Perspectiva superior de la misma orientación cristalográfica.

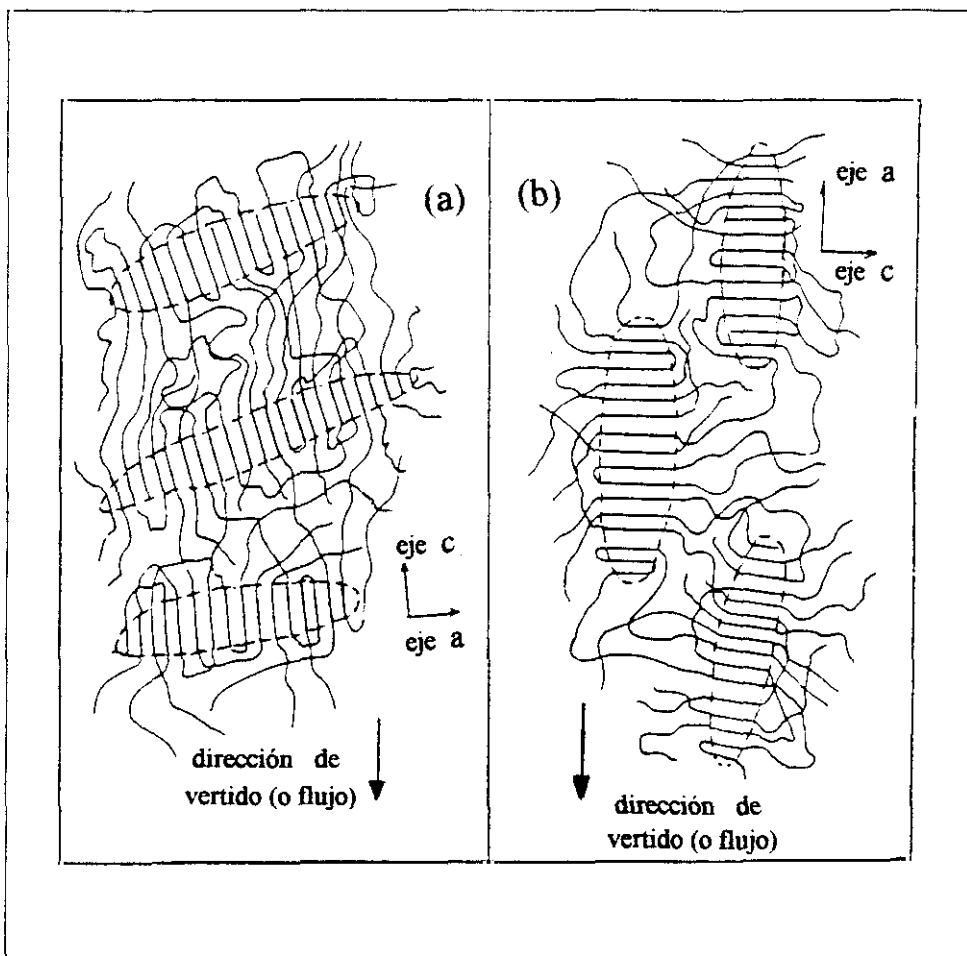
## 5.2.2 Orientación definitiva de los macrocristales en los films de polietileno.

Los films de polietileno preparados por extrusión y posteriormente enfriados en aire presentan como señala Sweeting [5.9], orientaciones preferentes de las regiones cristalinicas que, en un principio, son inesperadas. Su comportamiento lógico sería que al salir del fundido, las cadenas poliméricas se orientaran en la dirección del vertido (o d'écoulement) y que, en la cristalización estas regiones mantuvieran la misma orientación, es decir, con el eje cristalográfico *C* paralelo a dicha dirección, ya que este eje es paralelo a las cadenas del polímero ( Fig. 5.9 , en ésta puede observarse la citada relación). Sin embargo, no se da esta situación, ya que, por investigaciones con difracción de rayos X y de birrefringencia en el espectro infrarrojo, demostraron que los films de polietileno extruidos presentan una orientación de eje *a* paralelo a la dirección de flujo preferentemente, situación que puede cambiarse si se somete a estiramiento el film [5.10 - 11]. Dicha orientación puede explicarse por el mecanismo que se expone a continuación, basado en la dirección elegida para el crecimiento del macrocristal [5.10].

Ya vimos en el apartado anterior que las fuerzas de Couette producen un cierto alineamiento entre segmentos de cadena. Así, mientras el polímero fundido se enfría, los macrocristales, probablemente, no crecen en la dirección de vertido o de extrusión, estando esta dirección de crecimiento inhibida a causa de la pequeña probabilidad de que las moléculas estén extendidas sobre largas longitudes de cadena, en una proximidad y disposición favorables para que ocurra la cristalización. No obstante, sí que es probable un ordenamiento propicio a la cristalización entre pequeñas longitudes de cadenas adyacentes. Los macrocristales, durante el enfriamiento del polímero fundido, tienden a crecer en sentido *perpendicular* a la dirección longitudinal de las cadenas poliméricas, en formas algo *alargadas con su eje mayor perpendicular a la dirección de flujo*, Fig. 5.10 (a). Como los macrocristales, se forman dentro de una matriz amorfa que fluye dinámicamente, tenderán a orientarse, en una dirección tal que ofrezca la mínima resistencia al avance del fluido. Por tanto, estos elementos cristalinos que, en un principio, tenían tendencia a crecer formando un ángulo recto con la dirección del flujo, *giran* ahora lentamente a la vez que avanzan, tendiendo así a alinear su dirección longitudinal con la del flujo circundante: Fig. 5.10 (b), quedando en una dirección *paralela a los bordes* de la muestra, según se observó en la anterior Fig. 5.8.

Si el enfriamiento ha sido muy rápido, casi todos los macrocristales quedan en la primera posición: Fig. 5.10 (a), si fuera muy lento, casi todas quedan en la última posición: Fig. 5.10 (b) y si fuera intermedio, algunas quedarían a 45° aproximadamente, otras en la posición (a) y el resto en la (b), pues la velocidad de enfriamiento no es la misma en todas las partes de la burbuja de soplado. Esto nos vendrá representado por una llamada *función de orientación* -  $f_z$  - del eje *C* respecto de un eje *Z* o dirección de referencia [5.12].

Así, si consideramos  $Z$  la dirección de vertido (o extrusión) y todos los macrocristales estuvieran en la posición (a) :  $f_z = 0$ , si estuvieran todos en la posición (b), perfecto alineamiento :  $f_z = 1$  (ambos casos bastante improbables) y para valores comprendidos entre ambos :  $0 < f_z < 1$ , para orientaciones con ángulos intermedios, junto con algunos macrocristales en las posiciones extremas.



**FIG. 5.10** (a) Representación esquemática del crecimiento de los macrocristales en dirección perpendicular a la dirección de vertido. (b) Situación final, después del giro, paralelos a la dirección del flujo.

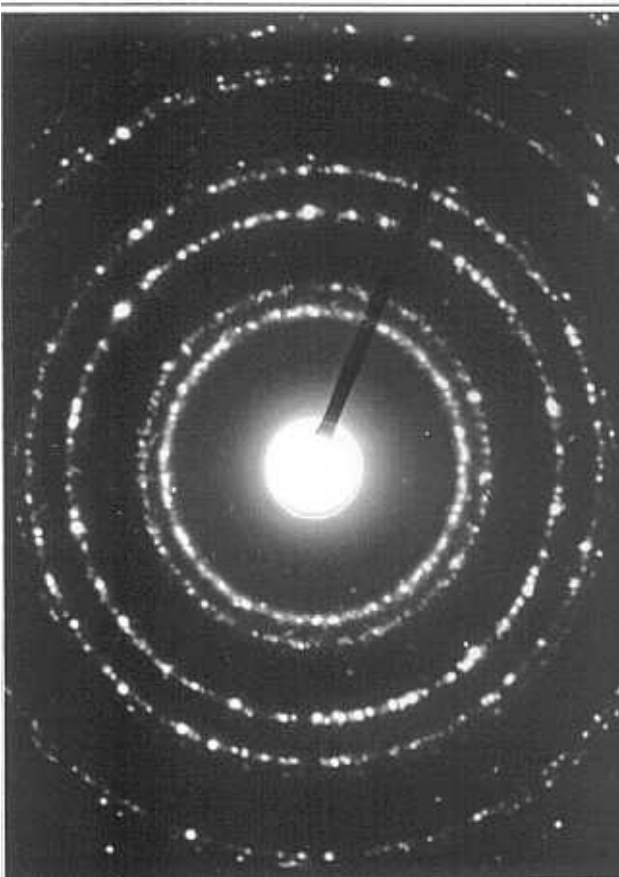
### 5.2.3 Técnica de preparación de muestras.

Nuestro comienzo parte de tomar la muestra N° 4 de las doce originales, con un grado de cristalinidad de 55%, no muy transparente a la luz visible, con sus líneas neutras, con respecto a su superficie (determinadas con el compensador de Babinet) a  $67^\circ$  y  $156^\circ$  respecto a la dirección de extrusión, considerada ésta como origen de ángulos. Después se tomaron otras dos direcciones que formaban ángulos de  $30^\circ$  de forma aditiva, dando unos cortes de forma rectangular, originando cuatro "tiritas" de material de 1mm. por 2mm.

en estas cuatro direcciones, identificadas de la forma : muestra N° 1 a 67°, muestra N° 2 a 97°, muestra N° 3 a 127° y muestra N° 4 a 156°. Posteriormente, se preparan unos moldes en forma de pequeño paralelepipedo con resina epoxi, esperando un tiempo de 24 h. para alcanzar su "curado" (solidificación o proceso de entrecruzamiento por polimerización), esta operación, en lenguaje de M.E., se denomina consecución de los "tacos".

Para poder "cortarlos", fué necesario tallar una especie de pirámides truncadas con base superior de 1x1 mms. Después se pasaron a cortar en un *ultramicrotomo Reigcher* modelo Ultracut E. de la firma Leica, con el cual se obtuvieron varios "cortes" de cada muestra con un espesor entre 800 y 1000 Å. que, inmediatamente se depositaron sobre unas rejillas muy limpias de latón de 3 mm. de  $\phi$  y 400 mallas por  $\text{mm}^2$ . Pasando a continuación a su observación mediante un *microscópio electrónico analítico de transmisión* (T.E.M) *JEOL* modelo 2000 - FX, de 200 Kv., equipado con dos *espectrómetros de energía dispersiva de rayos X* (E.D.S) computarizado, con una resolución máxima de 1.4 Å entre líneas y 2.8 Å entre puntos, también dotado de un portamuestras asociado a un goniómetro de  $\pm 45^\circ$  de giro.

## 5.2.4 Calibrado de la cámara del M.E.



**FIG. 5.11** Registro de difracción de rayos X, típico del Au policristalino.

Generalmente, para averiguar cuál es la *longitud media equivalente*,  $L$ , de la cámara de difracción con que está dotado el microscópio electrónico antes enunciado. Para ello, se toma una rejilla del tipo antes descrito, recubierta previamente de carbón, y, sobre ella se evapora una pequeña cantidad de oro (Au) purísimo, o bien cloruro de talio (Cl Ta) a alto vacío, obteniéndose una película de Au (o Cl Ta) policristalino, tratándose de dos compuestos de elevada estabilidad frente al haz de electrones. Se introduce en el interior de la cámara, haciendo incidir sobre ella el haz de electrones, en el modo *difracción*, obteniéndose sobre la pantalla un diagrama de anillos no continuos (Fig. 5.11), típico de los materiales policristalinos.

La ecuación básica, procedente del estudio cristalográfico del sistema cúbico, sistema en que cristaliza el Au, es

PATRON ORO 160693  
FX0025 200.0KV 80.0cm

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{a^2}{2\lambda^2 L^2} D^2, \quad (5.4)$$

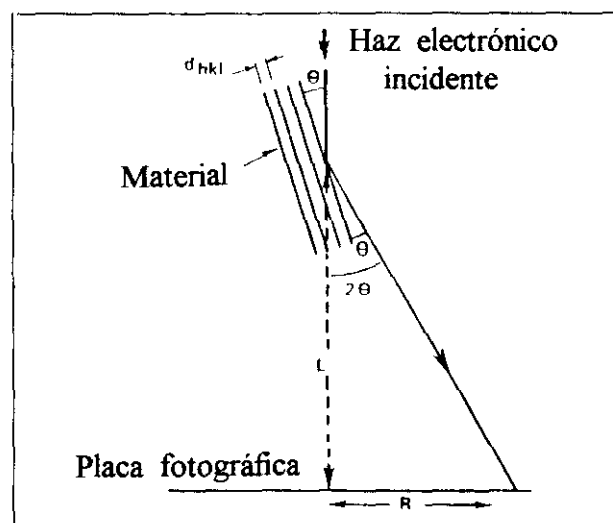
donde  $h, k, l$  son los *índices de Miller* del plano cristalográfico que se analiza,  $a$  es el parámetro fundamental de la red cúbica,  $D$  es el diámetro del anillo correspondiente en la Fig. 5.11,  $L$  la longitud de la cámara y  $\lambda$  la longitud de onda asociada a los electrones del haz que, a su vez, depende del voltaje de aceleración. La ecuación anterior (5.4) se puede escribir

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{H^2}{2K^2}, \quad (5.5)$$

donde  $K = \lambda L$  y  $H = aD$ .

De acuerdo con esta ecuación (5.5), conociendo el parámetro  $a$  ( $\text{Au}$ ) = 0.4070 nm. y midiendo los diferentes diámetros de los anillos sucesivos que aparecen en la anterior Fig. 5.11, así como sus índices de Miller, se deduce para cada uno, cuál es su valor de  $\lambda L$ . Sumando todos y calculando su valor medio, se obtiene el valor de  $\lambda L$  de la cámara en las condiciones de trabajo que empleamos. Aquí, resulta  $L = 80.0 \text{ cm}$ .

Por el momento vamos a considerar el microscopio electrónico como una simple cámara de difracción de electrones, con un haz electrónico incidiendo sobre una muestra que, una vez difractado forma un diagrama circular sobre la placa fotográfica, a una distancia  $R$  del centro de dicho diagrama, como puede observarse en la Fig. 5.12. Si recordamos que  $L$  es la longitud de la cámara, que equivale a la distancia entre el material y la película fotográfica, por simple geometría se deduce :



**FIG. 5.12** Esquema representativo del efecto del microscopio electrónico usado como cámara de difracción electrónica.

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{R}{L}, \quad (5.6)$$

que, como podemos observar es idéntica a la que aparece la difracción de rayos X por ángulos altos. Ahora, por la ley fundamental de Bragg

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda, \quad (5.7)$$

y para los ángulos  $\theta$ , con los que, los electrones son difractados, siendo muy pequeños, solamente de  $1^\circ - 2^\circ$ , la aproximación

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2 \operatorname{sen} \theta, \quad (5.8)$$

puede considerarse con un error pequeño. Entonces, resulta

$$Rd = \lambda L. \quad (5.9)$$

Como aquí ya conocemos  $\lambda L$ , por el calibrado anterior, midiendo  $R$ , que es la distancia del máximo central a cada uno puntos del diagrama de difracción de electrones de un monocristal (como veremos posteriormente), podemos calcular  $d$  que caracteriza todo el conjunto de planos cristalográficos que han dado lugar a esa difracción y, por tanto, determinar la estructura cristalina del material que se trata.

### 5.2.5 Análisis y caracterización de los resultados obtenidos por microscopía electrónica.

Nuestro primitivo propósito era alcanzar, mediante esta sofisticada técnica, un conocimiento morfológico y microestructural lo más completo posible, así como, mediante difracciones electrónicas que nos indicaran cómo estaban distribuidas las estructuras cristalinas, junto con las medidas por rayos X, poder establecer un modelo óptico - estructural que permitiese justificar las propiedades ópticas aquí estudiadas.

Inicialmente, intentamos obtener imágenes coherentes de cortes obtenidos directamente, *sin ningún tipo de tratamiento*, pero no conseguimos nada, pues se obtenían cortes con desgarros, que se replegaban sobre sí mismos por acción de la energía del haz de electrones haciendo imposible determinar las posibles estructuras y menos aún efectuar una difracción de electrones para cuantificar la estructura cristalina. Después de muchos intentos, se consiguieron unos "cortes" adecuados que nos permitieron visualizar una especie de "macrofibras" [Fig. 5.13, Fotografías (1) y (2)], perpendiculares a la superficie, que se distinguen perfectamente por su tamaño de  $2 - 3 \mu$ . de espesor, que son las mismas que observamos con el microscopio de polarización, saliendo de la superficie por un efecto de "fibrilación" a causa de una cizalladura en el corte (Fig.3B.65B). En ellas también

se visualizan, a través de unas "roturas", otras estructuras interiores, que, nosotros identificamos como *macrocristales* cuyo eje mayor es paralelo a la superficie, unos a continuación de otros. Estos macrocristales a su vez, están formados por otros *mesocristales*, dispuestos perpendiculares a la superficie, como luego demostrarán, tanto la difracción electrónica como la producida por los rayos X, en las que se manifiesta el eje cristalográfico *c* perpendicular a la superficie de corte, que, como sabemos representa la dirección de las cadenas ( Fig. 5.9 ), que serán paralelas a la superficie principal o superficie del film. También nos encontramos con respuestas de difracciones electrónicas de las que parecía inducirse su no pertenencia al sistema ortorrómbico, sino mas bien al exagonal [Fig. 5.13, fotografía (3)], con algunas direcciones preferentes [Fig. 5.13, fotografía (4)], de tal forma que en ella aparece, quizá no de manera suficientemente manifiesta, la estructura exagonal.

En la Fig. 5.14, conteniendo la fotografía (5), corresponde a una difracción de electrones tomada de una zona completamente amorfa, ya que los halos son continuos y uniformes de intensidad. También están contenidas las fotografías (6) y (7) en las que aparecen unas "ondas de corte" longitudinales y paralelas a la dirección de la cuchilla del microtomo y que descubrimos a raíz de observar las ondas circulares causadas por las indentaciones en forma redonda, producidas por los impactos de la punta de la aguja, como vimos anteriormente, y que corroboran el caracter de cuasi - líquido que presenta el polietileno a la temperatura ambiente.

La fotografía (8), contenida también en esta Fig. 5.14, muestra estructuras más profundas, al observar con  $10^5$  aumentos, alguna de las imperfecciones o huecos irregulares, por haberse desprendido algo de material, y efectuada una difracción de electrones en algún punto de su interior [Fig. 5.15, fotografía (9)] nos aparece un exágono que muestra su caracter cristalino de simetría exagonal (posteriormente, comprobaremos, mediante "indexado" la verdad de esta afirmación).

A pesar de los relativos exitos de los resultados obtenidos, en la literatura [5.13- 14 - 15] se describe un método para poder conseguir una estabilidad en las estructuras cristalinas, *fijando* sus radicales metílicos. Este método consiste en un tratamiento o ataque de las muestras de polietileno mediante *ácido clorosulfónico* de elevada concentración (90 - 95° Baumé), lo cual hicimos con los cortes (dos de cada tipo) durante un tiempo de 16 h. aproximadamente. Transcurrido este periodo, los cortes de las muestras se mostraban bastante oscurecidas, lo cual nos indicaba, según los artículos anteriores, que el proceso estaba concluido.

En la Fig. 5.15, fotografía (10), obtenida después de este proceso, muestra un agregado de macrocristales, similares a los que forman las macrofibras, de un tamaño medio de 100 nm., posiblemente causados por el ataque de ácido clorosulfónico, que se introduce por los microorificios de las fronteras de grano, disolviendo su relleno amorfo, e independizándolos, favoreciendo así su visibilidad.

Si ahora ponemos atención en la fotografía (11) de la Fig. 5.15, vemos con mayor detalle que alguno de ellos, muestra algunas zonas de ataque que descubren estructuras

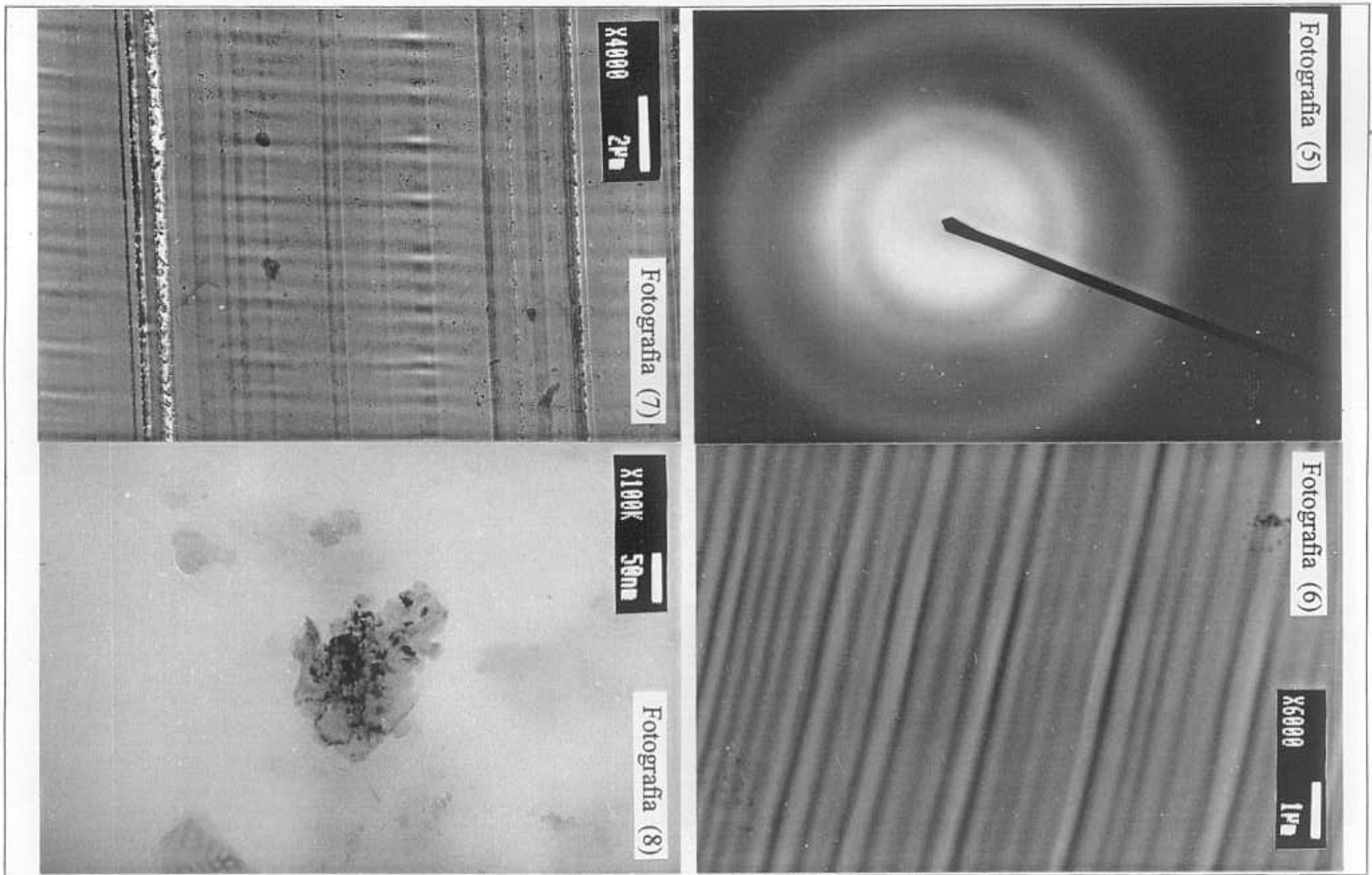


**FIG. 5.13** Fotografías (1) y (2): Aspecto de macrofibras con roturas que muestran los macrocristales interiores. Fotografía (3) Registro de difracción de electrones que muestra una mezcla de estructuras. Fotografía (4): Registro de difracción de electrones perteneciente al sistema exagonal.

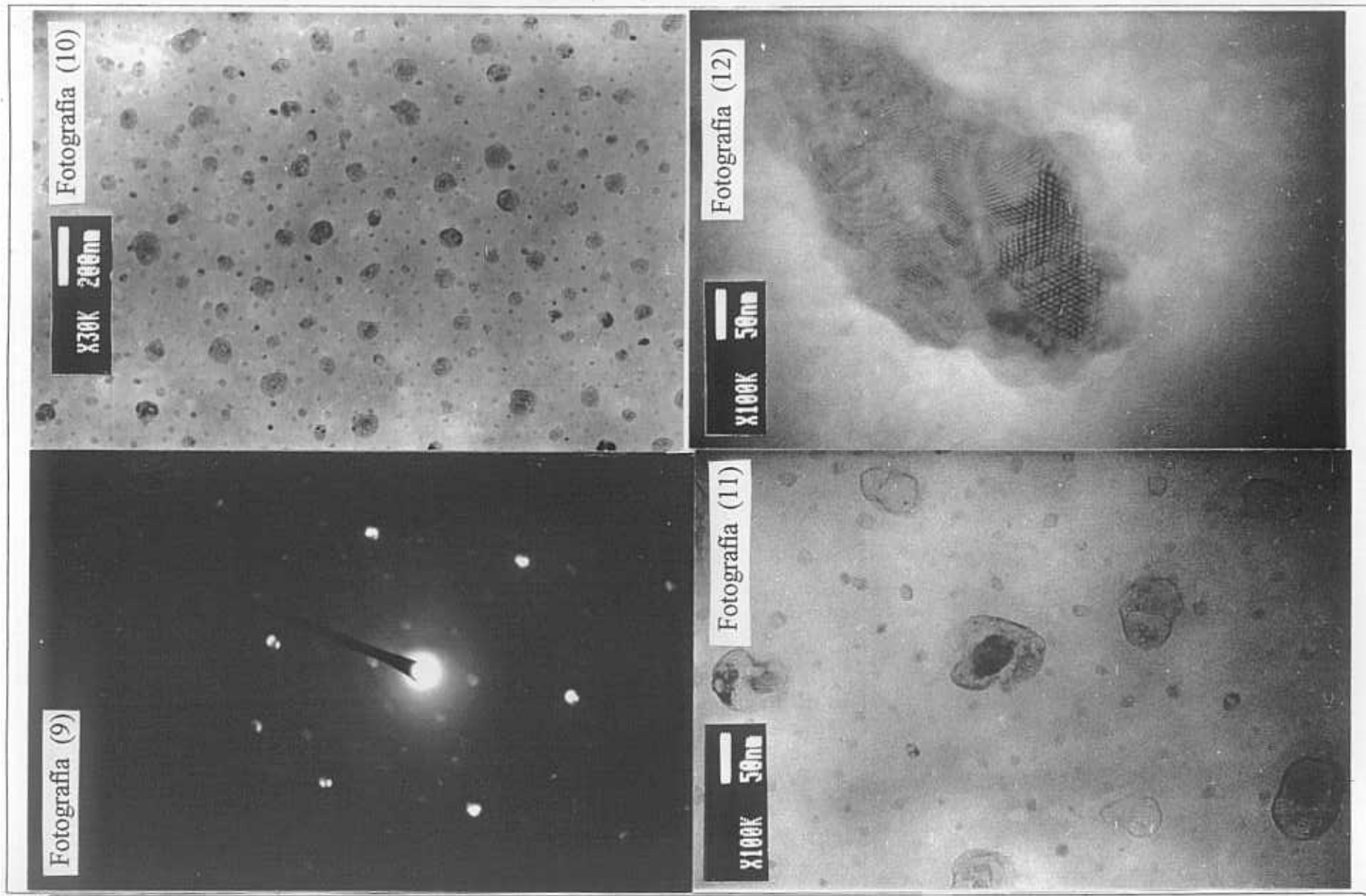
más internas que vamos a analizar en la siguiente fotografía (12) donde puede observarse la estructura cristalina de la celda unidad, pues aquí aparece lo que se conoce como *el efecto moiré* en microscopía, que, aunque posteriormente lo explicaremos más ampliamente, podemos anticipar que mediante este tipo de interferencia de carácter espacial, queda amplificada la imagen de estas estructuras, separadas linealmente una distancia media de  $50 \text{ \AA} = 5 \text{ nm}$ . Aún observadas con atención no pudimos definir si pertenecen al sistema ortorrómbico o hexagonal, que es como un sistema procedente del anterior pero ligeramente alterado por el efecto de la energía del haz de electrones o su onda electromagnética asociada [5.16]. Si ahora efectuamos una difracción de electrones según el procedimiento ya mencionado en el epígrafe anterior, fotografías (13) y (14) de la Fig. 5.16, ya resulta, sin ninguna duda, un diagrama correspondiente al *sistema hexagonal*. Por posterior indexado se averigua que esta proyección, posee un *eje de zona* (0,0,1), es decir, perteneciente al eje cristalográfico *c*.

La siguiente fotografía (15), perteneciente a la muestra N° 3, que parece ser la más afortunada de todas la colección obtenida. Inspeccionada cuidadosamente permite suponer, de su parte superior derecha, podría corresponder a un inicio de *estructura esferulítica*, semejante a la inferior izquierda. En el cuerpo central se aprecia un magnífico conjunto de *lamellas lineales y paralelas* y más abajo, en su parte derecha, nos aparecen una serie de hexágonos, aumentados por el ya conocido efecto de interferencia moiré, ya que los microcristales de forma laminar poseen un ligero desplazamiento de unos respecto de los otros, como se verá posteriormente en los diagramas de difracción con *puntos o elementos satélites*. En el caso que nos ocupa, con el modo de imagen de transmisión, cada uno de las ondas electrónicas procedentes de cada microcristal están ligeramente desfasadas y cuando este desfase coincide con  $2k\pi$  su imagen experimenta un considerable *aumento*, que puede fácilmente calcularse. El lado del hexágono podemos considerarlo de un tamaño medio de  $100 \text{ \AA}$ , y el de la celda hexagonal vale  $4.88 \text{ \AA} \approx 5 \text{ \AA}$ , sin más que dividir resulta un aumento lineal de 20 veces, con un desfase inicial de  $18^\circ$ . También más abajo y a la izquierda, podrían darse estructuras cristalinas ortorrómbicas aumentadas por el mismo efecto moiré que acabamos de comentar.

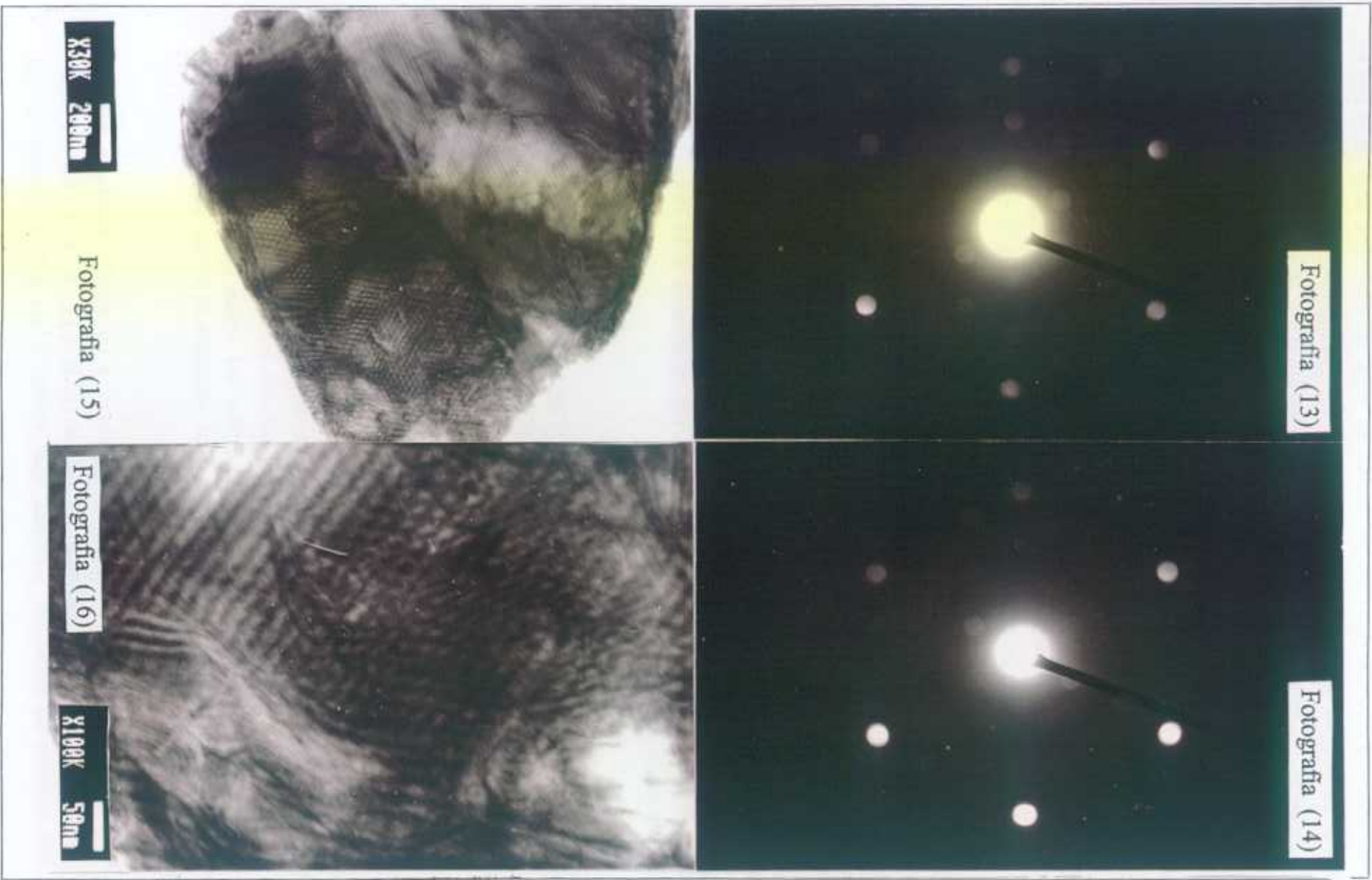
La fotografía (16) se trata de una ampliación de la zona superior derecha, pues hemos pasado de 30 a 100 aumentos, en la que se aprecian con mayor definición el entrecruzamiento de lamellas en el sistema exagonal, aumentadas por el efecto moiré antes mencionado. Si ahora observamos también con detenimiento la fotografía (17), perteneciente a un nuevo "corte" de la muestra N° 3, y encuadrada en la nueva Fig. 5.17, fotografía que presenta un apilamiento de, al menos, *cinco macroestructuras laminares, superpuestas y ligeramente desplazadas* unas con respecto a otras, (especie de escalera) que corroboran los efectos moiré, así como el registro de difracción de electrones que más adelante presentamos. También en la parte superior derecha se observan una apretada estructura de bandas, correspondientes a una familia de lamellas, que forman con otro conjunto un ángulo de  $120^\circ$  casi exacto, denotando a nivel microscópico el mismo



**FIG. 5.14** Fotografía (5): Registro de difracción de electrones perteneciente a una zona amorfa. Fotografías (6) y (7): "ondas de corte" producidas por la cuchilla del microtomo. Fotografía (8): Detalle interior de uno de los huecos producido por "esquirlas" desprendidas del material base.



**FIG. 5.15** Fotografía (9): Registro de difracción de electrones efectuada en el interior del hueco de la fotografía (8). Fotografía (10): Agregado de macrocristales "suelos" de aproximadamente 1000 Å. Fotografía (11): Detalle de uno de éstos para apreciar mejor su constitución interior. Fotografía (12): Apreciación aumentada por "efecto interferencial moiré" mediante el cual se aprecia aquí la estructura cristalina hexagonal de su celda unitaria.



grafías (13) y (14) : Dos registros de difracción de electrones efectuadas sobre una muestra de polietileno, perhexagonal, a causa de la perturbación cristalográfica producida por la energía del haz. Fotografía (15) : En ella s los tipos de microestructuras posibles que pueden encontrarse en este material. Fotografía (16) : Ampliación zona superior derecha de la fotografía anterior, para observarla con mayor detalle.

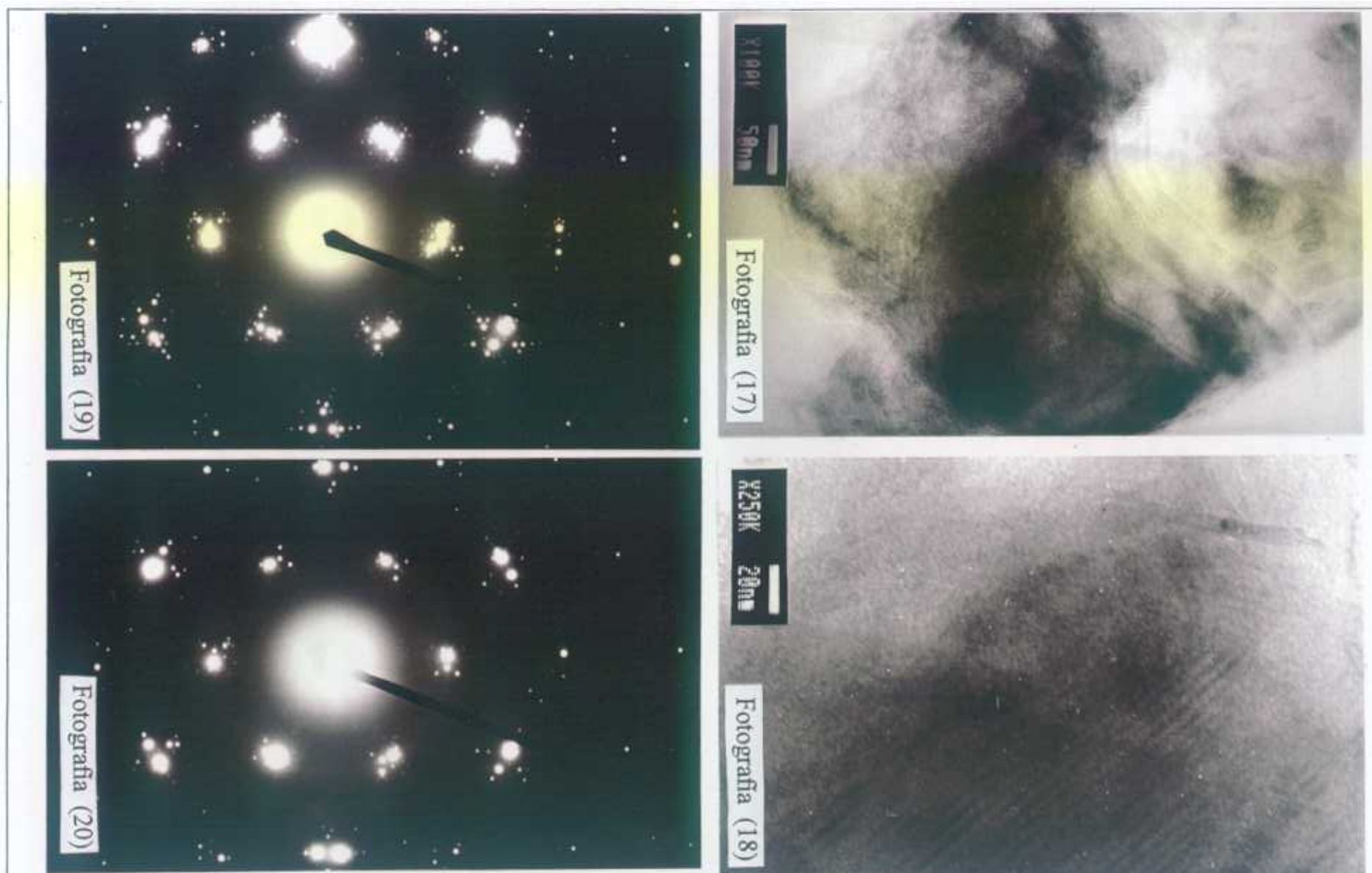
sistema cristalográfico que guardan las moléculas atómicas entre sí, a cuyo nivel con los presentes medios no podemos acceder. En la Fig. 5.17, fotografía (18), tenemos un magnífico conjunto de lamellas, pertenecientes a la muestra N° 4, semejantes a las obtenidas en un artículo de D. R. Rueda, J. Martínez - Salazar y F. J. Baltá Calleja [5.17] también referente al polietileno de baja densidad. En esta fotografía, podemos hacer un cálculo estimativo de lo que se designa con el nombre de *cristalinidad lamellar* que consiste en dividir *el espesor medio de una lamella* (o zona cristalina = zona clara fina) *por el espesor total de una zona cristalina y su adyacente amorfa* = zona oscura. Aquí resultan unos valores medios de 22 Å para la anchura de la lamella y 28 Å para la zona amorfa. Por tanto:  $x_L = \frac{22}{50} = 0.44$ , es decir que, según esta definición, para esta muestra su cristalinidad lamellar vale un 44%. Esto se halla en conformidad con la teoría que preconiza ha de verificarse:  $x_L < x_c < x_D$ . Pues, como dijimos al principio, se trataba de una muestra cuya cristalinidad por rayos X:  $x_c$  valía 55%, y su cristalinidad por densidad ya la obtuvimos anteriormente:  $x_p = 73.8\%$ . Por tanto, es claro que se cumple lo ley anteriormente enunciada. En las fotografías (19) y (20) de la misma Fig. 5.17, representan dos diagramas de difracción de electrones, hechos sobre cortes N° 3, que corresponden al eje c, de forma que los puntos o manchas están dotados de *satélites* muestra de pequeños agregados policristalinos, en vez de monocristales microscópicos como son los normalmente obtenidos.

Para poder sacar algunas consecuencias, aparte de las que aquí ya se exponen, hemos de recurrir a las técnicas de la cristalografía aplicada a todos, o la mayoría de los registros de difracción de electrones que hemos ido obteniendo a lo largo de todo este estudio efectuado por microscopía electrónica.

## 5.2.6 Indexado de los diagramas de difracción electrónica de las muestras de polietileno.

El procedimiento para "indexar" una sola mancha de difracción cristalina depende, sobre todo, de que tanto la composición y la estructura cristalina (o sistema cristalino) sean o no conocidos. Cuando la estructura del material es conocida (o supuestamente conocida), puede hacerse una inmediata elección de la fórmula correcta que relaciona *d* el espaciado cristalográfico, con los *parámetros de la celda unitaria*: *-a-*, *-b-* y *-c-*, los ángulos que forma el eje mayor de la celda unidad con los tres parámetros ya enunciados:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , así como con los índices de Miller del citado plano, que se encuentran en conocidas Tablas cristalográficas [5.18] y en apéndices de alguna publicación de esta especialidad [5.19].

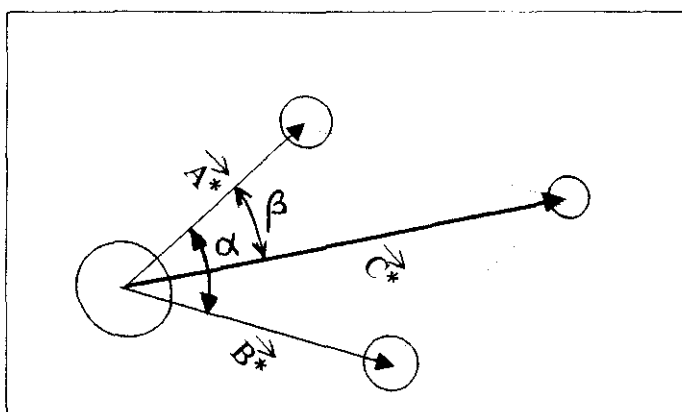
Cuando estos datos son conocidos, basta recurrir a un sencillo programa de ordenador con lo que intentamos encontrar los índices  $(h_1, k_1, l_1)$  y  $(h_2, k_2, l_2)$  correspondientes a dos manchas de difracción próximas que rodean a un spot o máximo central,



**FIG. 5.17** Fotografía (17) : Apilamiento de unas cinco estructuras laminares, superpuestas y ligeramente desfasadas. Fotografía (18) : magnífico conjunto de lamellas lineales y paralelas, de cuyas medidas podemos calcular el valor de la cristalinidad lamellar. Fotografía (19) : Registro de difracción de electrones que corresponden al eje c, con gran número de satélites. Fotografía (20) : Registro semejante al anterior de muestra y situación cristalográfica, pero con mayor nitidez en los puntos básicos.

que podemos representar por dos vectores  $A^*$  y  $B^*$ , con medida de sus longitudes, conocidas la constante de cámara y el factor de amplificación (si se trata de un positivo normalmente ampliado del negativo). Sin más que dividir, obtenemos inmediatamente su *espaciado* en el espacio recíproco:  $A^*$  y  $B^*$ , medidos en  $A^{-1}$ .

Entonces, una vez obtenidos sus espaciados y el ángulo  $\alpha$  que forman ( Fig. 5.18 ), si efectuamos su suma vectorial:  $A^* + B^* = C^*$  (mediante la conocida ley del paralelogramo) y si el vector suma  $C^*$  coincide con otra mancha próxima, calculamos mediante el procedimiento explicado, el valor de su espaciado (que será menor que el cualquiera de sus componentes, por estar en el espacio recíproco). Mediante un transportador de ángulos, por ejemplo, mediremos el ángulo que forma  $A^*$  con el resultante  $C^*$ :  $\beta$ .



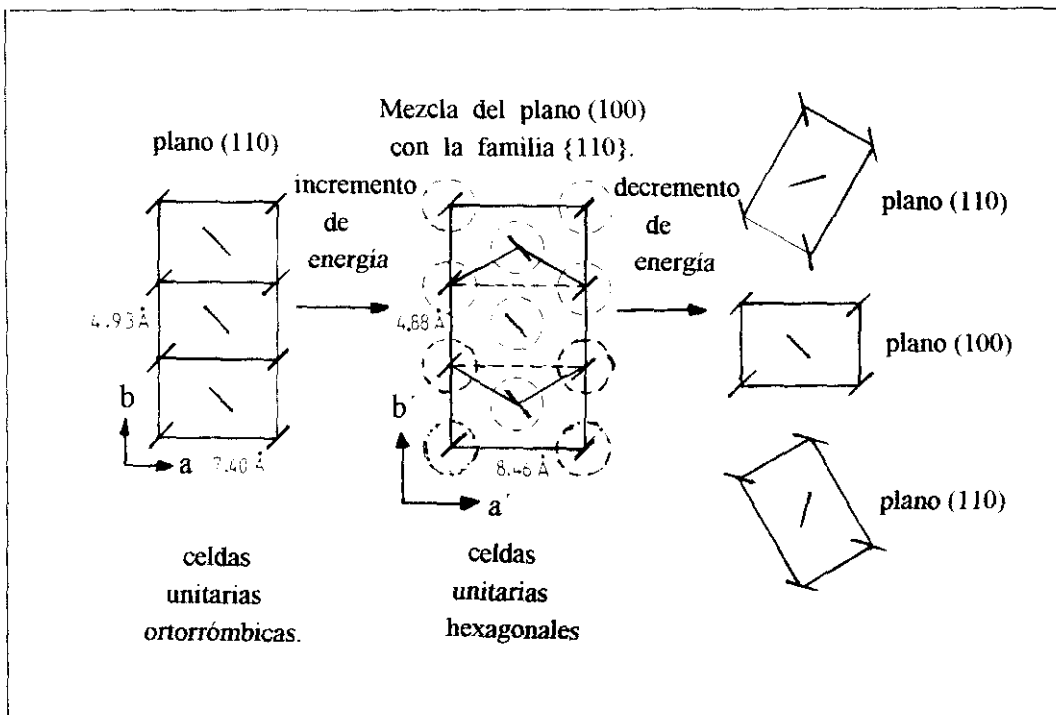
**FIG. 5.18** Ejemplo de la técnica gráfica de indexado de dos manchas de difracción.

Si ahora recurrimos al ordenador y encontramos una o varias parejas de  $(h, k, l)$  que satisfagan, con bastante margen en los espaciados ( $\pm 0.8 A$ ) y menor en el valor del ángulo ( $\pm 0.5^\circ$ ), a los valores de  $A^*$  y  $B^*$ , así como a  $\alpha$ ; entonces procedemos a sumarlos directamente por medio de sus índices, resultando los índices correspondientes a  $C^*$  y, como ya conocemos los parámetros de la celda unidad y su sistema cristalográfico, podemos calcular su correspondiente espaciado y el ángulo que forma con  $A^*$ :  $\beta$ .

Si, dentro de los límites establecidos coinciden, tendremos perfectamente indexadas estas dos manchas, por lo que ya podemos obtener el valor de su *eje de zona*, sin más que calcular el producto vectorial de los dos vectores primitivos, así como confirmar que este material cristaliza *localmente* (con las reservas que más adelante expondremos) en el sistema cristalográfico a que pertenecen los datos de la celda unidad que hemos empleado.

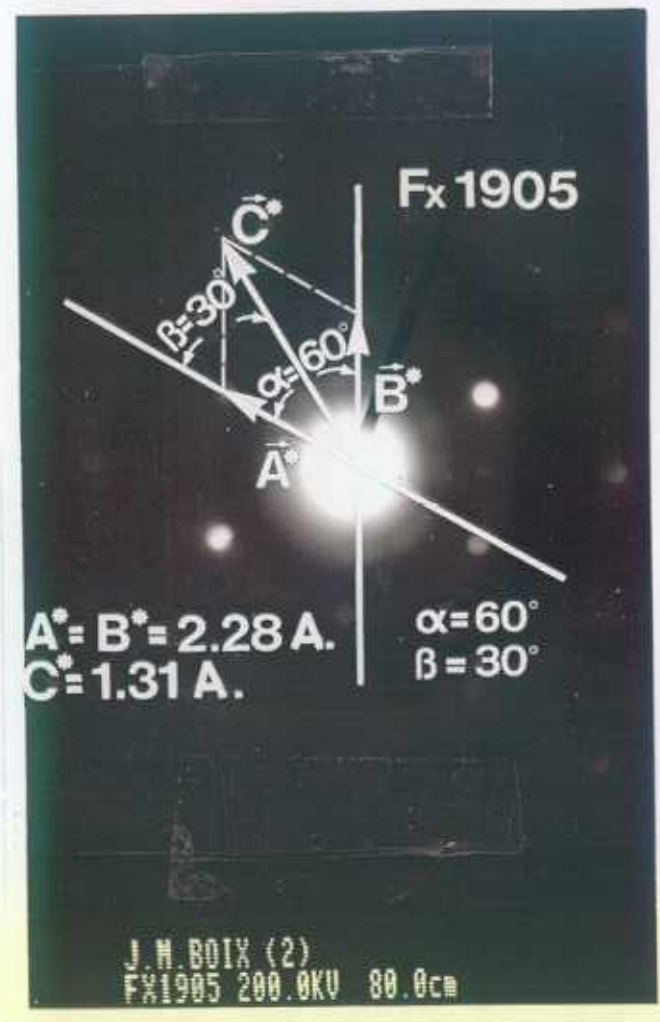
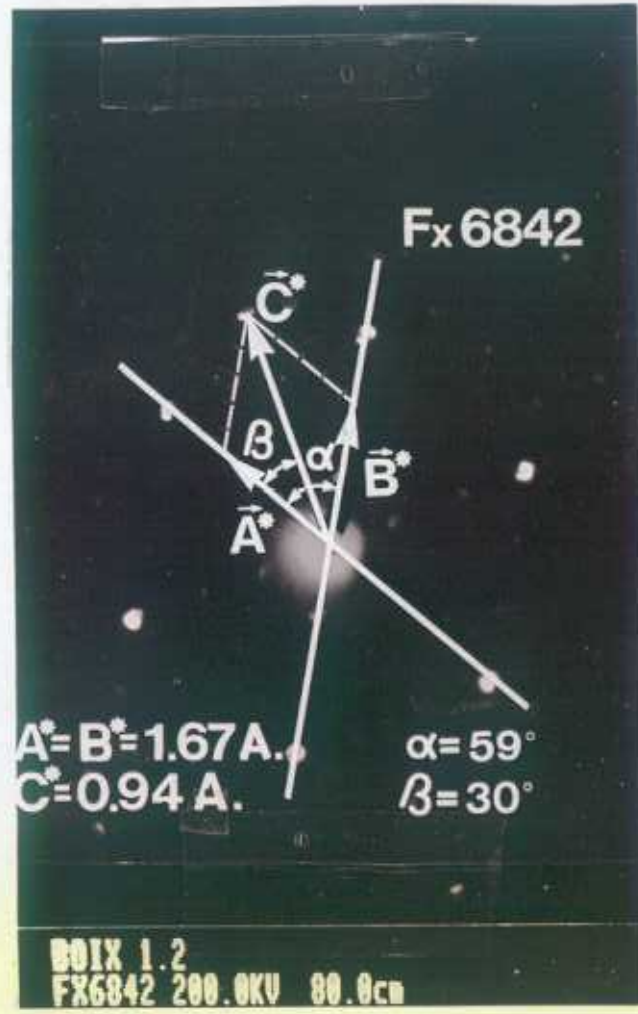
En el caso de no ser conocidas ni la estructura ni la composición del material, el problema es mucho más arduo y difícil, pero no lo trataremos aquí, pues no es nuestro caso. Una vez que conocemos los fundamentos básicos de esta operación, vamos a

intentar aplicarla a los registros de difracción obtenidos por medio del microscopio electrónico ya citado, con lo cual se espera conseguir una identificación, del sistema cristalino a que pertenecen. Si bien la elevada radiación electromagnética del haz electrónico, puede producir una alteración en el sistema cristalino *ortorrómbico* a que pertenecía originariamente la muestra y pasa al sistema *hexagonal*, de forma que la celda unidad se altera en sus dimensiones, incluyéndose dentro de la celda unitaria hexagonal (véase Fig. 5.19), como cita la literatura [5.16, 5.20], siempre que este material está sometido a altas presiones, temperaturas, así como otras clases de elevada radiación o sufra grandes estiramientos mecánicos.

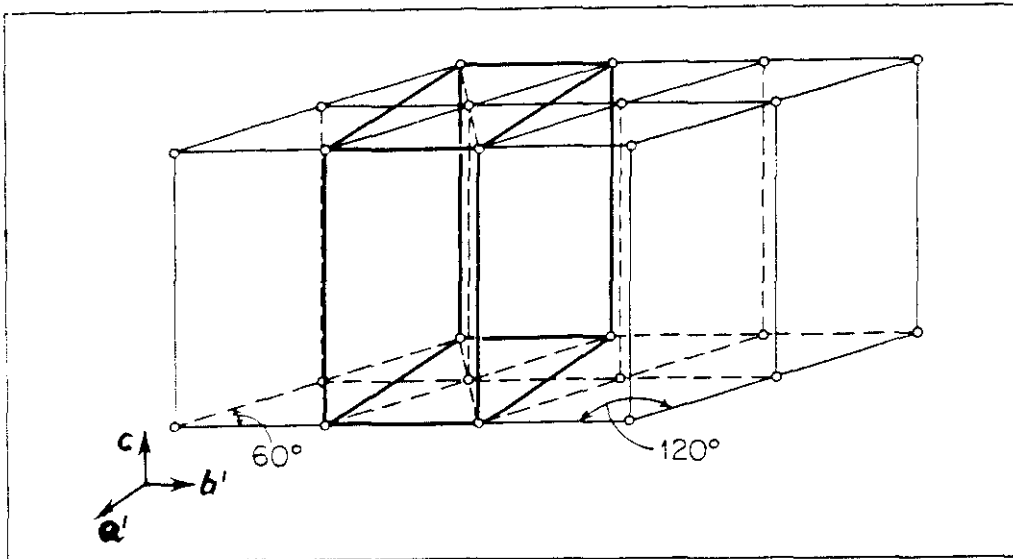


**FIG. 5.19.** Esquema que ilustra el cambio de estructura cristalina mediante elevada energía, de la variación de la celdilla unidad desde el sistema *ortorrómbico* hasta el *hexagonal con ejes ortohexagonales*.

Esto podría interpretarse, según [5.20] que aunque en la fase hexagonal primitiva el espaciado cristalográfico entre los planos (1,0,0) y (1,1,0) es el mismo, por las causas antedichas, el plano cristalográfico original (1,0,0) puede transformarse en una mezcla del plano (1,0,0) y la familia de planos {1,1,0}, por un cambio en la fase hexagonal. Para poder apreciar con más exactitud la situación de la *nueva celdilla ortorrómbica*, perteneciente e integrada realmente en el sistema cristalográfico *hexagonal* se presenta otra Fig. 5.20, de [5.21], donde se aprecia más claramente la nueva disposición de la celdilla, con la particularidad de que, en este caso, sólo quedan dos parámetros independientes,  $b' = 4.88 \text{ \AA}$  y  $c = 2.49 \text{ \AA}$ . [5.16], ya que  $a'$  resulta ser igual al doble de la apotema del hexágono. Por tanto:  $a' = 2b' \cos 30^\circ = 2b' \frac{\sqrt{3}}{2} = 4.88\sqrt{3} = 8.46 \text{ \AA}$ .



**FIG. 5.21** Fotografía del espectro de difracción de electrones FX 6842, perteneciente al corte N° 1 con su diagrama gráfico de indexado, junto con la fotografía del espectro de difracción FX 1905, perteneciente al corte N° 2 con su diagrama gráfico de indexado.



**FIG. 5.20** Dibujo que muestra la situación de la nueva celdilla uniria hexagonal referida a ejes ortohexagonales.

Ahora ya estamos en disposición de analizar los resultados obtenidos en las difracciones electrónicas efectuadas sobre cada uno de los cortes ( $N^{\circ} 1, 2, 3$  y  $4$ ) que ya explicamos en el principio del epígrafe 5.2.3, los cuales son representados por las fotografías FX 6842 para la  $N^{\circ} 1$ , FX 1905 para la  $N^{\circ} 2$ , ambas incluidas en la siguiente Fig. 5.21, dónde también se han sobrepuesto los diagramas de indexado gráfico, y las FX 3390 para la  $N^{\circ} 3$  y la FX 1929 para la  $N^{\circ} 4$ , también dotadas de sus respectivos diagramas, que se hallan incluidas en la Fig. 5.22. Entonces, con los resultados obtenidos en estos diagramas los hemos indexado, obteniendo los siguientes resultados que se presentan en las Tablas 5.1 a 5.4, relacionadas todas con la *celdilla hexagonal referida a los ejes ortohexagonales*, o bien con el *nuevo sistema ortorrómbico*.

Vector	(h,k,l)	$D^*(A^{-1})$	$d^*$ calculado	Angulos( $^{\circ}$ )	Eje de zona
$A^*$	(1,3,0)	1.67	1.60	$\alpha = 60.0$	[0,0,1]
$B^*$	(5,1,0)	1.67	1.60		
$C^*$	(6,4,0)	0.94	0.92	$\beta = 29.98$	

**TABLA 5.1** Tabla de indexado de la fotografía FX 6842.

Vector	(h,k,l)	$D^*(A^{-1})$	$d^*$ calculado	Angulos( $^{\circ}$ )	Eje de zona
$A^*$	(1,1,1)	2.28	2.31	$\alpha = 59.4$	$[\bar{2}, 1, 1]$
$B^*$	(1,2,0)	2.28	2.34		
$C^*$	(2,3,1)	1.31	1.32	$\beta = 30.5$	

**TABLA 5.2** Tabla de indexado de la fotografía FX 1905.

Vector	(h,k,l)	$D^*(A^{-1})$	$d^*$ calculado	Angulos( $^{\circ}$ )	Eje de zona
$A^*$	$(\bar{2},2,0)$	2.09	2.11	$\alpha = 60.0$	$[0,0,\bar{1}]$
$B^*$	$(2,2,0)$	2.12	2.11		
$C^*$	$(0,4,0)$	1.24	1.22	$\beta = 29.97$	

**TABLA 5.3** Tabla de indexado de la fotografía FX 3390.

Vector	(h,k,l)	$D^*(A^{-1})$	$d^*$ calculado	Angulos( $^{\circ}$ )	Eje de zona
$A^*$	$(2,1,1)$	2.03	2.04	$\alpha = 61.2$	$[0,1,\bar{1}]$
$B^*$	$(4,0,0)$	2.03	2.11		
$C^*$	$(6,1,1)$	1.21	1.21	$\beta = 29.97$	

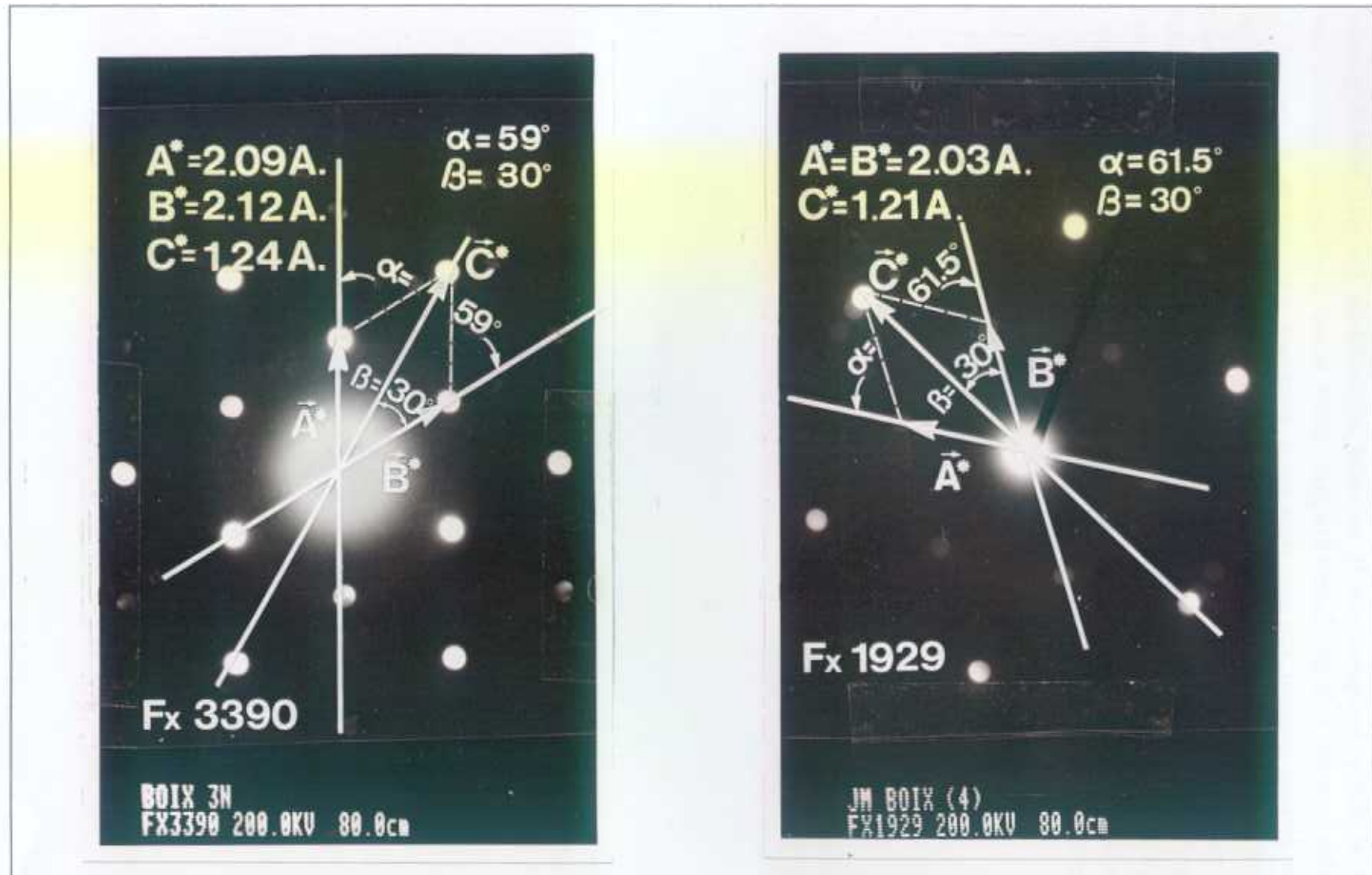
**TABLA 5.4** Tabla de indexado de la fotografía FX 1929.

Las tablas que presentan dos ejes de zona se han obtenido sin más que invertir los planos (h,k,l) adjudicados, ya que las diferencias de espaciado son mínimas. Ello podemos hacerlo sin ningún problema, pues bastaría considerar el ángulo  $\beta$  formado por el segundo vector en vez del primero, pero en este caso puede hacerse sin cometer error apreciable pues ambos son aproximadamente iguales a  $30^{\circ}$ .

Para calcular los *ángulos que forman estos ejes de zona*, y ver si se cumple (Tabla 5.5) con una cierta aproximación (incluso de  $\pm 10^{\circ}$ ), pues los errores pueden ser de bastante cuantía tanto en la ejecución de los cortes como el efecto de las difracción electrónica.

Eje de zona 1	Eje de zona 2	Angulo entre ambos ( $^{\circ}$ )
$[0,0,1]$	$[\bar{2},1,1]$	$39.66 \approx 30$
$[2,\bar{1},\bar{1}]$	$[0,0,\bar{1}]$	$39.66 \approx 30$
$[0,0,\bar{1}]$	$[0,1,\bar{1}]$	$28.50 \approx 30$

**TABLA 5.5** En ella comparamos los ejes de zona de la FX 6842 con el de la FX 1905, el de la FX 1905 con el de la FX 3390, y el de ésta con el de la FX 1929.



**FIG. 5.22** Fotografía del espectro de difracción de electrones FX 3390, perteneciente al corte N° 3 con su diagrama gráfico de indexado, junto con la fotografía del espectro de difracción FX 1929, perteneciente al corte N° 4 con su diagrama gráfico de indexado.

Con todo ésto nos parece razonable considerar las muestras indexadas *como* pertenecientes al *sistema hexagonal*, con la salvedad de considerar los *ejes ortohexagonales de la celda centrada* o lo que hemos designado como *nuevo ortorrómbico*. Esto sin embargo, no permite asegurar con todo rigor que *la estructura cristalina de la muestra* y, generalizando, de todas las que hemos empleado, pertenezcan o estén incluidas en tal sistema, ya que la aleatoriedad de la situación de los cristales, mas o menos orientados a lo largo de una dirección, además de que la acción del haz puede producir *efectos locales* sólomente, en el lugar donde hemos obtenido los registros de difracción, permaneciéndolo en el sistema cristalográfico ortorrómbico el resto de la zona cristalina del material.

## 5.3 ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD POR DIFRACCION DE RAYOS X.

### 5.3.1 Introducción.

Las técnicas de difracción de rayos X han sido altamente desarrolladas para el estudio de la estructura de los materiales cristalinos. Algunas de estas técnicas pueden ser aplicadas a polímeros de alto - medio y bajo peso molecular y, como es de esperar, son particularmente útiles para la investigación estructural en polímeros semicristalinos.

La presencia de grandes cantidades de material amorfo e imperfecciones en su estructura cristalina producen serias dificultades en el uso de los métodos de rayos X para la determinación de sus características estructurales y, por tanto, se han hecho estudios de la constitución de polímeros cristalinos poco exactas.

Sin embargo, por la cantidad de efectos que se manifiestan, hacen de estos métodos una fuente fácil de información de la estructura interna de los polímeros, proporcionando parámetros que describen el grado de cristalinidad, la orientación cristalina y el tamaño medio de los microcristales.

Los trabajos de von Laue y de Bragg en 1.911 y 1.912, respectivamente, sobre las sustancias cristalinas simples que difractan los rayos X y proporcionan un método para determinar las estructuras cristalinas del material difractor, fueron rápidamente aplicados al estudio de las sustancias poliméricas [5.22]. Estos métodos experimentales, tales como la difracción de rayos X por ángulos altos (WAXS) y bajos (SAXS) provee la más directa evidencia para demostrar su tridimensionalidad, su rango de longitudes, y su cristalización como polímeros. Estos estudios representan la primera investigación sistemática de los polímeros cristalinos o semicristalinos.

El trabajo inicial en este campo, tuvo lugar en la primera mitad de los años veinte, en el que se manifiesta claramente que muchas sustancias naturales, hoy reconocidas como polímeros, difractan los rayos X. Así la quitina, fibras ramificadas y otras formas de celulosa, colágeno así como muestras de caucho natural tanto extrusadas como solamente enfriadas [5.23 - 27] manifiestan estos efectos. Pero el cenit de las observaciones experimentales fué extender éstas a una gran variedad de polímeros sintéticos y naturales. Por todo ello, esta técnica de investigación de polímeros es todavía, importante y poderosa.

Durante este primer periodo, se observó que existe una clase de sustancias que suelen no difractar los rayos X bajo lo que se consideraron "condiciones normales". Estas fueron designadas con el nombre de sustancias "amorfas". Algunas, sin embargo, mostraron definidas difracciones por dichos rayos cuando fueron estiradas a partir de una longitud crítica [5.24 - 28]. A pesar de todo, muchas de las detalladas estructuras que fueron medidas en

estos primeros años, no resultaron correctas. En una visión retrospectiva, los más importantes principios sobre esta técnica pueden enunciarse : 1) Distancia de enlace normales (posteriormente distancias interplanares), ángulos de enlace y otros elementos que aparecen de forma general. 2) El papel de las repetitivas uniones químicas entre los elementos de un polímero es análoga a aquellas de las moléculas en cristales de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. 3) El descubrir lo nuevo que resulta que más de una cadena pasen a través de la celda unitaria. Y 4) Las celdillas unitarias están normalmente compuestas por un número de cadenas aisladas que oscilan entre una y ocho, como máximo.

Como ha sido descrito, Flory [5.29], que una celda unitaria no necesita contener una molécula completa. Ello supuso uno de los importantes conceptos que llevaron al desarrollo de la hipótesis macromolecular, particularmente, el que un polímero consiste en una sucesión de cadenas unitarias unidas por enlaces covalentes.

Muchos de los trabajos en poliolefinas, poliésteres y poliamidas fueron tratados inicialmente por C.W. Bunn, un experto experimental en ciencia cristalográfica [5.30 - 31, 5.6]. Los principios idénticos en interacciones de enlace y de no enlace están relacionadas con polímeros y sustancias de bajo peso molecular. Esta relación fué compendiada por el hecho de que las determinaciones del mismo Bunn de la forma de la celda unitaria del polietileno de alto peso molecular [5.4], su estructura cristalina ortorrómbica y el valor de sus parámetros correspondientes, siguiendo de una forma natural como continuación de la estructura cristalina de sus homólogos (de alto peso molecular) de las *n* - parafinas.

Analizando estas primitivas difracciones, nuestra atención ha de concentrarse en las franjas discretas ya que estas representan, sin lugar a duda, los planos de los elementos cristalinos relevantes. Sin embargo, como mostró Katz [5.24] y Ott [5.27], virtualmente todos los sistemas poliméricos también presentan reflexiones difusas o halos amorfos. Este hecho se puso de manifiesto en los primeros estudios del caucho natural y es discutido con todo detalle, en una revisión efectuada por Gehman en 1.940 [5.31]. Estas observaciones constituyeron las primeras indicaciones de que la cristalización no había sido completa, es decir, que el sistema no es 100 % cristalino.

Como breve resumen se puede decir que : desde 1.940 se ha establecido que muchos polímeros difractan los rayos X, proporcionando diagramas variados (según el método empleado), conteniendo generalmente franjas discretas o manchas de difracción. La presencia de halos difusos y el establecimiento de la comparación de la densidad de la celda unidad con la densidad macroscópica de las muestras, son consistentes con la incompleta cristalización, indicando la naturaleza semicristalina de tales sistemas.

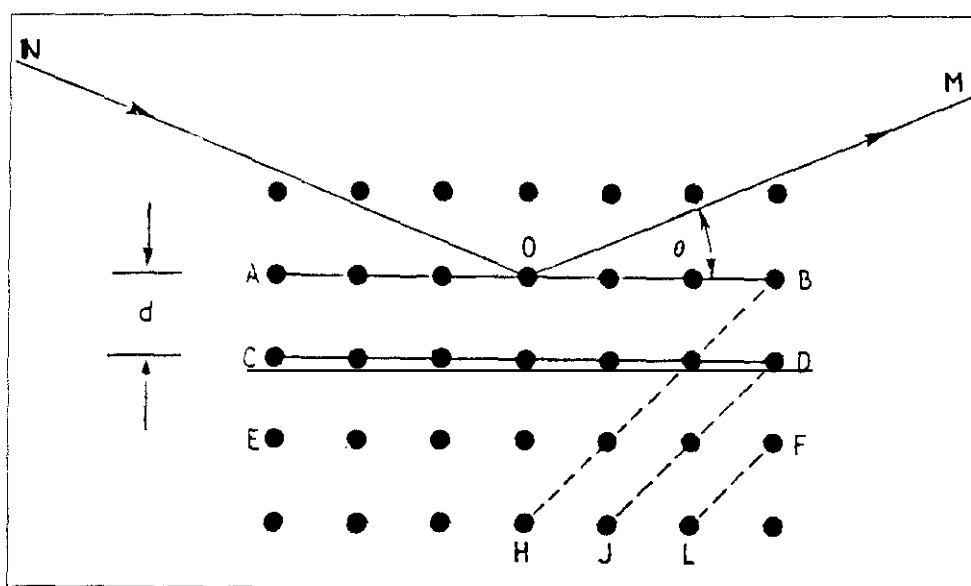
Por tanto, la determinación de las estructuras cristalinas o tridimensionales de las regiones ordenadas pertenecientes a los citados polímeros puede ser considerada ahora como relativamente standard. Mediante su estudio por *difracción de rayos X con ángulos altos* (WAXS  $\equiv$  Wide Angle X ray Scattering), tan importante ahora como controvertida en los primeros años de reconocimiento y determinación cristalino - estructural, se trata de un procedimiento clásico, aunque no por éso hemos de considerarle obsoleto, ya que en casos como el nuestro, es completamente necesario utilizarlo para conseguir una buena

aproximación de las llamados *factores de orientación*, que parecen bastante necesarios para conseguir un completo conocimiento microestructural del material que nos ocupa.

### 5.3.2 Estudio por difracción de rayos X del PEBD.

La forma en que los rayos X son difractados por monocristales y las direcciones en que los fenómenos de difracción son observados y utilizados para el estudio de las agrupaciones atómicas o moléculas son bien conocidos y han sido tratados con todo detalle por la literatura al respecto [5.32 - 33 - 34].

Un monocristal puede ser considerado como una red tridimensional regular que posee un particular grupo de átomos en cada uno de sus puntos. Las distancias entre los puntos adyacentes de la red son comparables con las longitudes de onda de los rayos X (en general múltiplos aproximadamente); así pues, pueden ser obtenidas manchas de difracción bien definidas. La ley básica que relaciona la geometría de la red, la longitud de onda de los rayos X y las direcciones de los haces incidente y difractado es relativamente simple.



**FIG. 5.23** Esquema que muestra una difracción de rayos X por una red cristalina de un monocristal general.

En la Fig. 5.23, se considera un conjunto plano de puntos como una sección de la red cristalina tridimensional; entonces la línea AB representa la sección de un plano cristalográfico particular que es el representante del conjunto de todos los planos paralelos a él, que corresponden a AB, CD, EF, ...etc. Si un haz estrecho y monocromático de rayos X (NO) incide sobre el plano AB en solitario, entonces aparece otro haz difractado (OM) de la misma forma que saldría por reflexión en un espejo plano coincidente con AB. Un similar comportamiento se obtiene con los planos CD, EF, ...etc. si fueran considerados

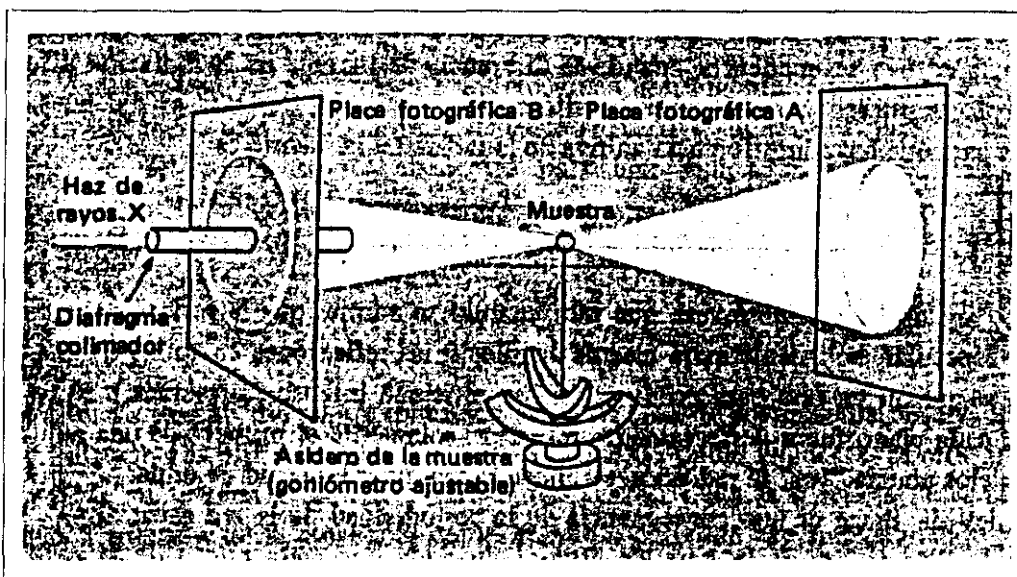
separadamente. Cuando todos los planos son considerados conjuntamente, con un haz múltiple que abarque todos los citados planos, en todo caso, ocurren efectos de interferencia y los rayos difractados aparecen bajo ángulos  $\theta$ , obedeciendo a la conocida ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (5.11)$$

en la que  $n$  es un número entero que indica el orden del máximo,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X y  $d$  es la distancia perpendicular entre dos planos sucesivos (el llamado "espaciado interplanar").

Los haces difractados, que obedecen a la misma ley, también pueden ser asociados a otro conjunto de planos cristalográficos, por ejemplo: HB, JD, LF, .....etc. Hay que notar que los ángulos a que aparecen los haces difractados depende, sobre todo, del tipo de molécula o agrupamiento de átomos dentro del plano. Estos últimos factores deciden la intensidad relativa de dichos haces y, por tanto, de sus manchas en la placa fotográfica empleada para recogerlos. El método más común y sencillo para fijar estas manchas de difracción es, como hemos dicho, el fotográfico, pero con la película (o film foto sensible) plana y colocada perpendicularmente a la dirección del haz difractado ("flat film"), que será el empleado para la determinación de esta *difracción de rayos X por ángulos altos*.

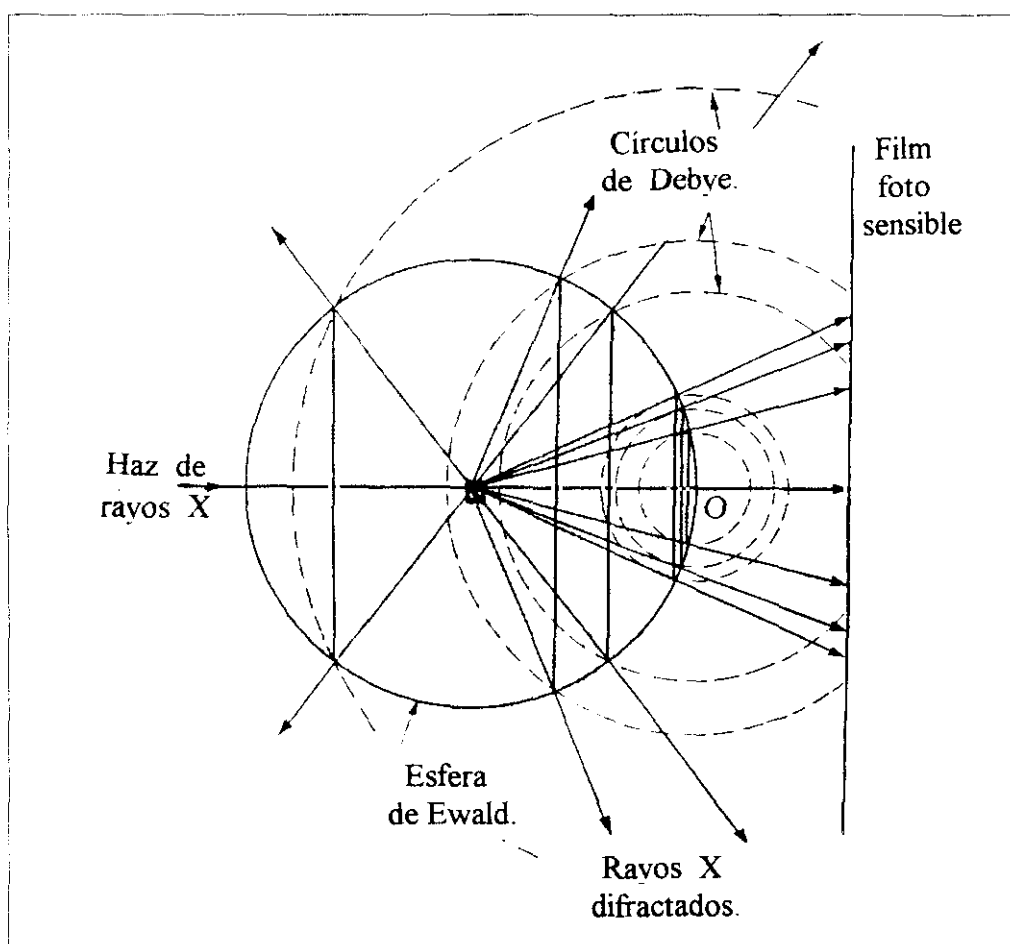
Este método de medida de difracción por transmisión con el film estacionario constituye la disposición experimental más comúnmente utilizada para la determinación de la orientación estructural, cuyo esquema simplificado se muestra en la Fig. 5.24.



**FIG. 5.24** Esquema simplificado de una cámara "flat - film".

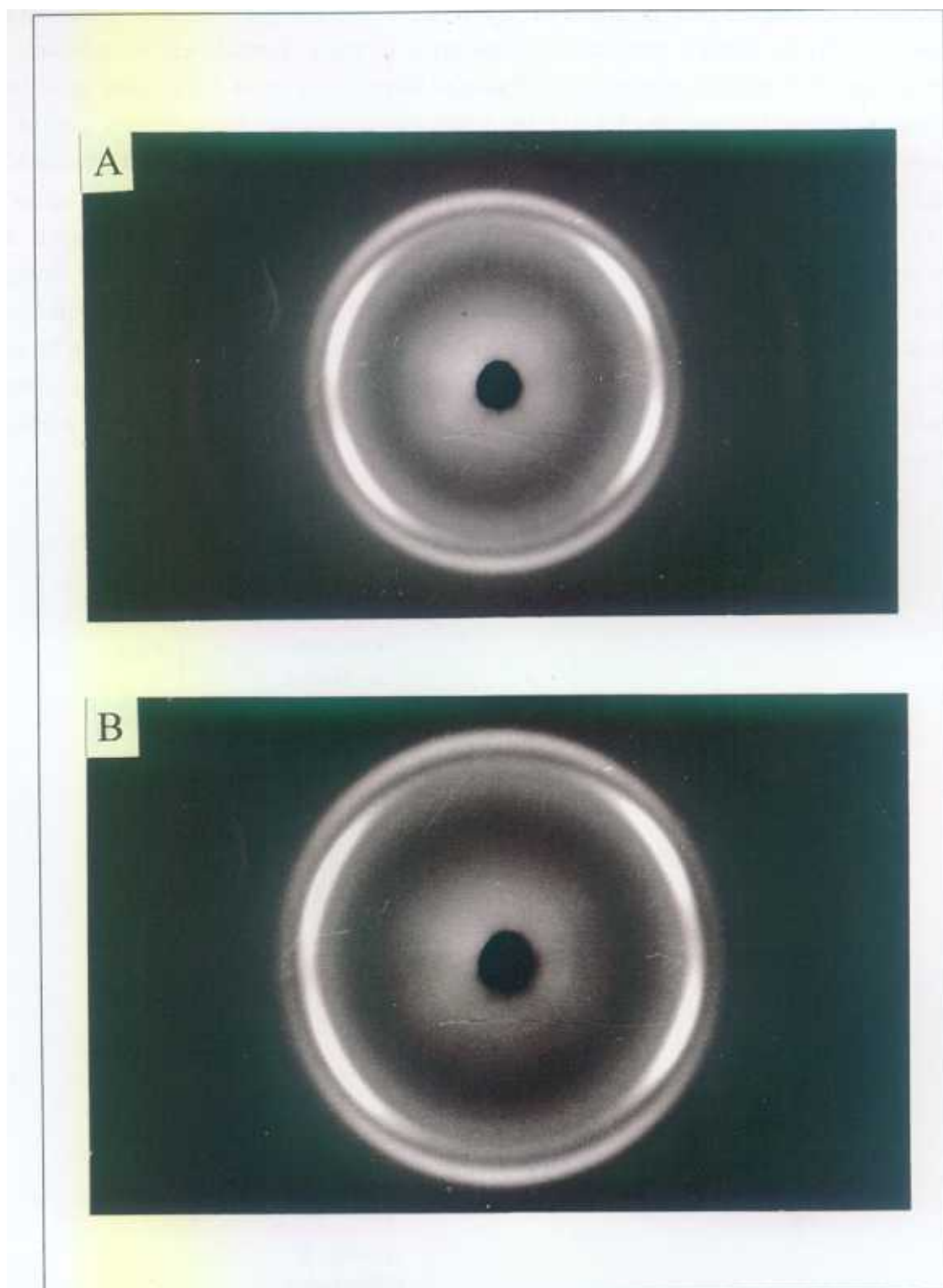
Los rayos que salen del sistema productor pasan a través de un elemento *colimador*, con objeto de obtener un haz plano y homogéneo, que en nuestra circunstancia

experimental, valía 0.5 mm. de diámetro y por tanto, emergen prácticamente paralelos antes de incidir sobre la muestra que, salvo excepciones, se halla montada en un portamuestras que no impide la correcta transmisión-difracción. Después, los rayos difractados que forman un ángulo  $\theta$  con la dirección del haz incidente son finalmente interceptados por el film fotosensible o película fotográfica plana que se halla dentro de una cápsula metálica rectangular adecuada, también caracterizada por poseer una especie de pequeño bulón metálico central con objeto de proteger un poco de que se "queme" la parte central de la película de los rayos incidentes no difractados (posición A). Entonces estos rayos imprimen sobre la placa una serie de *círculos concéntricos*, con respecto a la prolongación de la dirección de incidencia, siempre que el material posea una simetría cilíndrica en la orientación de su estructura, y que resultan de la intersección del *haz cónico* con la *esfera de Ewald*, construcción teórico - práctica que representa a la red recíproca, como puede observarse en la Fig. 5.25.



**FIG. 5.25** Diagrama que muestra la generación de los círculos de difracción por intersección de los haces cónicos con la esfera de Ewald, que representa a la red recíproca.

El aparato de estas características con el cual hemos efectuado nuestras experiencias se trata de una cámara suministrada por Unicam Instruments Ltd. (Cambridge), alimentada por

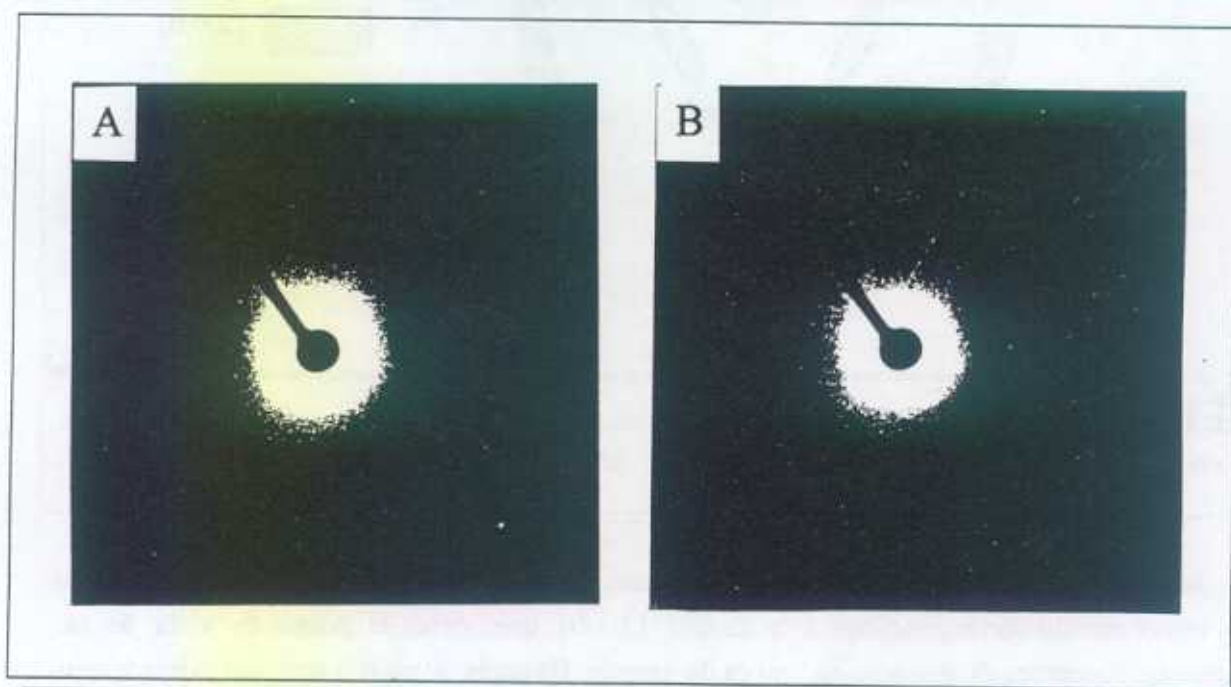


**FIG. 5.26** A) Fotografía del diagrama de difracción de rayos X con ángulos altos, correspondiente a la muestra PE - 7. B) La misma con mayor ampliación para mejor detalle de los círculos centrales.

un generador Phillips PW 1729, caracterizado por la radiación  $\text{CuK}\alpha$ , filtrada con Ni ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) operando para todas las muestras, con una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo de 40 Kv. y una intensidad de filamento de 40 mA., con tiempos de exposición comprendidos entre 24 h. y 36 h. y a una distancia fija entre la muestra y el film de 40 mm.

Por tanto, para conseguir nuestro objetivo, tomamos las cinco muestras que hemos venido utilizando : A  $\equiv$  PE - 7 ,  $x_c = 32 \%$  ; B  $\equiv$  PE - 9 ,  $x_c = 45 \%$  ; C  $\equiv$  PE - 8 ,  $x_c = 46 \%$  , D  $\equiv$  PE - 12 ,  $x_c = 47 \%$  y E  $\equiv$  PE - 10 ,  $x_c = 49 \%$ . Sometidas a las condiciones antedichas, obtuvimos, en un principio 10 diagramas(o negativos), ya que cada muestra la difractamos en dos posiciones : 1) la superficie de la muestra colocada *perpendicularmente* a la dirección del haz. 2) la superficie "de canto", es decir, *longitudinalmente* con la dirección del haz. Con lo cual teníamos dos posibilidades para obtener, además de los planos (1,1,0) y el (2,0,0) que se obtienen juntos sin problemas, el (0,2,0) más alejado y generalmente más débil, luego más difícil de registrar. La Fig 5.26 recoge, a título de ejemplo, dos positivos registrados de la muestra 7 : A y B. El B de mayor ampliación y mejor contraste que el otro, para así poder apreciar mejor la disposición de los máximos.

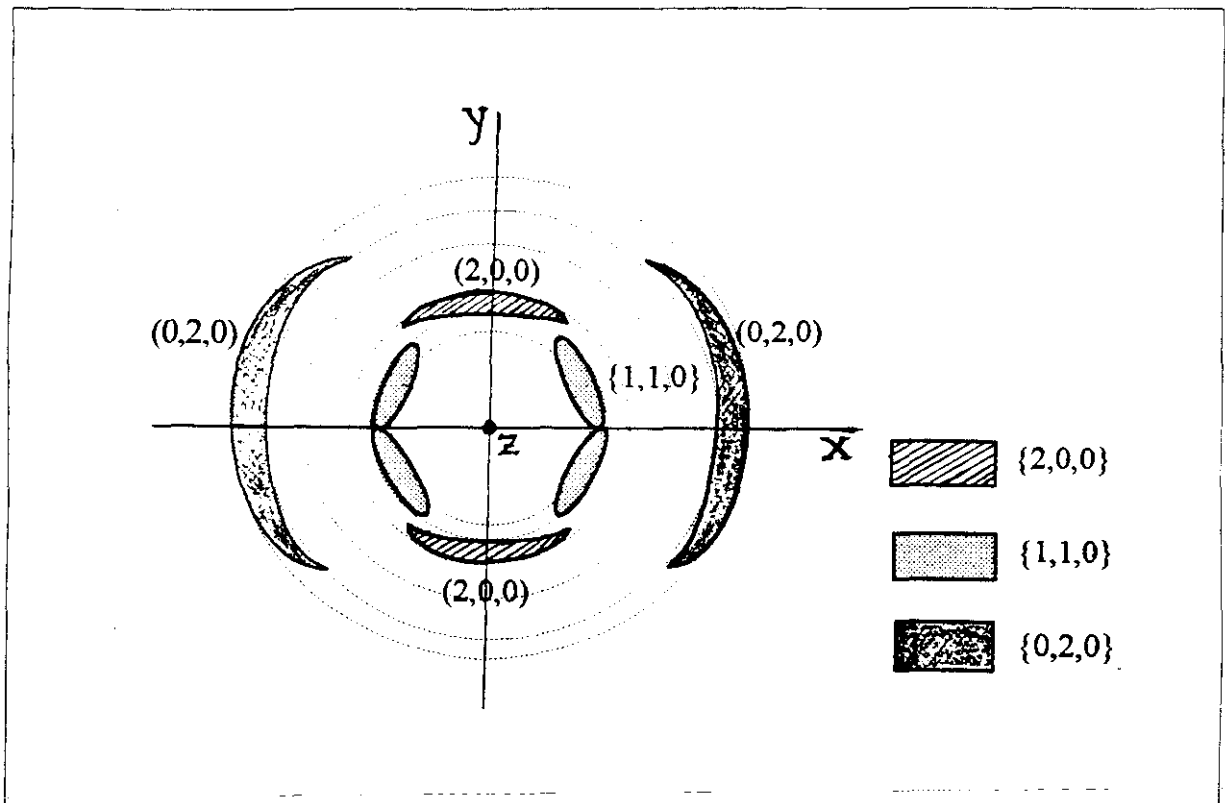
También hicimos dos placas de la muestra D por difracción de ángulos bajos (SAXS), con una cámara Rigaku -Danki, alimentada por un generador Phillips, con 40 Kv. y 40 mA. y una apertura de rendija de 0.15 mm., colocada la muestra a una distancia del film de 300 mm., longitudinalmente en el caso A y perpendicularmente en el B, y un tiempo de exposición de 50 h., cuyos resultados se muestran en la Fig. 5.27.



**FIG. 5.27** Positivos obtenidos de la muestra D, por SAXS, estando colocada la muestra A) longitudinalmente y B) perpendicularmente con el haz.

### 5.3.3 Interpretación de los resultados.

Según [5.35], para interpretar adecuadamente los resultados anteriores, puede observarse el dibujo expuesto en la Fig. 5.28, si consideramos los círculos con radio creciente, el primero de ellos, el más interno, conteniendo cuatro máximos que representan a la familia de planos cristalográficos  $\{1,1,0\}$ , formada por los cuatro planos  $(1,1,0)$ ,  $(1,-1,0)$ ,  $(-1,-1,0)$  y  $(-1,1,0)$ , cuya forma de "luna creciente" indican una difracción de un material no ideal, con microcristales *imperfectamente alineados* en las direcciones que determinan el plano; es decir, con una cierta *aleatoriedad* a lo largo de tales direcciones. En el segundo círculo, aparecen dos máximos situados a  $90^\circ$  y  $270^\circ$ , que corresponden a los planos  $(2,0,0)$  y  $(-2,0,0)$  respectivamente, es decir, forman la familia de planos  $\{2,0,0\}$ , perpendiculares al eje X.



**FIG. 5.28** Dibujo que muestra la disposición de los distintos máximos obtenidos en una difracción por ángulos altos de las muestras de polietileno de baja densidad.

Más hacia el exterior, y fuera del doble círculo central, aparece mas o menos difuso, un tercer círculo correspondiente a la familia  $\{2,1,0\}$ , que, desde el punto de vista de calcular las funciones de orientación, no es de interés. Después, a unos 3 mm. aproximadamente desde el centro (medidos sobre el negativo) aparece un cuarto anillo también interesante, que representa a  $\{0,2,0\}$ , perpendicular al eje Y (estos dos planos  $(0,2,0)$  y  $(0,-2,0)$  están a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  respectivamente, pero si observamos detenidamente su mayor longitud y finura implican una mayor aleatoriedad en la dirección del eje Y.

En resumen, este diagrama corresponde a un cuerpo cristalino (todo o en parte), perte-

neciente al sistema *ortorrómbico*, tomado desde una perspectiva de su superficie perpendicular al eje Z ( cuyo parámetro cristalino (*c*) no podemos calcular). Sin embargo, como aplicación inmediata vamos a calcular los valores reales de los parámetros cristalinos *a* y *b* de la celda unitaria de cada muestra de polietileno. Para ello, hemos de aplicar el valor del espaciado desde el origen hasta el plano cristalográfico (*h,k,l*) que, para este sistema, viene dado por la expresión

$$d_{(h,k,l)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5.12)$$

Esta expresión junto con la ya enunciada ley de Bragg (5.11), sin más que medir las distancias o radios de los máximos (2,0,0) y (0,2,0), sobre el negativo, permite conocer la distancia fija desde la muestra al plano (40 mm.), conocemos el valor del ángulo  $2\theta$ , y así obtenemos los valores de los parámetros buscados, junto con  $c \approx 2.54$  Å que, en estas condiciones, podemos considerar fijo. También, sin más que multiplicar los tres valores, calculamos el volumen *real* de las celdas unitarias que nos ocupan:  $V_e$  en Å<sup>3</sup>, cuyo aumento de valor sobre el standard,  $V_0$ , es consecuencia de las imperfecciones o defectos introducidos en la estructura cristalina o lamellar. Todos estos valores vienen expuestos en la Tabla 5.6.

Muestra	$r_{(2,0,0)}$	$2\theta_{(2,0,0)}$	$r_{(0,2,0)}$	$2\theta_{(0,2,0)}$	a (Å)	b (Å)	$V_e(\text{Å}^3)$
PE - 7	18	24° 14'	29	36° 56'	7.51	5.14	98.0
PE - 9	17.5	23° 38'	29	36° 56'	7.69	5.14	100.4
PE - 8	17	23° 2'	30	36° 52'	7.88	5.14	102.9
PE - 12	17.2	23° 16'	29	36° 56'	7.81	5.14	102.0
PE - 10	17	23° 1'	27.7	34° 42'	7.88	5.42	108.4

**Tabla 5.6** Valores de las medidas de los máximos respectivos, en mm., y su correspondiente ángulo doble de Bragg, así como los valores paramétricos de la celda real unitaria en las direcciones de los ejes X e Y.

En los diagramas de registro de rayos X (Fig. 5.26) se observa que algunos círculos de los máximos de difracción son más gruesos en su lado derecho o izquierdo que en su simétrico, eso es debido a la creación de "microfallas" cristalinas causadas por haber sometido al haz de rayos X, en dirección longitudinal, a la muestra correspondiente "doblada" sobre sí misma cuatro o cinco veces con objeto de ofrecer una cierta anchura para mejorar la posibilidad de difractarse con seguridad. Este efecto ha sido ya estudiado anteriormente en el artículo [5.36].

Respecto a los resultados parcialmente negativos obtenidos de la difracción por ángulos bajos en la muestra PE - 12, pueden interpretarse, como que, en el caso particular de esta

muestra no existen formaciones cristalinas regulares de tamaño superior a unas decenas de Å, tales como esferulitas, axialitas, etc.

También para ampliarla información sobre la microestructura, siguiendo las indicaciones dadas en el artículo [5.37] hemos calculado el valor de  $\mathcal{E}_c$  que representa *la fracción de defectos de cadena por cada 100 átomos de carbono incluida en la estructura cristalina*, que está representada por la expresión

$$\mathcal{E}_c = \frac{V_{\mathcal{E}} - V_0}{4\Delta V}, \quad (5.13)$$

donde  $V_{\mathcal{E}}$  ya está definido y obtenido anteriormente,  $V_0$  es el volumen standard de la celdilla del polietileno, e  $\Delta V$  según Pechold y otros [5.38-39] tiene un valor de  $60 \text{ \AA}^3$ . Los valores de  $\mathcal{E}_c$  quedan expuestos en la Tabla 5.7. Después, mediante una gráfica contenida en el citado artículo [5.37], conocidos los valores de  $\mathcal{E}_c$ , obtenemos mediante su aplicación, los correspondientes a  $\mathcal{E}$  (%) que se define como *la concentración total de defectos en las cadenas de PE*, que se hallan también expuestos en la Tabla 5.7. Como resulta que

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c \alpha + \mathcal{E}_a (1 - \alpha), \quad (5.14)$$

de donde puede obtenerse

$$\mathcal{E}_a = \frac{\mathcal{E} - \alpha \mathcal{E}_c}{1 - \alpha}. \quad (5.15)$$

Conocidos los valores de  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E}_c$ , así como el grado de cristalinidad  $\alpha$ , podemos obtener  $\mathcal{E}_a$  que se define como *la fracción de defectos de cadena por cada 100 átomos de carbono que existen en la zona amorfa* y que, como podemos observar por la textura de su expresión matemática, sus valores serán mucho mayores que los de  $\mathcal{E}_c$  ya que ésto es debido a que una pequeña densidad de defectos incorporados en el interior de los cristales impone una sobrecompensación de mayor concentración de entrelazado de cadenas (branching) en las capas amorfas adyacentes, que vienen también expuestas en la misma Tabla 5.7. También podemos calcular  $\chi_{cd}$  y  $\chi_{ad}$  que representan respectivamente, *la densidad de defectos incluidos en la estructura cristalina por unidad de  $\mathcal{E}$*  y *la fracción de defectos impuestos o transmitidos fuera de la estructura cristalina (a la fase amorfa) por unidad de  $\mathcal{E}$* , que vienen dados por las expresiones

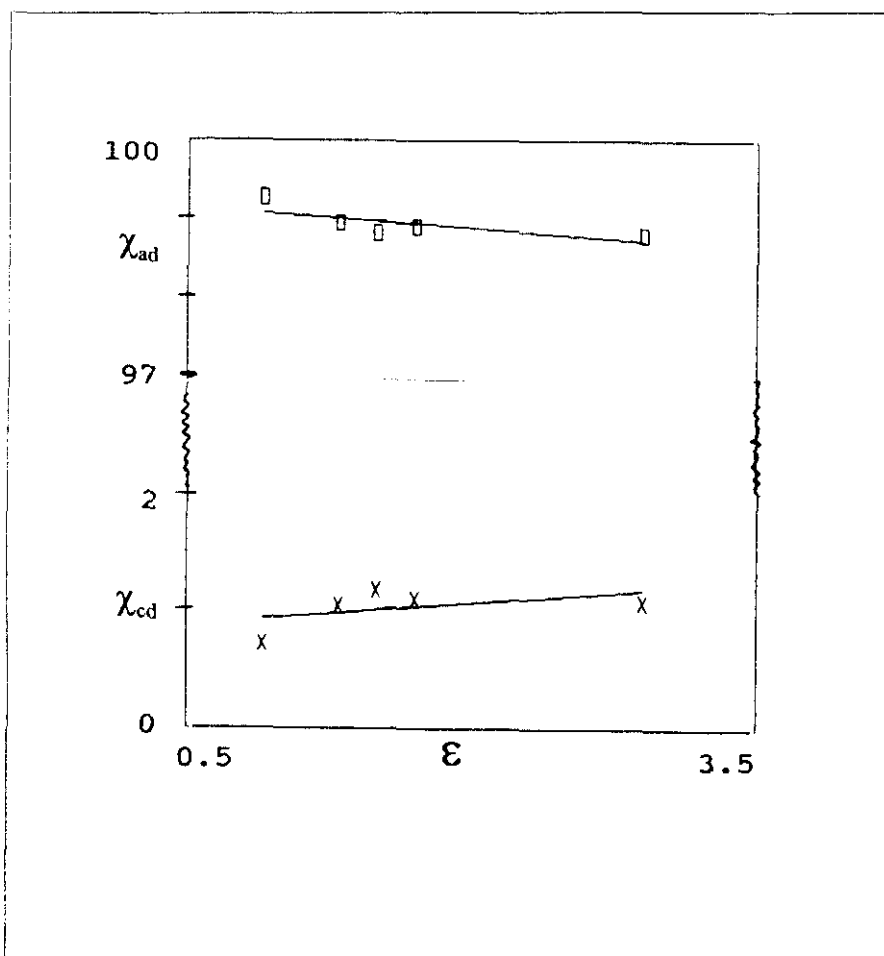
$$\chi_{cd} = \frac{\mathcal{E}_c \alpha}{\mathcal{E}} \quad \text{y} \quad \chi_{ad} = \frac{\mathcal{E}_a (1 - \alpha)}{\mathcal{E}}. \quad (5.16)$$

cuyos valores se recogen igualmente en la Tabla 5.7.

Como aplicación gráfica hemos realizado la representación de los valores de  $\chi_{cd}$  y  $\chi_{ad}$  en función de  $\mathcal{E}$ , como se puede observar en la Fig. 5.29.

Muestra	$V_\varepsilon - V_0$	$\varepsilon_c$ (%)	$\varepsilon$ (%)	$\varepsilon_a$ (%)	$\chi_{cd}$ (%)	$\chi_{ad}$ (%)
PE - 7	4.8	0.02	0.9	1.31	0.71	99.29
PE - 9	7.2	0.03	1.3	2.34	1.03	98.97
PE - 8	9.7	0.04	1.7	3.11	1.08	98.92
PE - 12	8.8	0.037	1.5	2.80	1.16	98.84
PE - 10	15.21	0.063	2.9	5.62	1.06	98.83

**Tabla 5.7** Valores de la diferencia entre el volumen real de la celda unitaria y su valor standard, porcentaje de defectos en zona cristalina, porcentaje total de defectos y lo mismo pero en zona amorfa, fracciones relativas de defectos en zonas cristalina y amorfa con relación al porcentaje total.



**FIG. 5.29** Representación gráfica del porcentaje relativo de defectos cristalinos  $\chi_{cd}$  y del porcentaje relativo de defectos amorfos  $\chi_{ad}$  en función de la concentración total de defectos  $\varepsilon$ .

También podemos relacionar estos resultados de la concentración de defectos de la zona paracristalina (microfallas, microorificios, etc) : $\epsilon_c$  que hemos expuesto en la anterior Tabla 5.7, con otros valores que presentamos en el capítulo 2, en la Tabla 2.6, en la que aparecían el porcentaje de dominios cuasicristalinos totales : C (%) y el porcentaje de dominios de la zona amorfo - anisótropa o fase de unión entre dos cuasicristalinas sucesivas : A(%), a las que si restamos, respectivamente los porcentajes de defectos cristalinos y amorfos anteriores, resulta el *porcentaje de dominios paracristalinos puros totales*:

$$P(\%) = C(\%) - \epsilon_c(\%), \quad (5.17)$$

así como el *porcentaje de dominios amorfo - anisótopos puros totales*, que viene expresados por

$$D_{A-A} = A(\%) - \epsilon_a(\%). \quad (5.18)$$

cuyos valores vienen expuestos en la Tabla 5.8.

Muestra	$X_{cx}(\%)$	P(%)	$D_{A-A}$
PE - 7	31.5	4.88	15.29
PE - 9	44.9	6.27	9.96
PE - 8	45.6	7.66	8.99
PE - 12	47.1	7.76	8.80
PE - 10	49.1	-	-

**TABLA 5.8** Valores de los porcentajes de dominios paracristalinos puros y dominios amorfo - anisótopos puros, junto con el grado de cristalinidad por rayos X.

La muestra PE -10 carece de valores pues en la sección 2.4 no pudieron obtenerse directamente valores concretos para C y A.

Análogamente al tratamiento anterior de la presente sección, también podemos calcular el *porcentaje relativo de dominios cuasicristalinos con respecto al porcentaje total* que no es cristalino ni amorfo puros :  $X_{cp} - X_{cx}$ , mediante la expresión

$$\chi_c = \frac{CX_{RC}}{X_{cp} - X_{cx}}, \quad (5.19)$$

De igual manera, podemos obtener el porcentaje relativo de dominios amorfo - anisótopos con respecto al porcentaje total, que vendrá expresado mediante

$$\chi_A = \frac{A(1 - X_{RC})}{X_{cp} - X_{cx}}, \quad (5.20)$$

Mediante un razonamiento análogo, podemos también encontrar los valores de los *porcentajes relativos de los dominios cuasicristalinos puros respecto del total*, mediante la expresión

$$\chi_{cp} = \frac{P \cdot X_{RC}}{X_{cp} - X_{cx}} \quad (5.21)$$

y, análogamente también tendremos los *porcentajes relativos de los dominios amorfo - anisótropos puros respecto del total*, que vendrá expresado por

$$\chi_{Ap} = \frac{D(1 - X_{CR})}{X_{cp} - X_{cx}} \quad (5.22)$$

que exponemos en la Tabla 5.9.

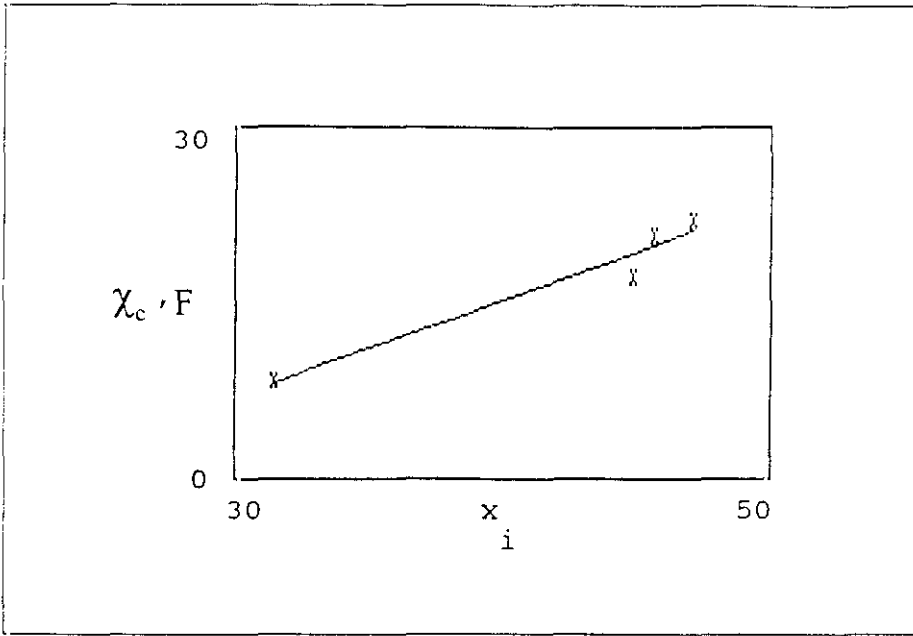
Muestra	$X_{cx}(\%)$	$\chi_c$	$\chi_A$	$\chi_{cp}$	$\chi_{Ap}$
PE -7	31.5	8.28	47.27	8.25	45.94
PE -9	44.9	17.34	32.27	17.26	26.13
PE -8	45.6	20.73	28.54	20.62	21.20
PE -12	47.1	22.07	27.00	21.96	20.46
PE -10	49.1	-	-	-	-

**TABLA 5.9** Valores de los porcentajes relativos de los dominios cuasicristalinos y amorfo - cristalinos normales y puros respecto de su valor total, junto con el grado de cristalinidad.

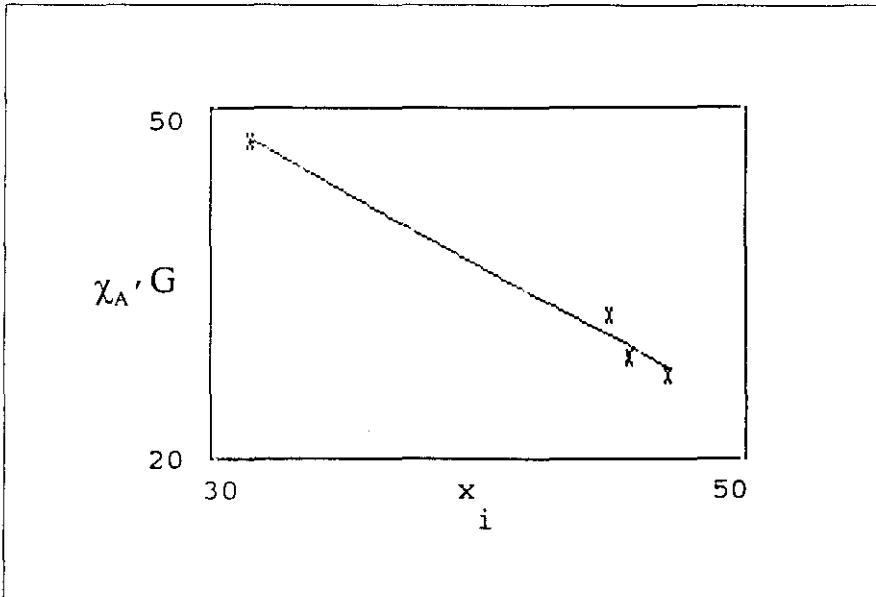
Hemos de hacer constar que en este apartado no hemos tenido en cuenta los valores de la paracristalinidad obtenidos a partir de la ecuación de Clausius Mosotti generalizada pues con ella sólo obtenemos los porcentajes medios sobre las dos direcciones de las líneas neutras, mientras que, con el procedimiento de la densidad, obtenemos los porcentajes medios totales.

Finalmente vamos a representar gráficamente los valores de  $\chi_c$  y  $\chi_A$  es función de los valores del grado de cristalinidad  $X_{cx}$ , pero no representamos las otras dos  $\chi_{cp}$  y  $\chi_{Ap}$  en función del mismo parámetro  $X_{cx}$ , pues obtendremos resultados similares (Figs 5.30 y 5.31)

Si los valores del porcentaje relativo de dominios cuasicristalinos  $\chi_c$  los ajustamos por mínimos cuadrados obtenemos una recta de regresión  $F = m_1 x_c + c_1$ , cuyos parámetros representativos valen  $m_1 = 0.8372$ ,  $c_1 = -18.2879$ , con un *coeficiente de correlación*  $r_1 = 0.9762$ . Análogamente, podemos hacer con los valores del porcentaje relativo de dominios amorfo - anisótropos  $\chi_A$ , con lo que obtenemos la recta de regresión  $G = m_2 x_c + c_2$ , con parámetros representativos  $m_2 = -1.2657$ ,  $c_2 = 87.2706$  y



**FIG. 5.30** Representación gráfica de los valores de  $\chi_c$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , junto con su recta de regresión F.



**FIG. 5.31** Representación gráfica de los valores de  $\chi_A$  en función del grado de cristalinidad  $X_c$ , junto con su recta de regresión

un coeficiente de correlación  $r_2 = 0.9906$ . Para establecer una comparación entre los porcentajes relativos de la Fig. 5.29 y los presentes de las anteriores Figs. 5.30 y 5.31, observamos que en este último caso las pendientes son mayores, en consecuencia existe mayor variación porcentual relativa entre los dominios cuasicristalinos y amorfo-anisotropos con el crecimiento del grado de cristalinidad, que entre los defectos contenidos en estos mismos dominios con éste parámetro básico.

## 5.4 FUNCIONES DE ORIENTACION.

### 5.4.1 Concepto de funciones de orientación.

El concepto de *función de orientación* fué creado por P.H. Hermans y colaboradores [5.40], para especificar cuantitativamente el grado de orientación axial en fibras semicristalinas de celulosa. Tales funciones tienen la forma general

$$f_{\phi} = \frac{1}{2} \left[ 3(\overline{\cos^2 \phi}) - 1 \right] = 1 - \frac{3}{2}(\overline{\sin^2 \phi}), \quad (5.17)$$

donde  $\overline{\cos^2 \phi}$  y  $\overline{\sin^2 \phi}$  representan, respectivamente, el valor medio de los cuadrados del coseno y del seno del ángulo que forma un cristal determinado y el eje de la fibra como dirección de referencia (calculados sobre la distribución estadística de los microcristales).

La naturaleza de estas funciones implica que tanto los ejes cristalográficos, que considera como ya especificados, posean simetría cilíndrica con respecto al eje de referencia, o bien que su anisotropía pueda considerarse uniáxica.

Más tarde, Stein [5.41] extiende la anterior función de Hermans solamente para orientación axial, para especificar *el grado de orientación de cada uno de los ejes cristalográficos de un cristal aleatorio con respecto a una dirección prefijada tomada como referencia*, para lo cual, se establecen tres funciones semejantes a la anterior

$$f_{\alpha} = \frac{1}{2} \left[ 3(\overline{\cos^2 \alpha}) - 1 \right], \quad (5.18)$$

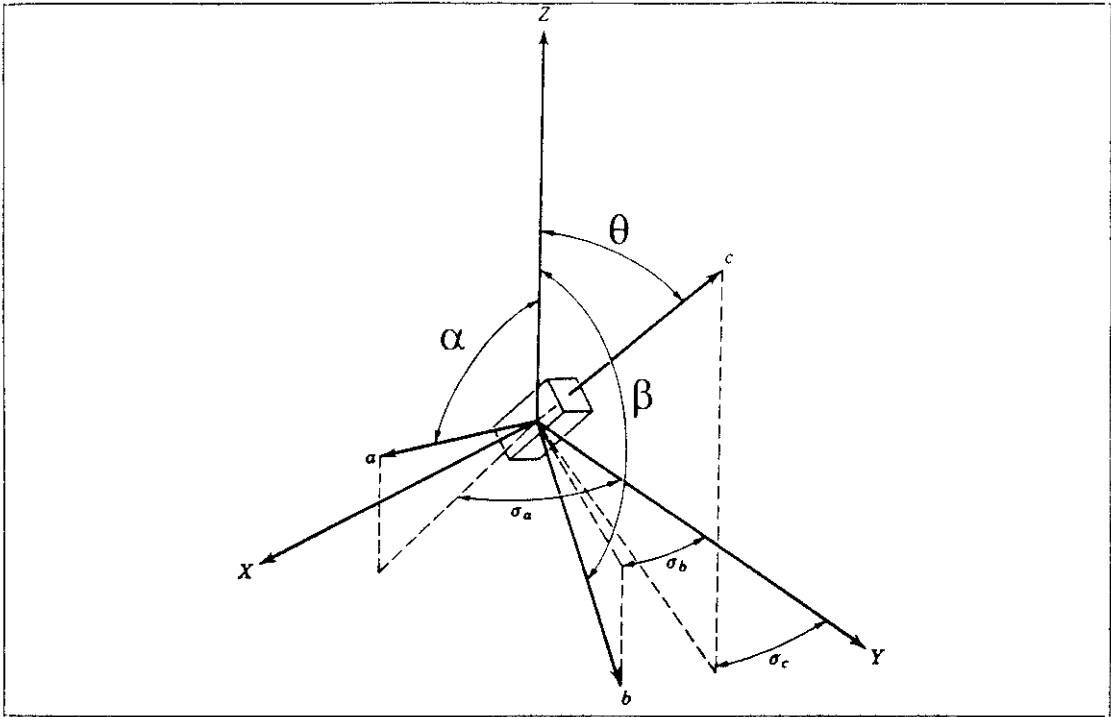
$$f_{\beta} = \frac{1}{2} \left[ 3(\overline{\cos^2 \beta}) - 1 \right], \quad (5.19)$$

$$f_{\theta} = \frac{1}{2} \left[ 3(\overline{\cos^2 \theta}) - 1 \right]. \quad (5.20)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$  son los ángulos formados por los tres ejes cristalográficos  $X_a$ ,  $Y_b$  y  $Z_c$  y el eje  $Z$ , tomado como dirección principal de referencia, según el esquema expuesto en la Fig. 5.33.

Para la distribución de orientación axial (respecto de  $Z$ ), podemos ignorar los tres ángulos azimutales  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  y  $\sigma_c$ , que se supone que presentarán una distribución uniforme entre 0 y  $2\pi$ .

Como se muestra en la sencilla Tabla 5.10,  $\overline{\cos^2 \phi_i}$ , para cada eje cristalográfico  $i = a, b, c$ , alcanza el valor 1 para un perfecto alineamiento con el eje  $Z$ ,  $1/3$  para una alinea-



**FIG. 5.33** Diagrama que muestra gráficamente la relación de los ángulos que forman los ejes cristalográficos del cristal aleatorio con la dirección Z.

ción totalmente aleatoria y 0 para una exacta perpendicularidad con Z. A su vez, la función de orientación  $f_\phi$  toma, en cada uno de estos casos, los respectivos valores de 1, 0 y -1/2.

Parámetro	Orientación respecto de la dirección de referencia Z.		
	Paralelo	Aleatoria	Perpendicular
$\overline{\cos^2 \phi_i}$	1	1/3	0
$f_\phi$	1	0	-1/2

**TABLA 5.10** Valores de  $\overline{\cos^2 \phi_i}$  y de  $f_\phi$  en los tres estados básicos de orientación.

Si, como en este caso, tratamos con el sistema ortorrómbico en que los tres ejes cristalográficos son ortogonales, se verifica

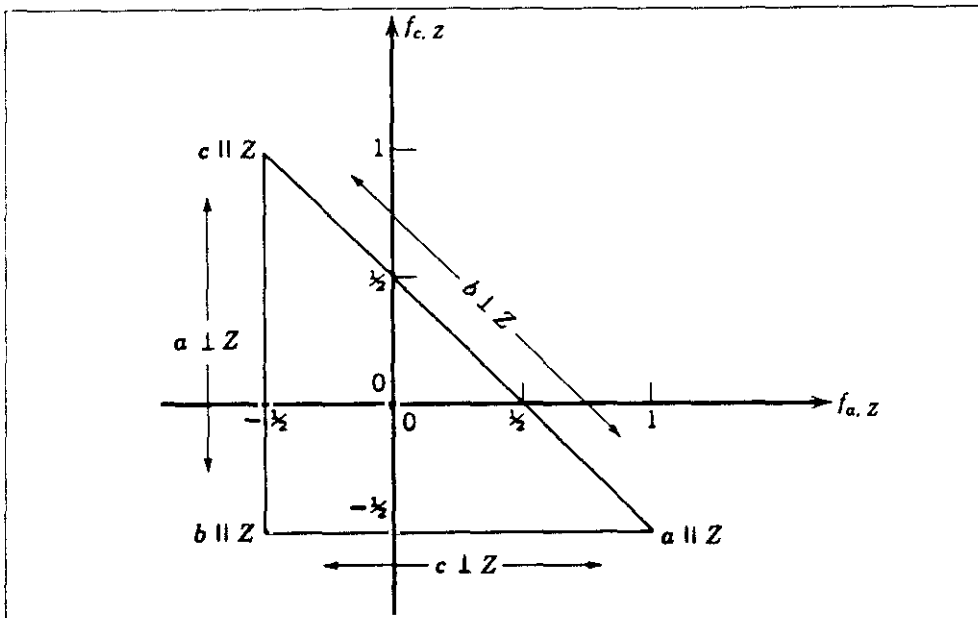
$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \theta = 1, \quad (5.21)$$

lo cual implica que

$$f_{\alpha} + f_{\beta} + f_{\theta} = 0. \quad (5.21)$$

De ésto resulta, que, sólomente son necesarias dos funciones (o factores) de orientación para especificar la orientación de los elementos cristalinos (en nuestro caso conseguiremos  $f_{\alpha}$  y  $f_{\beta}$ ). Funciones que pueden representarse por puntos en un diagrama ternario, como se muestra en la Fig. 5.34.

En este diagrama, el origen del sistema de referencia, que está en el baricentro del triángulo, representa el estado de un material totalmente *aleatorio* o desordenado (como si fuera amorfo) mientras que cada uno de los tres vértices representa a la unidad; es decir, el total paralelismo de cada uno de los tres ejes con el  $Z$ :  $z_c \parallel Z$ ,  $y_b \parallel Z$  y  $x_a \parallel Z$ .



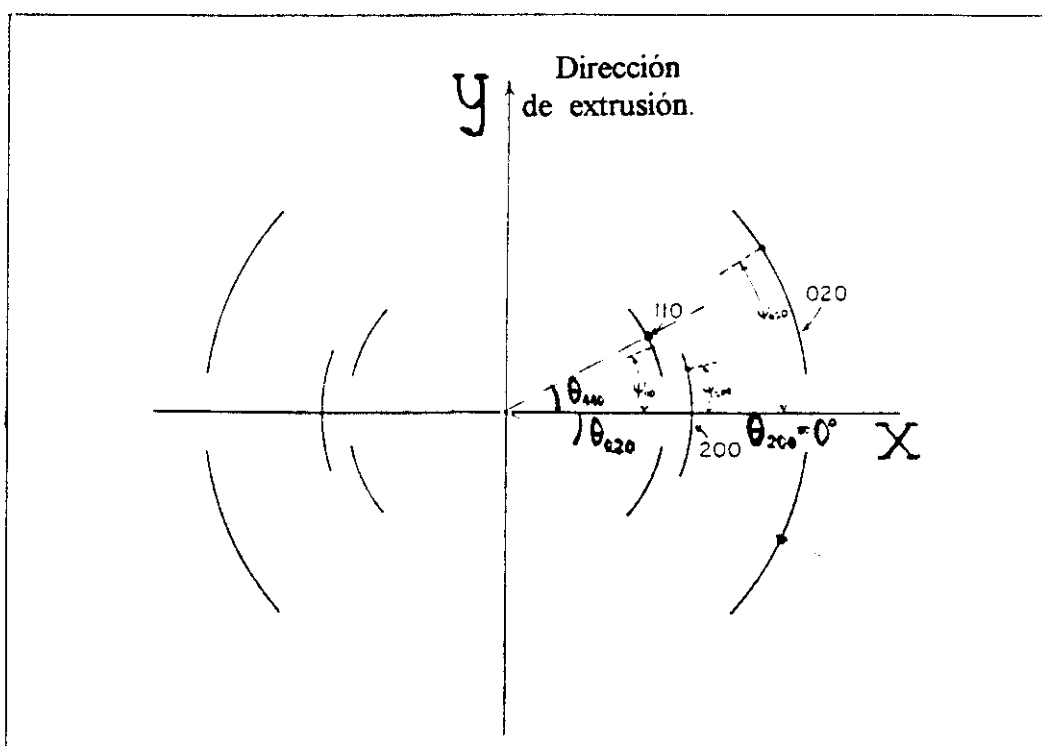
**FIG. 5.34** Representación gráfica de la orientación axial por puntos contenidos en un triángulo rectángulo como diagrama ternario.

Por otro lado, los puntos opuestos, o sea, los centros de los tres lados del triángulo representan exactamente lo contrario, es decir que sus ejes cristalográficos son perpendiculares al eje de referencia  $Z$ , representado por  $z_c \perp Z$ ,  $y_b \perp Z$  y  $x_a \perp Z$ .

En general, cualquier variación en el factor de orientación ocurrido por tratamientos mecánicos o térmicos, o ambas simultáneamente, pueden determinarse perfectamente por el cambio de posición de un punto dentro del citado triángulo. También aquí, una vez determinados los valores de  $f_{\alpha}$  y  $f_{\beta}$ , representaremos los valores correspondientes a las cinco muestras en un diagrama de este tipo.

Para ésto, hemos de recurrir a los resultados de difracción de rayos X por ángulos altos, cuyos resultados se mostraron en el epígrafe anterior 5.2.3. Para nuestro propósito, hemos de estudiar los círculos de Debye (sobre los negativos de las fotos correspondientes) relativos a los planos cristalográficos generales  $(h, 0, 0)$  y  $(0, k, 0)$ , que en nuestro caso resultan ser  $(2, 0, 0)$  y  $(0, 2, 0)$ . Para representarlos se consideran unos ángulos variables, medidos desde el eje de referencia X, que vamos a designar por  $\phi_{200}$  y  $\phi_{020}$ , respectivamente, que se observan en la Fig. 5.35, donde están representados estos ángulos, así como los correspondientes ángulos de Bragg (fijos) de las posiciones de cada uno de los citados planos, representados por  $\theta_{200}$  y  $\theta_{020}$ .

Las orientaciones de los microcristales, aumentando la intensidad de difracción en tales puntos, vienen especificadas por las ecuaciones:



**FIG. 5.35** Esquema general de una difracción de rayos X por ángulos altos en que están representados los ángulos representativos.

$$\cos \alpha = \cos \theta_{200} \operatorname{sen} \phi_{200}, \quad (5.23)$$

$$\cos \beta = \cos \theta_{020} \operatorname{sen} \phi_{020}, \quad (5.24)$$

Entonces, en relación con éstas, las funciones de orientación (5.18) y (5.19) vienen expresadas por

$$f_{\alpha} = \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \cos^2 \theta_{200} \overline{\text{sen}^2 \phi_{200}} \right) - 1 \right], \quad (5.25)$$

$$f_{\beta} = \frac{1}{2} \left[ 3 \left( \cos^2 \theta_{020} \overline{\text{sen}^2 \phi_{020}} \right) - 1 \right]. \quad (5.26)$$

Los valores de  $\overline{\text{sen}^2 \phi_{hkl}}$  pueden ser obtenidos midiendo la intensidad (o densidad óptica) sobre la superficie del círculo de Debye correspondiente al plano  $(h,k,l)$ , entre 0 y  $2\pi$  e integrando se tiene:

$$I(\phi)_{hkl} = \int_{r_1}^{r_2} I(r, \phi) dr, \quad h = 2,0, \quad k = 0,2 \quad \text{y} \quad l = 0. \quad (5.27)$$

Aunque esta expresión en cuanto a  $h,k,l$  es enteramente general, la acotación anterior se refiere a nuestro caso particular. Esta expresión se refiere a la *intensidad relativa* (una vez descontado el fondo producido por la parte amorfa) para un ángulo variable  $\phi_{hkl}$ , y con ella ya podemos obtener la expresión deseada

$$\overline{\text{sen}^2 \phi_{hkl}} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi)_{hkl} \text{sen}^2 \phi_{hkl} \cos \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}{\int_0^{\pi/2} I(\phi)_{hkl} \cos \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}, \quad (5.28)$$

valor que habrá de ser tratado por procedimientos informáticos relativamente potentes, pues la medida de las intensidades, normalmente deducidas de sus respectivas densidades ópticas  $D$ , suministra ficheros con gran cantidad de información. La integral habría de extenderse entre 0 y  $2\pi$ , pero por tratarse de una distribución de máximos simétricos, bastará con hacerlo entre 0 y  $\pi/2$  y el factor se simplifica con el idéntico del denominador.

## 5.4.2 Resultados del tratamiento de datos.

A partir de aquí hemos procurado conseguir un procedimiento distinto del que usualmente aparece en la literatura [5.42 - 43 - 44], que consiste en medir con un procedimiento fotométrico lineal, sobre "cortes" diametrales, que varían periódicamente un número determinado de grados. Mientras que nosotros hemos sometido cada uno de los negativos de difracción de rayos X por ángulos altos, ya mencionados, a una *fotodigitalización* mediante un sistema de *microdensitometría de barrido* (PDS) *computarizada* por un equipo Perkin-Elmer, modelo 1010M que permite medir la densidad óptica  $D(x,y)$ , en microsuperficies cuadradas de  $50 \mu$  de lado, en trayectorias lineales sucesivas y paralelas, que "barren" la superficie total ocupada por el *primer cuadrante* de los citados negativos.

Este procedimiento nos ha proporcionado cinco ficheros de unas 600 filas por 900 columnas aproximadamente que, pasados a ficheros .DAT, ocupan entre 9 y 10 MB.

Entonces, a partir de conocida definición de la densidad óptica  $\equiv$  absorbancia, podemos sustituir el valor de la intensidad en las integrales

$$dI(\phi) = I(\phi)d\phi = I_0 \int_{r_1}^{r_2} 10^{-D(r,\phi)} ds = \left[ I_0 \int_{r_1}^{r_2} 10^{-D(r,\phi)} r dr \right] d\phi, \quad (5.29)$$

Por tanto, si la expresión (5.28) la expresamos por el cociente de dos integrales, designadas por  $\omega_1$  y  $\omega_2$  respectivamente, nos queda

$$\omega_1 = 4I_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{r_1}^{r_2} 10^{-D(r,\phi)} \text{sen}^2(\phi) \cos(\phi) r dr d\phi, \quad (5.30)$$

y

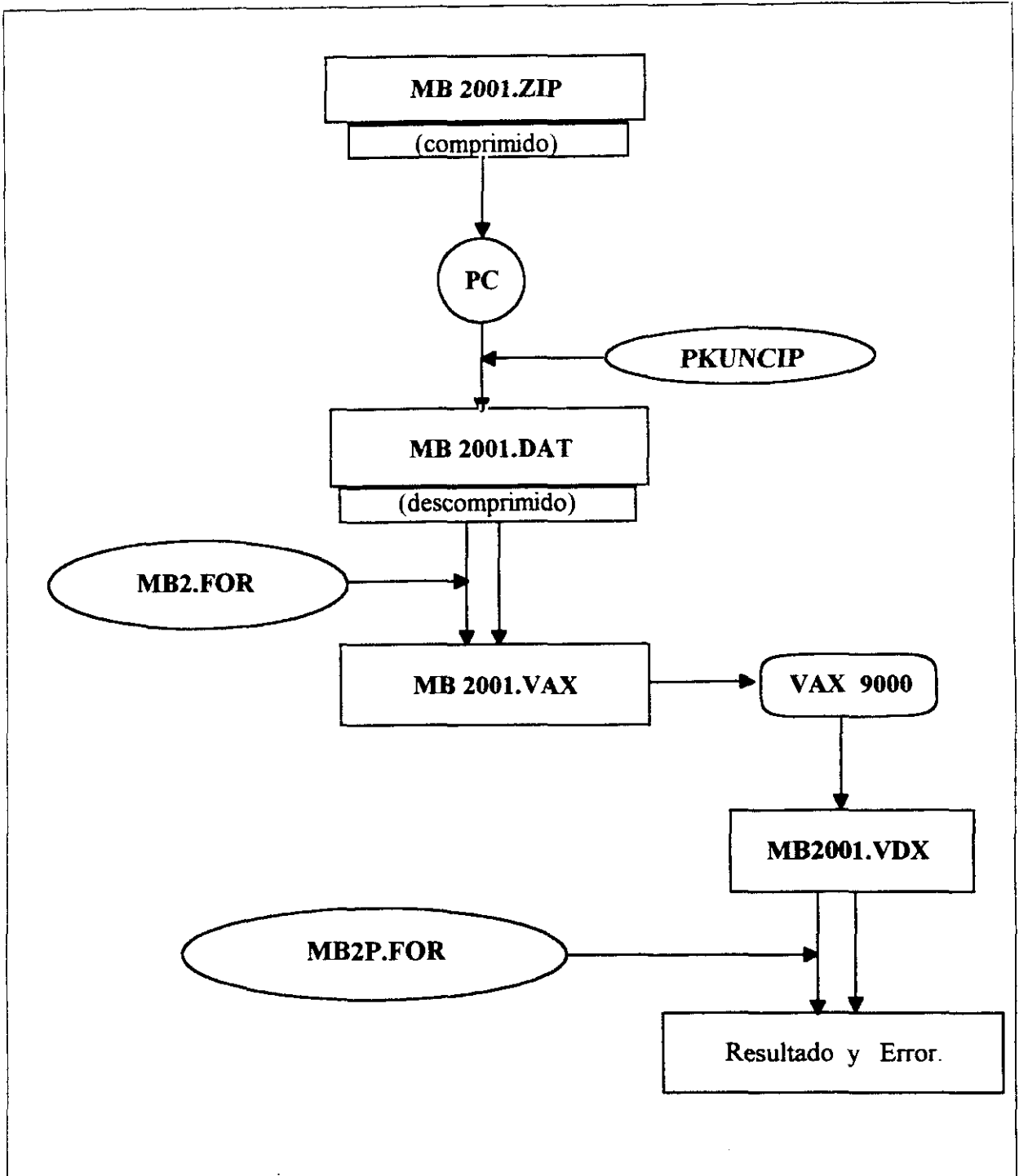
$$\omega_2 = 4I_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{r_1}^{r_2} 10^{-D(r,\phi)} \cos(\phi) r dr d\phi. \quad (5.31)$$

Integrales que han sido calculadas por métodos numéricos directamente en coordenadas cilíndricas, pues lo hemos planteado supuesto que se trata de cristales *uniáxicos*.

Una vez aclaradas las bases matemático - físicas en que se basan estos conceptos, vamos a describir el método informático seguido para la ejecución del cálculo de estas dos integrales, que ha sido planteado según el diagrama de bloques que aparece en la Fig. 5.36.

El problema numérico ha sido tratado en el Sistema Informático (Centro de proceso de Datos) de la U.C.M.(Moncloa), dotada de un computador I.B.M. VAX - 9000, con 250 MB de memoria RAM. En cuanto al material instalado, formando parte de los programas, para su elaboración hemos utilizado, del *Tomo de Subrutinas FORTRAN "IMSL MATH / Library"*, versión 1.1, distribuido por IMCL, inc. Houston(Texas), de donde hemos tomado la subrutina *DQAND (modo Doble Precisión)*, que consiste en plantear la resolución de una integral  $n$  - dimensional sobre un hiperrectángulo por método iterativo numérico, que también nos suministra una estimación del error absoluto. Como referencia de este algoritmo de cálculo tenemos [5.45], cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.11.

En principio hubiéramos tenido que hacer dos cálculos separados, uno para  $f_\alpha$  y otro para  $f_\beta$ , pero como ocurre que para todas las muestras el ángulo de Bragg  $\theta_{200} = \pi/2$ ,  $\cos \theta_{200} = 0$ , y al sustituirlo en (5.23) resulta  $\cos \alpha = 0$ , para cualquier valor del otro factor, al sustituir en (5.18) se verifica *para todas las muestras* que  $f_\alpha = -1/2$ , lo cual se traduce a *que el eje cristalográfico  $x_\alpha$  es exactamente perpendicular al eje de referencia Z*, que consideramos a su vez *perpendicular a la superficie*.



**FIG. 5.36** Diagrama de bloques que indica el proceso informático de resolución de las integrales dobles del texto  $\omega_1$  (5.28) y  $\omega_2$  (5.29).

Sin embargo, para el círculo (o anillo) correspondiente al plano (0,2,0) que como sabemos corresponde a la función  $f_\beta$  su ángulo de Bragg respectivo vale  $\theta_{020} \approx 0^\circ$ , por tanto,  $\cos^2 \beta \cong \overline{\text{sen}^2} \phi_{020}$ . En este caso, para obtener su valor sí que hemos de aplicar todos los procedimientos de integración anteriormente referidos. Y para determinar los límites radiales de integración  $r_1$  y  $r_2$ , mediremos lo más exactamente posible las distancias del centro a cada uno de los círculos límite en mm. y, luego dividiendo por 50 se obtienen el orden de columna que corresponde a cada radio.

Efectuadas todas las operaciones y procedimientos ya expuestos, cuyos datos aparecen en las tres primeras columnas de la Tabla 5.11, se obtienen los siguientes resultados parciales que aparecen en sus tres últimas columnas.

Muestra	Dim. fichero	$r_1$	$r_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1/\omega_2 (10^{-3})$
PE - 7	623 x 966	560	600	$5608 \pm 49$	$15628 \pm 87$	$359 \pm 5$
PE - 9	689 x 965	560	600	$6008 \pm 38$	$18054 \pm 104$	$333 \pm 4$
PE - 8	633 x 906	540	600	$9158 \pm 03$	$25124 \pm 16$	$364 \pm 0$
PE - 12	628 x 927	530	600	$9756 \pm 31$	$28444 \pm 231$	$343 \pm 4$
PE - 10	675 x 939	530	580	$7472 \pm 53$	$20949 \pm 71$	$357 \pm 4$

**TABLA 5.11** Valores de las dimensiones de los ficheros de microdensitometría, límites del comienzo y final del círculo de Debye (0,2,0) y los resultados de las dos integrales así como su cociente =  $\overline{\text{sen}^2} \phi_{020}$ .

Si ahora tomamos los valores expuestos de  $\omega_1/\omega_2$  y los sustituimos en la expresión (5.19) obtenemos los valores definitivos de  $f_\beta$ , y como el valor de  $f_\alpha = -0.5$  es fijo, por la expresión (5.22), se despejan los de  $f_\theta$ , cuyos resultados definitivos se exponen en la Tabla 5.12.

Muestra	$f_\alpha (10^{-3})$	$f_\beta (10^{-3})$	$f_\theta (10^{-3})$
PE - 7	$-500 \pm 13$	$38 \pm 4$	$462 \pm 17$
PE - 9	$-500 \pm 13$	$-1 \pm 0$	$501 \pm 13$
PE - 8	$-500 \pm 13$	$47 \pm 0$	$453 \pm 13$
PE - 12	$-500 \pm 13$	$14 \pm 2$	$486 \pm 16$
PE - 10	$-500 \pm 13$	$35 \pm 3$	$465 \pm 15$

**TABLA 5.12** Valores definitivos de las tres funciones (o factores) de orientación correspondientes al PEBD.

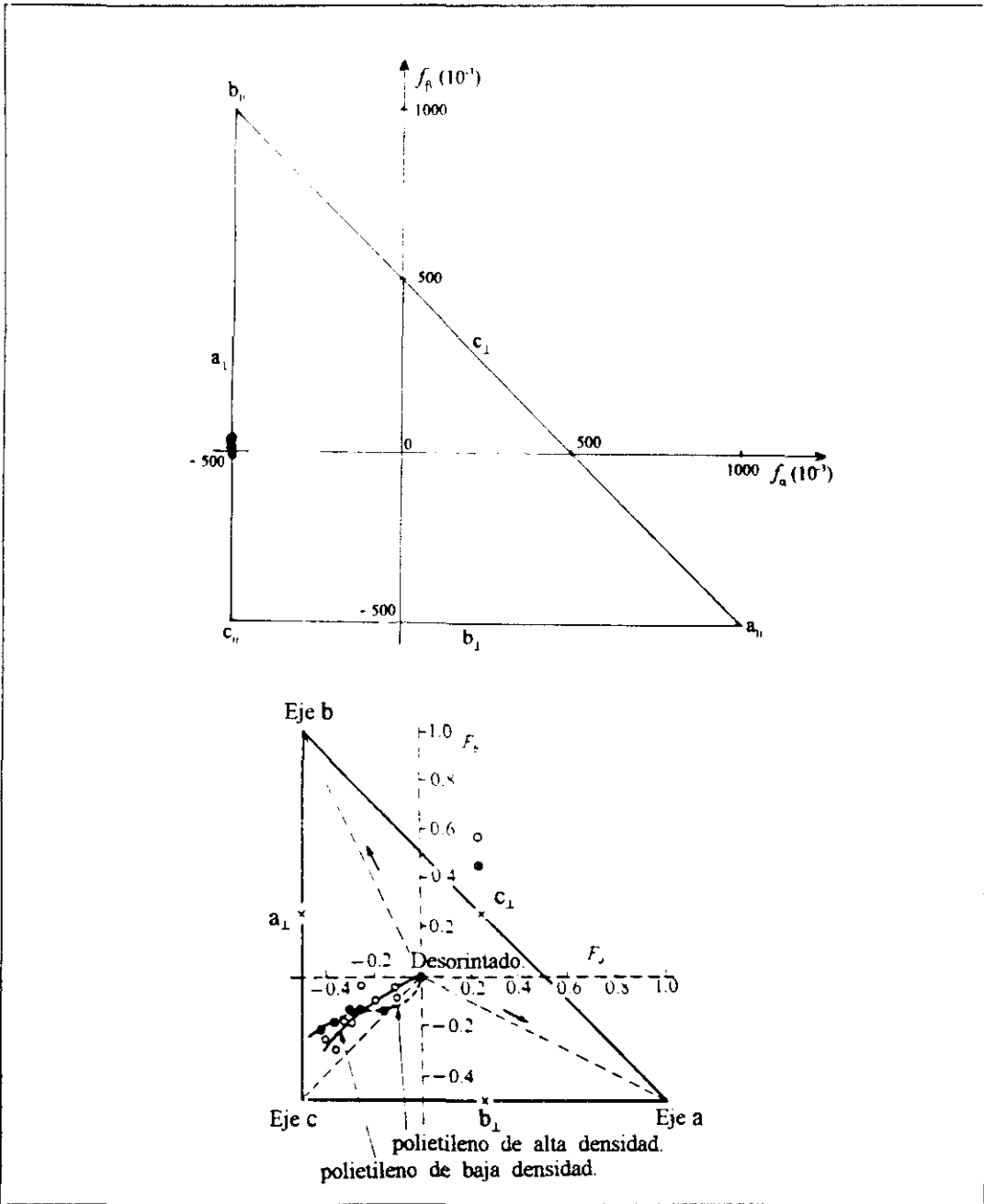
Finalmente, también podemos calcular los *valores medios* de los ángulos  $\beta$  y  $\theta$ , elementos que por su carácter estadístico indican ser los valores más probables o que más veces están orientados los ejes  $y_b$  y  $z_c$ , aunque pueden ser más teóricos que reales, pues por la experimentación nos resulta que el eje correspondiente al parámetro  $c$  es casi perpendicular a la superficie lateral. Ambos ángulos han de ser complementarios por necesidad geométrica, y para calcular el primero  $\beta$  basta extraer la raíz cuadrada de los valores dados en la séptima columna de la Tabla 5.11, y de éste valor del coseno, hallar qué ángulo le corresponde, mientras que el segundo  $\theta$  puede despejarse del valor obtenido de la relación (5.21), ya que los otros dos cosenos son conocidos. Todos estos resultados se exponen en la Tabla 5.13.

Muestra	$\alpha(\pm 1^\circ)$	$\beta(\pm 1')$	$\theta(\pm 1')$
PE - 7	90°	53° 12'	36° 47'
PE - 9	90°	54° 46'	35° 13'
PE - 8	90°	52° 51'	37° 8'
PE - 12	90°	54° 9'	35° 50'
PE - 10	90°	53° 19'	36° 40'

**TABLA 5.13** Valores medios de los tres ángulos que forman los ejes cristalográficos con la dirección Z.

Analicemos que consecuencias físicas microestructurales tienen, tanto los anteriores valores de los factores de orientación, como de los valores medios de los ángulos correspondientes, que son factores equivalentes. En definitiva, respecto del ángulo  $\alpha$ , implica que el eje  $X_a$  es *perpendicular* a Z, y por tanto, en esta dirección se encuentra la arista a de la celdilla unitaria que, en consecuencia será también paralela a la superficie del film. Respecto al ángulo  $\beta$  resulta que  $y_b$  es *casi totalmente aleatorio*, ya que según la teoría, la aleatoriedad *total* ocurre para  $f_{\phi T} = 0 \Leftrightarrow \overline{\cos\phi T} = \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow \overline{\phi T} = 54^\circ 44'$ . Por tanto, los ángulos  $\beta$  que se hallan en la Tabla 5.4.4 difieren de éste en  $\pm 1^\circ 30'$  como máximo, lo cual justifica nuestra afirmación. Pero, también esta aleatoriedad sobre el eje  $y_b$  implica otra aleatoriedad sobre el tercer eje  $Z_c$  respecto de Z, ya, como sabemos,  $\theta$  es complementario de  $\beta$ . En consecuencia,  $\theta_T = 36^\circ 16'$ , valor sobre el que oscilan nuestros resultados, mas por necesidades geométricas y estructurales (conservación de ángulos internos de la celdilla) que, por realidad, ya que por abundantes pruebas experimentales, deducimos que la arista c, y por tanto su eje, podemos considerarlo perpendicular a la dirección Z es decir, perpendicular a la superficie lateral, y en el mismo plano que  $X_a$ .

Para finalizar este epígrafe vamos a representar axialmente, en un diagrama ternario, como el ya expuesto en la Fig. 5.34, cuya visión gráfica completará nuestro conocimiento analítico sobre la situación de los ejes soportes de a y b. Además esto nos permitirá compararla con la gráfica del mismo tipo, correspondiente al LDPE sometido a estiramiento en frío, publicada en [5.46], gráfica que incluimos con la anterior en la Fig. 5.37.



**FIG. 5.37** A) Representación gráfica ternaria de los valores de ambas funciones de orientación para las muestras de polietileno de baja densidad. B) Gráfica (o) obtenida para el mismo tipo de material, sometido a estiramiento en frío [5.46].

Como resultado de la comparación gráfica anterior, podemos apreciar que el material estirado en frío ( puntos o de la gráfica B), tienen unos valores mayores de  $-0.5$  para ambas funciones de orientación, lo cuál significa que sus elementos cristalinos han perdido aleatoriedad y se hallan *más* orientados que los de las muestras incluidas en la gráfica A, cuyo proceso de extrusión no ha producido prácticamente ningún estiramiento, quedando bastante aleatoriedad en su dirección  $Y_b$ , ya que sus valores son todos  $-0.5$ , como puede observarse en la gráfica A de la Fig. 5.37.

## 5.5 UN POSIBLE MODELO OPTICO - MICROESTRUCTURAL.

### 5.5.1 Introducción.

El propósito de este epígrafe será crear, en primer lugar, una escala o vía de elementos estructurales que describan de *macro* a *micro*, en diversos pasos, toda la arquitectura material que hayamos podido encontrar y que, a su vez, satisfagan todas las propiedades y pruebas experimentales a las que hemos sometido las muestras de polietileno de baja densidad (PEBD) con que hemos trabajado..

Después, ya en la última escala, en el elemento base de la microfibrá, que es por lógica la *celda base cristalográfica*, vamos a *inscribir espacialmente* con algunas modificaciones la *superficie de representación indicativa*, con objeto de tratar de explicar como, en el presente caso, reaccionará la materia polimérica ante el paso de las ondas electromagnéticas, a nivel ultramicroscópico, tanto del espectro visible como de las asociadas a los haces de electrones acelerados por un potencial de  $2 \cdot 10^5$  voltios en el interior del microscópio electrónico.

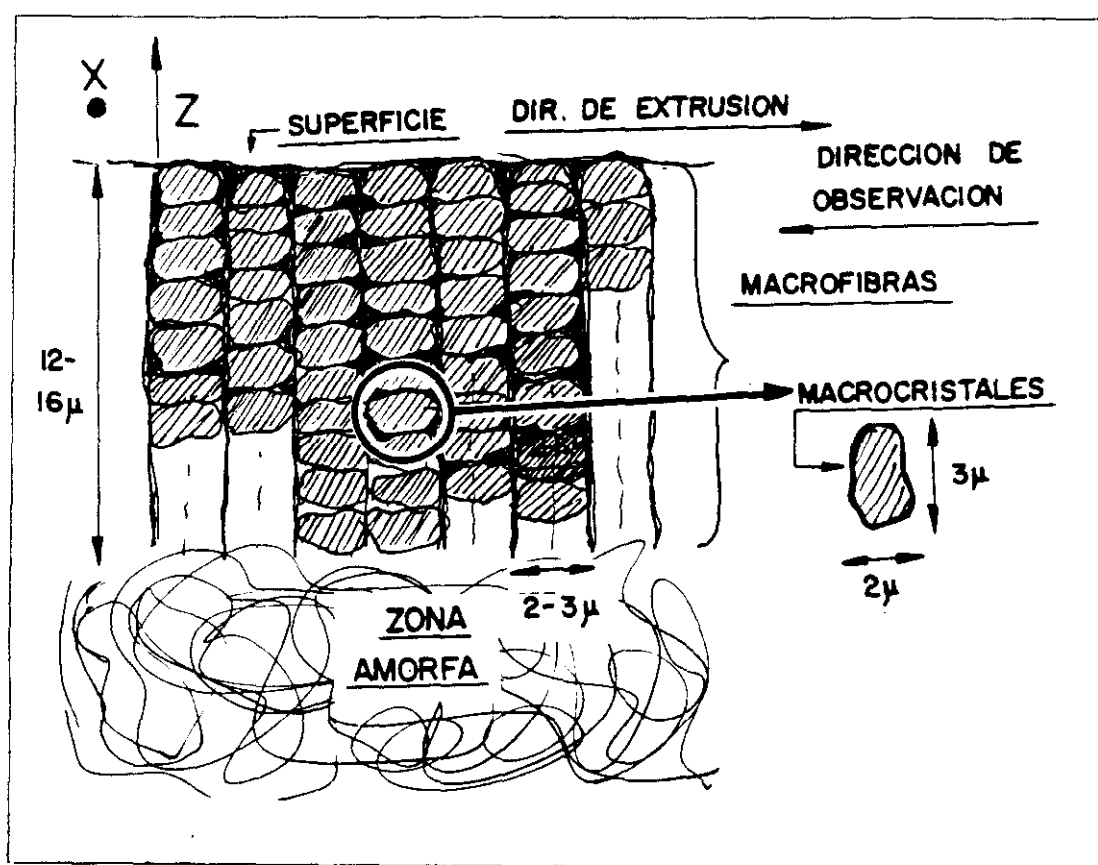
Es decir, pretendemos tratar de armonizar, la respuesta óptica respecto de la situación de los polímeros con base ortorrómbica o hexagonal con ejes orto hexagonales que, como sabemos, corresponde al caso de los primeros que han sido sometidos a fuertes presiones, temperaturas o altas dosis de radiación electromagnética en el que se produce, como se ha mostrado, este cambio en el sistema cristalográfico.

También conseguiremos establecer unas sencillas relaciones entre los valores de los tres índices de refracción encontrados y los parámetros cristalográficos, aceptando un tipo determinado de biaxialidad para después, tomando como base estas razones, obtener los nuevos valores del índice de refracción que deberán presentar este polietileno después de pasar al nuevo sistema hexagonal con ejes orto hexagonales.

Todas estas divisiones, subdivisiones, clases y elementos cristalográfico - estructurales, que hemos introducido en la primera parte, son totalmente artificiosas, pues el material, a pesar de su diversidad o polimorfismo que presenta tanto en su forma como en sus propiedades, en esencia se comporta como un *todo* perfectamente *estable* y termodinámicamente *equilibrado*. Sin embargo, hemos recurrido a ellas como una manera de poder explicar y asimilar lo mejor posible, la microestructura de los films de polietileno de baja densidad.

## 5.5.2 Descripción estructural. Paso Macro → Microestructural.

Comparando las consecuencias obtenidas del diagrama de "sandwich", que se halla en la Fig. 5.6, con las fotografías N<sup>os</sup> 1 y 2 de la Fig. 5.13 efectuadas con el M.E. en bajos aumentos, podemos deducir que en la realidad no existen unos *macrocristales* (cuya existencia se comprueba por la fotografía 10 de la Fig. 5.15), más o menos alineados situados junto a la superficie por la acción de *vertido* (d'écoulement) al iniciarse el proceso de extrusión, sino que aparecen unos agregados de ellos, formando una especie de "tubos" o *macrofibras*, cuyo dibujo se halla en la Fig. 5.38, dentro de los cuales se colocan los *macrocristales* ordenados como "pastillas dentro de un tubo".

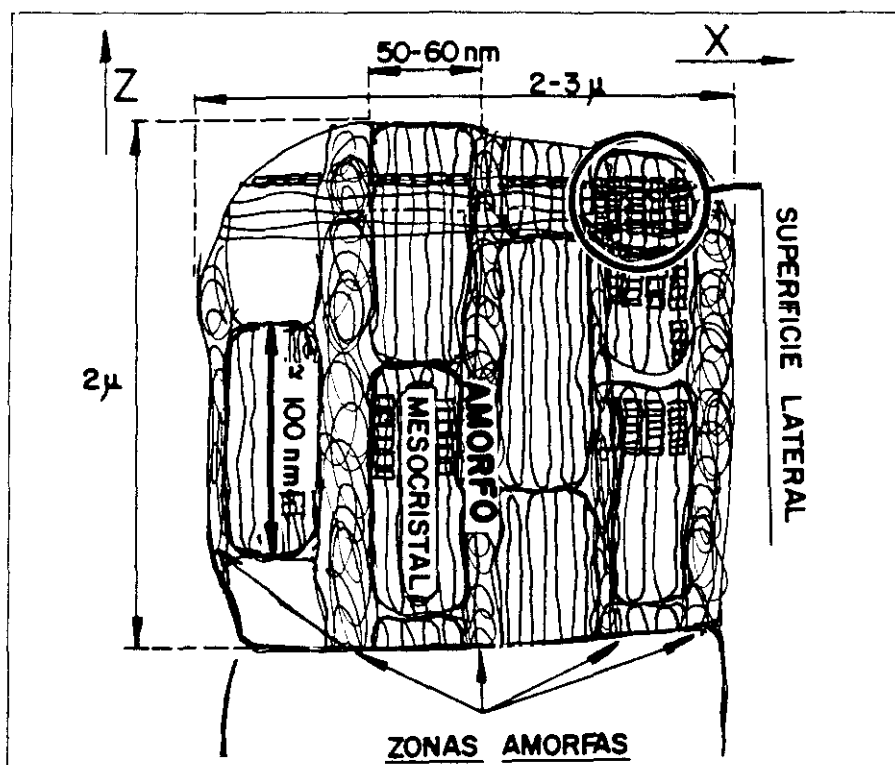


**FIG. 5.38** Dibujo que ilustra la colocación de los macrocristales dentro de las macrofibras, situadas perpendicularmente a la superficie.

Posiblemente, el ataque del ácido clorosulfónico, que penetra por los intersticios amorfos que forman su cubierta, disolviéndola total o parcialmente, y por tanto, liberándolos. Ello podría ser la causa de haber podido fotografiarlos sueltos en la mencionada Fig. 5.15 (10).

Estas macrofibras de diámetro 2-3  $\mu$ , según la fotografía (2) de la Fig. 5.13, también aparecieron fuera del material, como puede comprobarse en la fotografía A de la Fig. 3.36, hecha con el microscopio de polarización, tenían un diámetro medio de 5  $\mu$ , aproximadamente. Esta diferencia podría explicarse por la presencia de una "vainas" amorfa, como la que se observa desgarrada en un canto de la foto N° 8 de la Fig. 3B.74 mediante el microscopio de barrido, y son perpendiculares a la superficie del film (dirección Z).

Si ahora cambiamos la dirección de observación a -Y; es decir, en sentido contrario a la dirección de extrusión podemos ver en la Fig. 5.39 que cada macrocristal puede estar formado por otros elementos más pequeños que llamaremos *mesocristales*, de dimensiones 50 - 60 nm. de ancho por unos 100 nm. de largo, puestos en columnas y separados por otras zonas amorfas de 20 - 25 nm. de espesor.

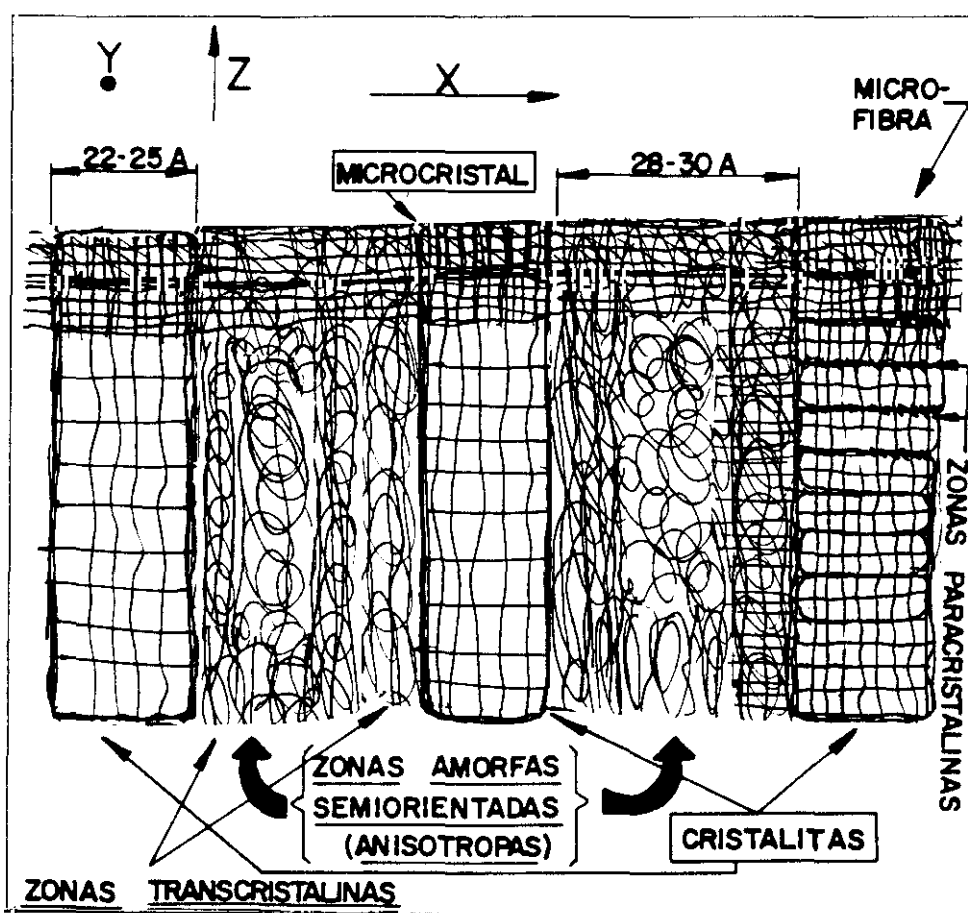


**FIG. 5.39** Dibujo que muestra la constitución de un *macrocristal* típico compuesto por columnas de *mesocristales*.

Si de uno de estos mesocristales, extraemos una parte para amplificación, con objeto de dilucidar su interior, podemos encontrar con una estructura del tipo "lamella" como puede apreciarse en la Fig. 5.40, (conocemos esta estructura, vista ya en las fotografías (15) y (16) de la Fig. 5.16 y en la fotografía (18) de la Fig. 5.17), con las zonas cristalinas formadas por *bloques* (de aproximadamente 100 *microcristales*) de una longitud aproximada de  $10^3$  Å, por una anchura de 22 - 25 Å, que vamos a designar como *cristalitas*, separadas por zonas amorfas semiorientadas (anisótropas) o mesomorfas, con un espesor medio de 28 - 30 Å (estas

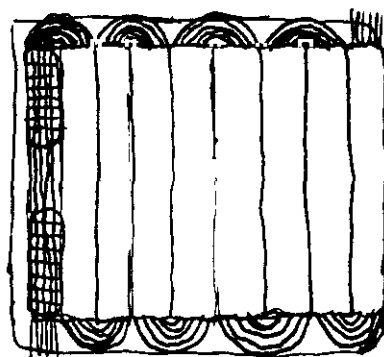
medidas son de nuestro polietileno particular), pues existen otros tipos que la capa cristalina llega a los 100 Å [5.15].

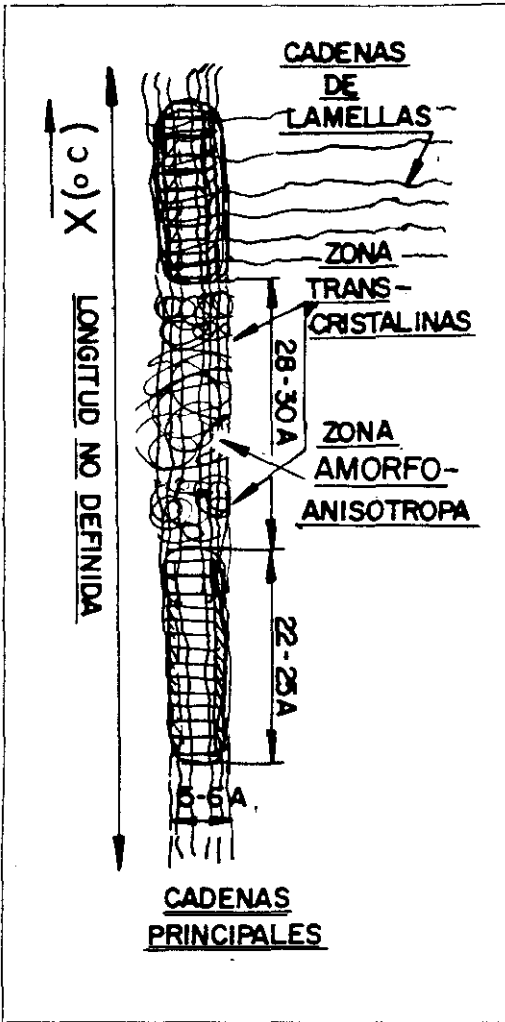
Los laterales de esta zona amorfa tienen mayor orientación pues están atravesadas por mayor número de *cadena lamellares* (las verticales), designándose como zonas *transcristalinas* pues las horizontales las designaremos como *principales*, por seguir la dirección del eje c (o X) y ser perpendiculares a la superficie lateral. Hay que hacer constar que en la zona frontera con los cristales aparecen zonas paracristalinas que van perdiendo el orden progresivamente hacia el centro de la capa amorfa.



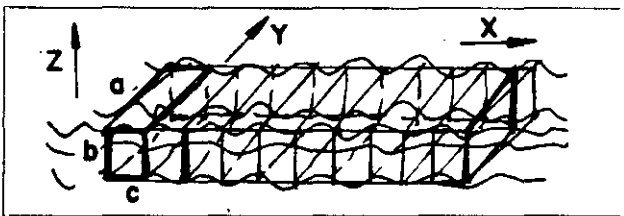
**FIG. 5.40** Dibujo de la zona lamellar con todos sus componentes y tamaños.

**FIG. 5.41** Anexo gráfico de la figura anterior que muestra la unión que existe entre las cristalitas de una zona lamellar.

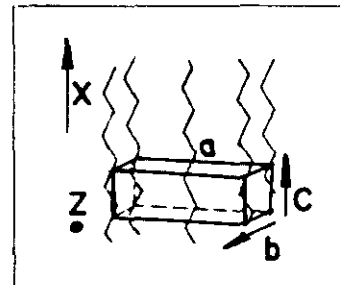




**FIG. 5.42** Ampliación de "una" microfibrilla con sus partes cristalina = *microcristal* y sus partes amorfo - anisótropas.



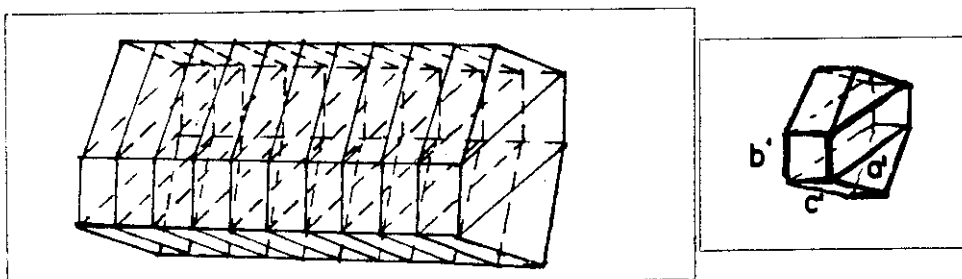
Si consideramos todos los microcristales de la primera fila que van de izquierda a derecha, unidos por las cinco cadenas básicas principales [ véase Fig. 5.9 (a)], constituyen lo que llamaremos una *microfibrilla*, pero hemos de hacer constar que éstas no están aisladas sino que todas se hallan unidas por una especie de "puentes", formando cadenas muy largas, replegadas en las zonas cristalinas. Por tanto, lo mismo podemos afirmar de las microfibrillas, que, en realidad es una de gran longitud, como se observa en la Fig. 5.41. Para aclarar más esta estructura hemos representado su ampliación en la Fig. 5.42. Como la longitud de la zona lamellar puede ser muy larga y ancha, no podemos dar una cota de su longitud, ni del número de microcristales que puede contener; únicamente sabemos que estos poseen una longitud de 22 -25 Å, y están separados por zonas amorfo - anisótropas de una longitud de 28 -30 Å igual que ocurría en la zona lamellar (aunque ya dijimos que existían tipos de mucha mayor longitud). Por último vamos a analizar el elemento fundamental, base de la microfibrilla, que lo que hemos



**FIG. 5.43** Constitución del *microcristal* con su celda base.

llamado *microcristal* que aparece representado en la Fig. 5.43 y que está compuesto por 9 o 10 celdas ortorrómbicas en la posición siguiente: el lado *c* en la dirección del eje X (TD), perpendicular a la superficie lateral, el lado *b* en la del eje Z, perpendicular a la superficie principal y el *a* en la del eje Y, o dirección de extrusión (MD en algunos textos) y, por tanto, paralelo a la superficie. Esto de acuerdo con una conclusión fundamental del cálculo con difracción de rayos X, así como con otras encontradas en las obtenidas por microscopía electrónica. También incorporamos a la Fig. 5.43 la celda cristalográfica base de este material, ya vista anteriormente.

Si por ejemplo se tratara de polietileno sometido a dosis elevadas de radiación, como el que hemos obtenido en las medidas de difracción de electrones, el *microcristal* estará compuesto de 10 hexágonos pegados por sus bases, con sus elementos ortohexagonales en las mismas direcciones que sus homólogos ortorrómbicos, que podemos ver representados en la siguiente Fig. 5.44, en la que también adjuntamos su celda cristalográfica base.



**FIG. 5.44** Representación del *microcristal* perteneciente a un polietileno tratado con elevadas dosis de radiación electromagnética.

Hemos de tener también en cuenta que de ambos extremos salen, además de las cinco cadenas principales, zonas paracristalinas que terminan "disolviéndose" en la zona amorfa semiorientada o anisótropa.

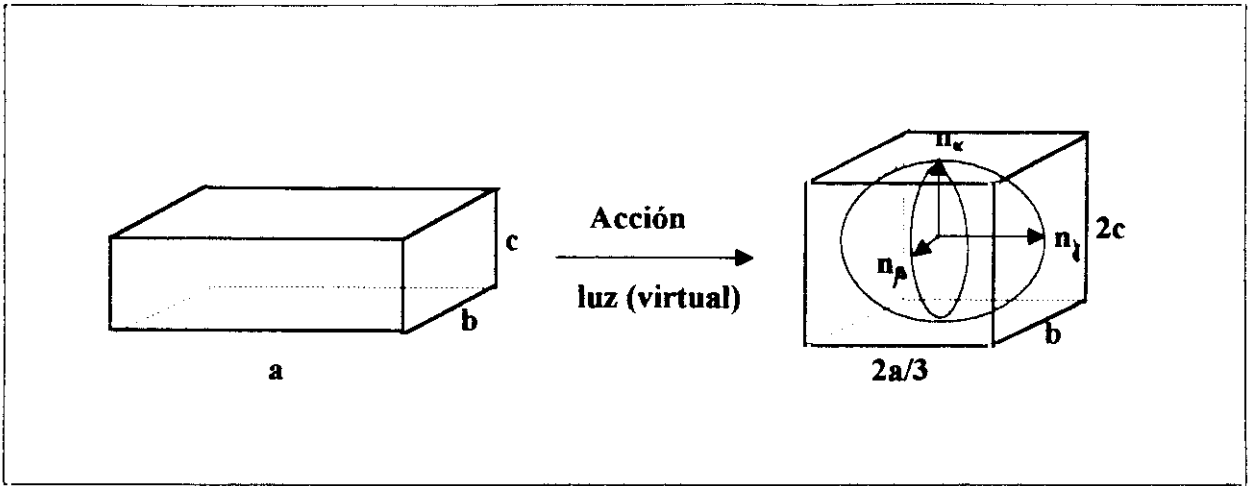
Todo esto que hemos descrito, en realidad se refiere o podría referirse a un polietileno de baja densidad *ideal*, ya que, luego por procesos de estiramiento, extrusión, y todos a los que se le pueda someter, puede alterarse sustancialmente (como ocurre con nuestro caso) y origina la aparición de lamellas sueltas, desordenadas y desagrupadas, mezcladas con zonas amorfas y cristales desordenados, sin orientación constante, formando una estructura *algo orientada o ligeramente orientada*, con una *distribución cristalina aleatoria* tanto en *número* como en *posición*, dónde sólo pueden darse *valores medios* con mayor o menor precisión o aproximación, de forma que, pueda afirmarse que el material así constituido sólo es *localmente* homogéneo, existiendo muchas zonas heterogéneas.

### 5.5.3 Modelo óptico - microestructural.

Como ya mencionamos en la introducción de éste epígrafe, el objeto primordial de este modelo, es pretender justificar las propiedades ópticas del material que hemos estudiado en los capítulos precedentes. Y, por tanto, hemos de conseguir *inscribir espacialmente* la *superficie de representación indicativa* o elipsoide de índices como también lo hemos designado en el capítulo 3B, de forma que no altere las características microestructurales ya explicadas en el epígrafe anterior 5.5.2 y pueda completarlo, de una forma satisfactoria en su comportamiento como *polímero óptico*. Según nuestros cálculos la única forma de poder efectuar la *estereo-inscripción* (que se halle *inscrita*) es considerar una *celda espacial*

que se amplíe por un lado :  $c_{EM} = 2c$  y por ótro se reduzca :  $a_{EM} = 2/3 a$ , quedando el lado intermedio inalterado :  $b_{EM} = b$ . Es decir, para poder contener en su interior una *superficie indicativa cuasi-esférica* (como vimos en el capítulo 3B), es necesario que el semilado  $a/2$  se reduzca a  $a/3$  y por otro lado, se amplíe mediante el semilado  $c/2$  pasando al doble :  $c$ . Esto puede observarse gráficamente en la Fig. 5.45. Calculado el incremento de volumen relativo es igual a  $1/3$ .

En cuanto a su ubicación dentro de la muestra, sabemos cómo se halla, pues lo hemos descrito en el epígrafe anterior, pero para completarlo con el sistema de referencia de la



**FIG. 5.45** Variación de la celda unitaria para su adecuación a la superficie de representación indicativa que representa el fenómeno de transmisión electromagnética.

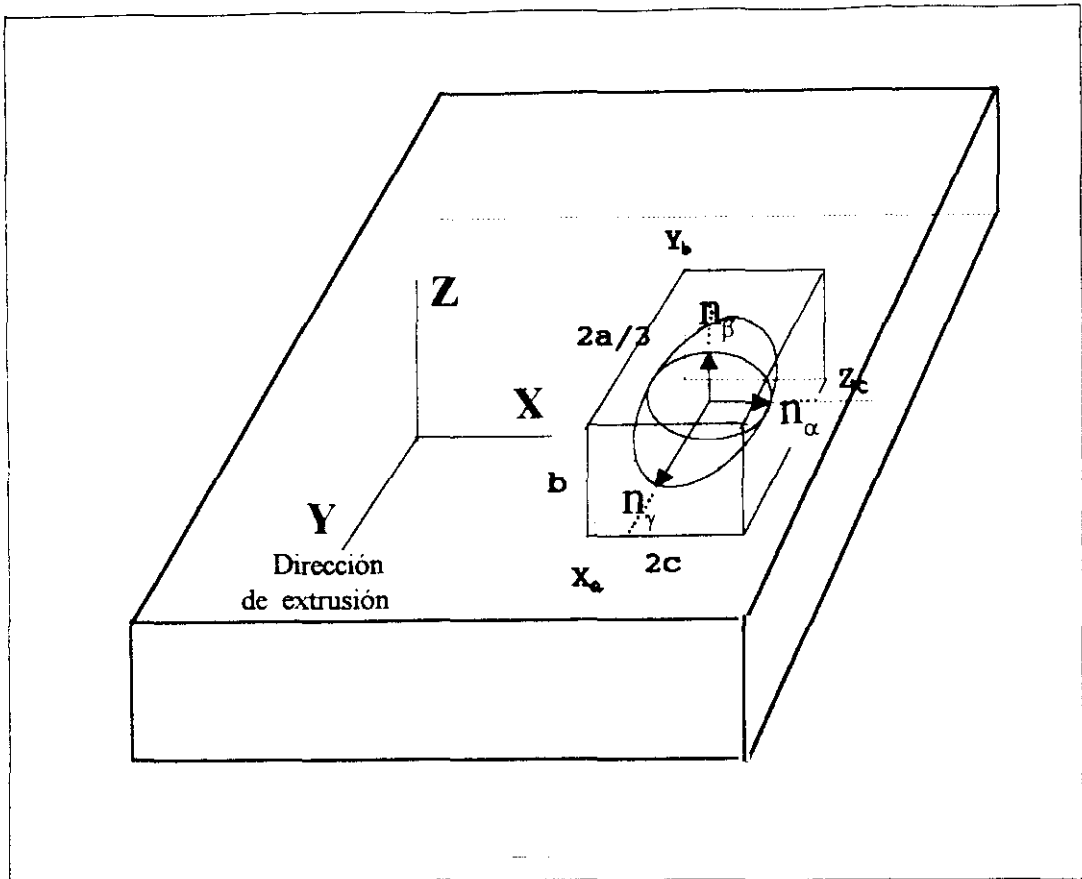
muestra lo representamos en la siguiente Fig. 5.46. Por tanto, en élla se observa que puede verificarse una sencilla relación proporcional entre los semiejes representados por los índices de refracción y los respectivos semilados del paralelepípedo o celda ortorrómbica

$$\frac{n_\gamma}{\frac{a}{3}} = \frac{n_\beta}{\frac{b}{2}} = \frac{n_\alpha}{c} = r, \quad \text{o bien} \quad \frac{3n_\gamma}{a} = \frac{2n_\beta}{b} = \frac{n_\alpha}{c} = r, \quad (5.32)$$

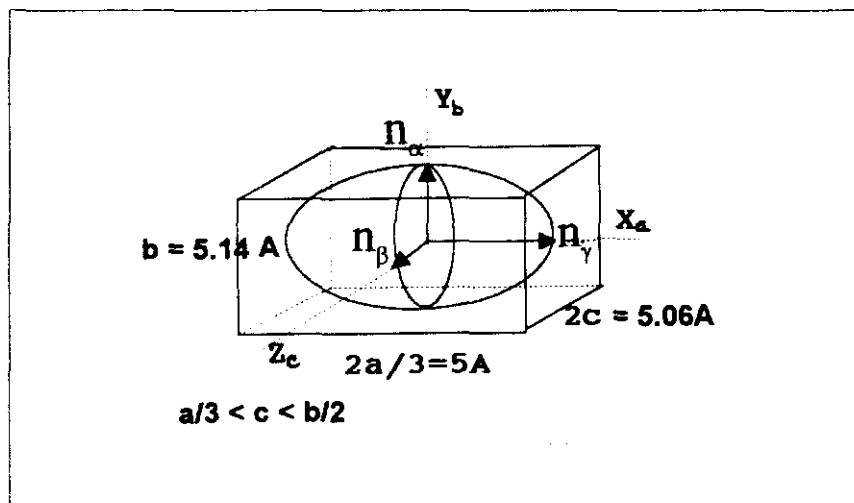
que haremos corresponder con el caso de biaxialidad *negativa*, como es el caso de las 4 últimas muestras de las cinco muestras (capítulo 2), salvo la primera o *anti-negativa* que también cumple la relación anterior, pero cambiando los dos últimos denominadores, es decir

$$\frac{3n_\gamma}{a} = \frac{n_\beta}{c} = \frac{2n_\alpha}{b} = r'. \quad (5.33)$$

lo que nos justificaría la inversión de la biaxialidad, y cuya correspondencia gráfica se observa en la siguiente Fig. 5.47.



**FIG. 5.46** Representación de la ubicación genérica dentro del espacio interior de una muestra de la nueva celda con la superficie de representación inscrita.



**FIG. 5.47** Representación gráfica de la celda con su superficie de representación para el caso de biaxialidad *anti-negativa*.

Es decir, que respecto de la anterior, Fig. 5.46, vemos que se ha efectuado un giro de  $90^\circ$  de los semiejes  $n_\beta$  y  $n_\alpha$ , aunque la posición relativa de todo el conjunto dentro del material ha de ser idéntica.

Si ahora aplicamos los valores de  $a$  y  $b$  obtenidos de los resultados de la difracción de rayos X (Tabla 5.6), junto con la medida normal de  $c = 2.53 \text{ \AA}$ , en la expresión (5.32) vemos que se cumple perfectamente en todos los casos, excepto la PE - 7 que por ser anti-negativa cumple la (5.33). Los resultados se exponen en la Tabla 5.14

Muestra	$X_c$	$r$ y $r''$	Error absoluto
PE - 7	31.5	$0.60(r')$	$\pm 4 \cdot 10^{-3}$
PE - 9	44.9	0.59	$\pm 3 \cdot 10^{-3}$
PE - 8	45.6	0.59	$\pm 4 \cdot 10^{-3}$
PE - 12	47.1	0.59	$\pm 5 \cdot 10^{-3}$
PE - 10	49.1	0.57	$\pm 1 \cdot 10^{-2}$

**TABLA 5.14** Valores de la razón proporcional de las expresiones (5.32) y (5.33), junto con el grado de cristalinidad correspondiente.

El error significativamente mayor que presenta la muestra PE - 10 es debido a la mayor cuantía que aparece en su valor de  $b$ .

Ahora nos vamos a ocupar del caso del polietileno "irradiado" (por designarlo de una forma abreviada), el cual sigue conservando la biaxialidad negativa y, por tanto, cumplen con la expresión antedicha (5.32), excepto la primera PE - 7 que por su especialidad pasa ahora a satisfacer *biaxialidad positiva* ( $r' \rightarrow r''$ ), inversa de la anterior, que obedece a la expresión

$$\frac{n_\gamma}{c} = \frac{2n_\beta}{b} = \frac{3n_\alpha}{a} = r'' \quad (5.34)$$

En cualquier caso, siempre tomaremos aquí el menor valor de  $c = 2.49$ , que es debido al aumento de volumen de la celda unidad, por el aumento relativo de  $a$  [5.18], aunque esta es otra causa de la "anormalidad" de esta primera muestra. Además, por la contracción relativa que sufre  $b$  (de un valor medio de  $4.93 \text{ \AA}$  a  $4.88 \text{ \AA}$ ) al pasar del ortorrómbico al hexagonal, como mencionamos antes, habremos de tenerlo en cuenta para los valores obtenidos. También se regiran por un diagrama análogo, aunque ahora inscrito en el hexagonal, cuya representación general aplicada al caso de biaxialidad negativa, (como puede ser el caso de la muestra PE - 9 que aparece representada en la Fig. 5.48), así como otro análogo para el caso de biaxialidad positiva (como se observa en la Fig. 5.49).

Si comparamos este resultado con el que obtuvimos anteriormente para el polietileno no irradiado, que observamos en la Fig. 3.23 la pendiente de  $n_\gamma$  que era ligeramente creciente ahora es mayor con la misma tendencia, la pendiente de  $n_\beta$  que era ligeramente decreciente ahora le ocurre igualmente que la anterior en su tendencia y para  $n_\alpha$  que era acentuadamente decreciente ahora disminuye en su tendencia. Por tanto, el fenómeno ha ocurrido como si hubieramos efectuado una permutación circular en el sentido de las agujas de un reloj, considerando los índices en los vértices de un triángulo equilátero.



**6**

**Conclusiones.**



## Conclusiones

El objeto principal de esta Memoria ha sido la caracterización óptica de laminados de polietileno de baja densidad por métodos ópticos. Esta caracterización obliga a un conocimiento microestructural adecuado que soporte la respuesta óptica macroscópica del material. Ello ha conducido a recurrir a técnicas ópticas y otras complementarias, para poder establecer un modelo óptico microestructural justificativo de nuestros propósitos.

Las diversas técnicas empleadas y sus resultados nos han permitido concluir lo que sigue :

1ª) La existencia de unas zonas paracristalinas y amorfo - anisótropas que se cuantifican, a partir de un modelo desarrollado por nosotros, para la repartición cuantitativa de las fases cristalina y amorfa. Ello ha permitido establecer una correlación entre el grado de cristalinidad obtenido por el método de densidad y los resultados previos, obtenido por otros autores, a partir de la difracción de rayos X.

2ª) La refractometría con luz monocromática y polarizada ha permitido determinar, en un conjunto de muestras, los valores del índice de refracción ordinario y extraordinario así como analizar su variación con el grado de cristalinidad. Ello nos ha conducido a estimar la reflectancia difusa en tres ángulos significativos ( $20^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $85^\circ$ ) cuyos valores experimentales de reflectancia especular efectiva, para estas mismas muestras, eran conocidos de antemano.

3ª) Los valores experimentales de la birrefringencia medida, junto con los resultados del índice de refracción, han permitido explicar la variación de la birrefringencia con el azimut utilizando el formalismo de Jones al incluir las diferencias de transmitancia paralela y perpendicular en la lámina - muestra y en el compensador de Babinet.

4ª) Hemos realizado una extensión a medios anisótropos poliméricos de la conocida fórmula de Clausius - Mosotti, lo que nos ha servido para deducir los valores de los parámetros estructurales relacionados con la polarizabilidad eléctrica, así como establecer una correlación lineal aceptable de la misma expresión, aplicada a nuestros valores experimentales del índice de refracción, con el grado de cristalinidad.

La resolución de la ecuación de Bruggeman ha permitido evaluar los porcentajes medios de paracristalinidad para las muestras estudiadas experimentalmente. Los valores obtenidos por nosotros están de acuerdo con los reflejados en la literatura, obtenidos por otras técnicas y para laminados de polietileno del mismo entorno del grado de cristalinidad con que hemos trabajado.

5ª) La microscopía electrónica de las muestras estudiadas ha puesto de manifiesto la existencia de una serie de estructuras orientadas que, de macro a micro, van presentándose como : macrofibras, macrocristales, mesocristales, zonas lamellares, microfibras, cristalitas y microcristales. Al límite de resolución, se evidencia una estructura más íntima, cuyo análisis decidimos acometer por técnicas de difracción de rayos X. La interpretación de los difractogramas nos ha permitido calcular los factores de orientación, que fijan en el espacio interior la posición de la celda cristalográfica, base de nuestro modelo.

6ª) La difracción de rayos X nos ha puesto de manifiesto la existencia de dos lados de la cedilla base ortorrómbica, ya propuesta en la literatura, así como cuantificar sus valores reales, que son una medida del porcentaje de defectos incluidos, tanto en la zona cristalina como en la amorfa.

Finalmente, con toda esta información hemos construido un modelo microestructural que consiste en :

- Situar espacialmente inscrito una superficie de representación indicativa (elipsoide de Cauchy) en el interior de una celda cristalográfica ortorrómbica, que cumple una sencilla proporción múltiple entre los valores de los índices de refracción y los parámetros de sus lados.

- Si consideramos un conjunto de aproximadamente 10 celdas ocupadas por el citado elipsoide forman un microcristal que, enlazado con otros, en número indeterminado, y a través de zonas amorfo - cristalinas constituyen una microfibras, y un centenar de éstos agrupados en dirección perpendicular, constituyen una cristalita. Ambas estructuras forman las lamellas, base y fundamento de un mesocristal. La unión de éstos determinan un macrocristal que, a su vez dispuestos apilados como "*pastillas dentro de un tubo*" forman las macrofibras. La orientación de los macrocristales, paralelos a la superficie determina la birrefringencia inducida por vertido - *d'écoulement* - y que conforma la distribución de las macrofibras en las capas cristalinas que aparecen en la estructura tipo *sandwich*, propuesta por nosotros como modelo para su macroestructura óptica.

De todo este conjunto de información se puede considerar a los laminados poliméricos de polietileno de baja densidad como un material anisótropo, débilmente birrefringente y biáxico. Localmente aparece como homogéneo, se manifiesta como un todo estable, perfectamente integrado y termodinámicamente equilibrado, como si se tratara de un producto creado por la naturaleza.



7

**Referencias  
Bibliográficas.**



## Referencia bibliográfica del capítulo 1.

- [1.1] European Plastic News, Maclaren House, ed. Enero 1.994, Croydon, Inglaterra, p. 28.
- [1.2] Packaging Encyclopedia, J.E. Peters, ed., **30(4)**, Cahners Publishing, Co., Boston. Massachusets (1.985).
- [1.3] G. Pinto, "Técnica espectroscópica original para el estudio de filmes transparentes de polietileno", Ph. D. Thesis. Universidad Complutense. Madrid (1.990).

## Referencia bibliográfica del capítulo 2.

- [2.1] F. W. Billmeyer Jr. "Ciencia de los Polimeros", Ed. Reverté, Barcelona (1.975).
- [2.2] G. M. Kline, "Analytical Chemistry of Polymers", Vol. XII, parte II, Interscience Publishers (1.962).
- [2.3] C. W. Bunn, "Polymer Texture", cap. 10: "Fibers from Synthetic Polymers", R.Hill, Ed. Elsevier Publishing Co., New York (1.953).
- [2.4] C. W. Bunn y H. S. Peiser, Nature, **159**, 161 (1.947).
- [2.5] J. L. Mateo y R. Sastre, "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", cap. I, Madrid (1.985).
- [2.6] P. H. Hermans y A. Weidinger, J. Polymer Sci., **4**, 709 (1.949).
- [2.7] Idem, Idem, Idem, **5**, 269 (1.950).
- [2.8] L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Ed. J. Wiley & Sons Interscience, New York (1.969).
- [2.9] W. M. D. Bryant, J. Polymer Sci., **2**, 547 (1.947).
- [2.10] H. Staudinger, Ber., **53 B**, 1073 (1.920).
- [2.11] Idem., Helv. Chem. Act., **8**, 67 (1.925).
- [2.12] W. Schlesinger y H. M. Leeper, J. Polymer Sci., **11**, 203 (1.953).
- [2.13] P.H. Till Jr., J. Polymer Sci., **24**, 301 (1953).
- [2.14] P. H. Geil, J. Polymer Sci., **44**, 449 (1.960).
- [2.15] E. W. Fischer, Z. Naturforsch, **12a**, 753 (1.957).
- [2.16] A. Keeler, J. Polymer Sci., **17**, 291 (1.955).
- [2.17] Idem., Kolloid Z. and Z. Polymere, **197**, 98 (1.964).
- [2.18] Idem., Idem., **231**, 386 (1.969).
- [2.19] J. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2857 (1.962).
- [2.20] A. Keeler, Phil. Mag. [8], **2**, 1171 (1.957).
- [2.21] D. H. Reneker y P.H. Geil, J. Appl. Phys., **31**, 1916 (1.960).
- [2.22] J. G. Fatou, "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", cap. IV, Ed. Focitec. Madrid (1.985)
- [2.23] A. Keeler, Rep. Prog. Phys., **31**, 623 (1.968).

- [2.24] P. J. Flory y D. Y. Yoon , Nature, **272** , 226 (1.978).
- [2.25] P. Calvert, Nature, **263** , 371 (1.976).
- [2.26] P. J. Flory, D. Y. Yoon y K. A. Dill , Macromolecules, **17** ,862 (1.984).
- [2.27] D. Y. Yoon y P. J. Flory, Macromolecules , **17** , 868 (1.984).
- [2.28] L. Mandelkern, Farad. Disc. Chem. Soc., **68** , 310 (1.979).
- [2.29] P. H. Lindenmayer, J. Polymer Sci. **C-1** , 5 (1.963).
- [2.30] J. D. Hoffmann, J. L. Frolen, G. S. Ross y J. I. Laurizen, J. Res. Nat. Bur. St.,**A**  
**79** , 671 (1.975).
- [2.31] R. B. Richards, " Enciclopedia de Tecnología Química ", bajo la dirección de  
R.E.Kirk y D.F. Othmer,Unión Tipográfica Editorial Hispano-americana(1.962).
- [2.32] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, J. G. Paton, M. W. Perrin y E. G. Williams,  
Brit. Pat., **471** , 590 (1.936).
- [2.33] J. G. Fatou, "Ciencia y Tecnología de los Materiales Plásticos", parte 3ª, Madrid  
(1.988).
- [2.34] M. A. Ramos y M. R. de María, " Ingeniería de los Materiales Plásticos ", Ed.  
Díaz de Santos, Madrid (1.988).
- [2.35]. W.R. Krigbaum y P.J.Flory, J. Polymer. Sci., **9** , 503 - 588 (1.952).
- [2.36]. W. H. Stocmayer y E.F. Casassa, J. Chem. Phys. **20**, 1560 - 1566 (1.952).
- [2.37] B.A. Brice y M. Halver, J. Opt. Soc.Am., **41**, 1033 - 1037 (1951).
- [2.38] T.G. Scholte , Eur. Polym. J., **6**, 51 - 56 (1.970).
- [2.39] J.R. Schaeffgen y P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc.,**70**, 2709 - 1718 (1.948).
- [2.40] G. Champertier y L. Monnerie, " Introducción a la Química macromolecular",  
cáp.1º : (Polidispersidad de los compuestos macromoleculares), pág. 23 -26.  
Ed. Espasa - Calpe (1.973).
- [2.41] L. E. Maley, J. Polymer Sci., **C8** , 253 - 268 (1.965).
- [2.42] J. Cazes, J. Chem. Educ. **43**, Parte una : A567 - A582, y Parte dos : A625  
- A642 (1.966).
- [2.43] Idem, , J. Chem. Educ. , **47**, Parte una : A461 - A471 y Parte dos : A505 -  
A514 (1.970).
- [2.44] J. C. Moore, J. Polymer. Sci., **A2** , 835 - 843 (1.964).

- [2.45] H. Benoit, Z. Grubisic , P. Rempp , D. Decker y J - G.Zilliox, (en francés), J.Chem. Phys. **63** , 1507 - 1514 (1.966 ).
- [2.46] P.Debye, J. Appl. Phys., **15**, 338 - 342 (1.944).
- [2.47] Idem, J. Phys. & Coll. Chem., **51** , 18 -32 (1.947).
- [2.48] W. H. Stocmayer y M. Fixman, J. Polimer Sci., **C1**, 137 - 141 (1.963)
- [2.49] J. M. G. Cowie, Polymer, **7** , 486 - 495 (1.966).
- [2.50] P. Debye y A. M. Bueche, " Intrinsic Viscosity, Diffusion, and Sedimentation Rates of Polymers in Solutions ", J. Chem. Phys., **16** , 573 - 579 (1.948).
- [2.51] J. G. Kirkwood y J. Riseman, J. Chem. Phys., **16** , 565 - 573 (1.948).
- [2.52] P. J. Flory, J. Chem. Phys., **17** , 303 - 310, (1.949).
- [2.53] P. J. Flory y T.G. Fox, Jr., J. Polymer Sci., **5** ,745 -747 (1.950).
- [2.54] Idem, Idem, , J. Am. Chem. Soc., **73** , 1904 - 1908 (1.951).
- [2.55] P. J. Flory y W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., **18** , 1086 - 1094 (1.950).
- [2.56] M. Kurata, W. H. Stokmayer y A. Roig, J. Chem. Phys., **33** , 151 - 155 (1.960)
- [2.57] Idem, Idem, Fortschr. Hochpolym. Forsch. (Advances in Polymer Sciences), **3** , 169 - 312 (1.963).
- [2.58] B. H. Zimm y W. H. Stokmayer, J. Chem. Phys., **17** , 1301 - 1314 (1.949).
- [2.59] E. E. Drott and R. A. Mendelson,, J. Polymer Sci., **A-2**, **8**, 1361 - 1371 (1.970) [Básico].
- [2.60] Idem, Idem,,J. Polymer Sci., **A-2** , **8** , 1373 - 1385 (1.970) [ Básico].
- [2.61] Norma de ensayo UNE 53098 1ª R.
- [2.62] " " " " 53188.
- [2.63] " " " " 53020 1ª R.
- [2.64] L. H. Tung, " Treatment of Data ", cap. E de " Polymer Fractionation ", de Manfred J. R. Cantow, Ed. Academic Press, New York (1.967).
- [2.65] National Bureau Standards Certificate, Standard Reference Material 1475 Linear Polyethylene, November 6 , (1.969).
- [2.66] Bibliography of DSC, Norwalk , Conn. : Perkin - Elmer Corporation, Instrument Division, Microanalytical Department, (1.970).
- [2.67] V. Era y A. Savolainen, Suom. Kemi. A., **44**, 50, (1.971).

- [2.68] H. Uchida, M. Mamota y T. Sugiyama, *Shikizai Kyokaishi*, **43**, 304, (1.970)
- [2.69] W. Adam, *Rev. Col. Quim. P.R.*, **28**, 2, (1.969).
- [2.70] R. Kind, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna. Merseburg*, **11**, 225, (1.969)
- [2.71] H. Uchida, *Nendo Kagaku*, **11**, 126, (1.971).
- [2.72] S. Soloway y S. Jarmell, *Indust. Res.*, **12**, 52, (1.970).
- [2.73] P. F. Levy, *Amer. Lab.*, 46, 50, 52, (1.970).
- [2.74] H. Kanetsuma, *Sen - i To Kogyo*, **3**, 670, (1.970).
- [2.75] E. M. Barrall y J.F. Johnson, *Tech. Methods. Polymer. Eval.*, **2**, 1, (1.970).
- [2.76] W. W. Wendlandt, *MTP International Review of Science, Physical Chemistry, Series One*, **13**, 177 (T. S. West, editor), London: Butterworths. (1.973).
- [2.77] "Recommendations for Nomenclature of Thermal Analysis", London IUPAC (1.972).
- [2.78] E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin y N. Brenner, *Anal. Chem.*, **36**, 1233, (1.964).
- [2.79] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.*, **36**, 1238, (1.964).
- [2.80] L. Mandelkern, , *Polym. J.*, **17**, 337 (1.985).
- [2.81] R.K. Bayer, F. J. Baltá Calleja y otros, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2643 (1.989).
- [2.82] V. Lorenzo y J.M. Pereña, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1467 (1.990).
- [2.83] F. Ania, F.J. Baltá Calleja y R.K. Bayer, *Polym.*, **33**, 233 (1.992).
- [2.84] M. G. Rogers, , *J. Mat. Sci.*, **26**, 4285 (1.991).
- [2.85] F.C. Hans, M.L.Macht and D.A. Fletcher, *Ind. Eng. Chem*, **37**, 526 (1.945).
- [2.86] R. Chiang y J.P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857 (1.961).
- [2.87] R. Kitamaru, F. Horii y S.H. Hyon, *J. Polym. Sci.(Polym. Phys. Ed.)*, **15**, 821 (1.977).
- [2.88] G. R. Strobl y W. Hagedorn, *J. Polym. Sci.( Polym. Phys. Ed.)*, **16**, 1181 (1.978).
- [2.89] M. Glotin, R. Domszy y L. Mandelkern, *J. Polym. Sci.( Polym. Phys. Ed.)*, **21**, 285 (1.983).

- [2.90] Idem. y L. Mandelkern, *Colloid. Polym. Sci.*, **260**, 182 (1.982).
- [2.91] D. E. Alexon, L. Mandelkern, R. Popli y P. Mathieu, *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Ed.)*, **21**, 2319 (1.983).
- [2.92] R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern y R. S. Benson, *J. Polym. Sci. ( Polym. Phys. Ed.)*, **22**, 407 (1.984).
- [2.93] A. Larena, G. Pinto, E. Bernabeu y J.M. Boix, " Crystallinity Degree Tubular Blown Films Evaluated By X - ray Diffraction and Density Methods : An Evaluation of the Interfacial Contribution ", *Polym - Plast. Technol. Eng.* **33(5)**, 551 - 559 (1994).

## Referencia bibliográfica del capítulo 3.

- [3.1] S. Okagima y Y. Koizumi, *Kogyo Kagaku Zasshi* **42**, 810 (1.939).
- [3.2] G.W. Schael, *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 2717 (1.964).
- [3.3] G.W. Schael, *J. Polym. Sci.* **12**, 903 (1.968).
- [3.4] S. Okagima, K. Kurihara y K. Homma, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1703 (1.967).
- [3.5] S. Okagima y K. Homma, *J. Appl. Sci.* **12**, 411 (1.968).
- [3.6] H. Tanaka, T. Masuko y S. Okagima, *J. Polym. Sci. Part A - 1* **7**, 1997 (1.969).
- [3.7] Idem. p. 3351.
- [3.8] T. Masuko, H. Tanaka y S. Okagima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **8**, 1565 (1.970).
- [3.9] H. Tanaka, T. Masuko y S. Okagima, *J. Apply. Polym. Sci.* **16**, 441(1.972).
- [3.10] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci. Part. A - 2* **7**, 1197 (1.969).
- [3.11] J. C. Seferis y R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.* **19**, 975 (1.979).
- [3.12] A. R. Wedgewood y J. C. Sefaris, *Polym. Eng. Sci.* **24**, 328 (1984).
- [3.13] R. J. Samuels, *J. Apply. Polym. Sci.* **26**, 1383 (1.981).
- [3.14] L. W. Collier, IV, M. S. dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., 1.983.
- [3.15] L. W. Collier y R. J. Samuels, *S.P.E. ANTEC* **29**, 394 (1.983).
- [3.16] A. J. de Vries y colaboradores, *J. Polym. Sci. Polym. Simp.* **58**, 109 (1.977).
- [3.17] M. Cakmark, J. E. Spruiell y J. L. White, *S.P.E. ANTEC* **29**, 394 (1.983).
- [3.18] M. Cakmark, Ph. D. dissertation, University of Tennessee, Knoxville, Tenn., 1.984.
- [3.19] B. D. Snow y J. T. Moore, *S.P.E. ANTEC* **30**, 504 (1.984).
- [3.20] S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.* **24**, 376 (1.984).
- [3.21] J. Y. Guan, R. F. Saraf y R. S. Porter, *J. Apply. Polym. Sci.*, **33**, 1517 (1.987).
- [3.22] Catálogos de instrucciones de los refractómetros de Abbe marcas Atago y Zeiss, Japón y Alemania.

- [3.23] A. Larena y G. Pinto, *Mater. Letter.*, **11**, 309 (1.991).
- [3.24] A. Larena y G. Pinto, *Mater. Letter.*, **10**, 136 (1.990).
- [3.25] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford (1.991).
- [3.26] R. M. A. Azzam y N. M. Bashara, "Elipsometry and Polarized Light", North - Holland, Amsterdam, (1.977). pp. 353 - 359.
- [3.27] P. Beckmann y A. Spizzichino, " The Scattering of Electromagnetic waves from rough surfaces ", Mc. Millan. New York. (1.963).
- [3.28] J. P. Mathieu, " Optics ", Pergamon Press, New York, 1.975.
- [3.29] A. Perez Masiá , Manual de símbolos, terminología de magnitudes y unidades físico-químicas, (traducción de IUPAC), Real Sociedad de Química, Madrid. (1.979).
- [3.30] F. J. Archard, *J. Sci. Instruments*, **26**, 188, 1.949.
- [3.31] W. A. Shurcliff, "Polarized Light ", Harvard University Press, Massachusetts (U.S.A), 1.962.
- [3.32] L. Landau y E. Lifchitz, "Electrodinamique des milieux continus", Ed. Mir, Moscow (1.969).
- [3.33] Akira Ishimaru, "Electromagnetic wave propagation, radiation and scattering", Prentice Hall International Editions, London (1.991).
- [3.34] Cap. II, "Polarization - optical investigation of stress" del texto: " Structural polymers Testing Methods ", Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York, 1.974.
- [3.35] L. Engel, H. Klingele, G. Ehrenstein y H. Schaper, "Rasterelenktronenmikroskopische Untersuchungen von Kunststoffschäden", Ed. Carl Hansen Verlag, München Wien, 1.978.
- [3.36] E. Bernabeu, J.M.Boix, A. Larena y G. Pinto, " Optical Characterization of Polyethylene Films by Refractometry ", *J. Mat. Sci.*, **28**, 5826 (1.993).

## Referencia bibliográfica del capítulo 4.

- [4.1] M. Born and E. Wolf. "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford (1.991).
- [4.2] J. M. Albella y J. M. Martínez - Duart., "Física de Dieléctricos". Boixareau Editores., Barcelona (1.984).
- [4.3] M. Bertin, J. P. Faroux et J. Renault. "Electromagnetisme : Milieux diélectriques et milieux aimantés". Dunod. Paris (1.984).
- [4.4] F. D. Bloss, "An Introduction to the Methods of Optical Crystallography", Hott. Reinhart and Winston, New York (1.961).
- [4.5] D. E. Aspnes., Thin Solid Films (Electronics and Optics), **89**, 249 (1982).
- [4.6] E. Bernabeu, J. M. Boix, A. Larena y G. Pinto, "Optical Characterization of Polyethylene Films by Refractometry", J. Mat. Sci., **28**, 5826 (1.993).
- [4.7] W. M. D. Bryant, J. Mat. Sci., **2**, 547 (1.947).
- [4.8] W. O. Statton, J. Polym. Sci., **41**, 143 (1959).
- [4.9] F. A. Firestone, "The Mobility and Clasistical Impedance Analogies", American Institute of Physics Handbook, D. E. Gray Ed., McGraw - Hill Book Company, Inc., New York (1.957).
- [4.10] J. Brandrup and E. H. Immergut, Editors., "Polymer Handbook" (3<sup>rd</sup> Ed.), Chap. V, 15 -26 ; R. P. Quirk and M. A. A. Alsamarraie : "Physical Constants of Polyethylene", Young - Wiley Ed., New York, (1989).
- [4.11] D. J. Bergman., Phys. Rev. Lett., **44**, 1285 (1980).
- [4.12] R. Hosemann, M. P. Hentschel, U. Schmeisser and R. Brucner., J. Non - Crys. Solids, **83**, 223, (1986).
- [4.13] R. Hosemann., Colloid. Polym. Sci., **260**, 864, (1982).
- [4.14] E. Berbabeu y J.M.Boix, "Optical properties of extruded polyethylene thin films related with anisotropy and inhomogeneous microstructure", Polymer Engineering and Science, (corrección de pruebas).

## Referencia bibliográfica del capítulo 5.

- [5.1] G. Bruhat, "Optique", 5ª edición, Masson & Cie, Paris 1.965.
- [5.2] G. Bruhat, "Mecanique", § 355, 6ª Ed. revisada, Masson & Cie., Paris 1.967.
- [5.3] D. C. Prevorsek, G. A. Tirpak, P.J. Harget y A.C. Reimschuessel, J. Macromol. Sci. - Phys., **B9(4)**, 733 - 759, 1.974
- [5.4] C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., **35**, 482, 1.939.
- [5.5] C. W. Bunn y T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc., **41**, 317, 1.945.
- [5.6] C. W. Bunn, "Fibers from Synthetic Polymers", Ed. R. Hill, Elsevier, New York, 1.953.
- [5.7] V. P. Zugenmaier y H. J. Cantow, Kolloid Z. und Z. Polymere, **230**, 229, 1.969.
- [5.8] J. Martinez de Salazar y F. J. Baltá Calleja, J. of Cryst. Growth, **48**, 283, 1.978.
- [5.9] O. J. Sweeting, "The Science and Technology of Polymers Films", Vol. 2, Cap. II, Interscience Publishers. 1.971.
- [5.10] S. L. Aggarwall, G. P. Tilley y O. J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 91, 1.959.
- [5.11] S. L. Aggarwall, G. P. Tilley y O. J. Sweeting, J. Polymer Sci., **51**, 551, 1.961.
- [5.12] R. S. Stein y P. H. Norris, J. Polymer Sci., **21**, 381, 1.956.
- [5.13] V. G. Kanig, Kolloid Z. und Z. polymere, **251**, 782, 1.973.
- [5.14] V. G. Kanig, Prog. Colloid & Polymer Sci., **57**, 176, 1.975.
- [5.15] J. Martinez - Salazar, A. Keller, M. E. Cagiao, D.R. Rueda y F.J. Baltá, Colloid & Polymer Sci., **261**, 412, 1.983.
- [5.16] D. C. Bassett, S. Block y J. Piermarini, J. Appl. Phys., **45**, (10), 1.974.
- [5.17] D. R. Rueda, J. Martinez - Salazar y F. J. Baltá Calleja, J. Pol. Sci., Phys Ed., **22**, 1811, 1.984.
- [5.18] "International Tables For Crystallography", 3ª Ed. revised, Ed. Theo Hans of The International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers. London, 1.992.
- [5.19] B.E. P. Beeston, "Electron difracción and óptica diffracción techniques", Ed. North Publishing Company & American Elsevier Publ. Inc., New York, 1.972.

- [5.20] Nicolé S., J. A. Gerrits y Robert J. Young, *J. Pol. Sci., Phys Ed.(B)*, **29**, 825, 1.991.
- [5.21] George H. Stout y Lyle H. Jensen, "X ray Structure Determination, A Practical Guide", Ed. Collier - Macmillan Limited, London 1.968.
- [5.22] P. Scherrer, *Göttingen Nachrichten*, **2**, 98, 1.918.
- [5.23] J. R. Katz, *Ergebn. Exakt. Naturwissen*, **3**, 316, 1.924.
- [5.24] J. R. Katz, *Naturwissenschaften*, **13**, 410, 1.925.
- [5.25] J. R. Katz, *Naturwissenschaften*, **13**, 900, 1.925.
- [5.26] J. R. Katz, *Kautschuk*, **5**, 6, 1.929.
- [5.27] E. Ott, *Naturwissenschaften*, **14**, 320, 1.926.
- [5.28] J. R. Katz, *Kolloid Z.*, **36**, 300, 1.925.
- [5.29] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell U. P., Ithaca, New York, 1.953.
- [5.30] C. W. Bunn y E. V. Garner, *Proc. R. Soc.*, **A189**, 39, 1.947.
- [5.31] S. D. Gehman, *Chem. Rev.*, **26**, 203, 1.940.
- [5.32] C. W. Bunn, "Chemical Crystallography", Ed. Clarendon Press, Oxford, 1.946.
- [5.33] W. H. Bragg y W. L. Bragg, "The Crystalline State", Ed. G. Bell and Sons, Ltd. London, 1.962.
- [5.34] M. J. Buerger, "X - ray Crystallography", Ed. Chapman and Hall, London, 1.949.
- [5.35] M. Kakudo y N. Kasay, "X - Ray Diffraction by Polymers", Ed. Kodansha Lda. & Elsevier Publishing Com., New York, 1.972.
- [5.36] R. E. Roberson, *J. Pol. Sci., A -2*, **9**, 1.255, 1.971.
- [5.37] F. J. Baltá Calleja, J. C. Gonzalez Ortega y J. Martinez - Salazar, *Polymer*, **19**, 1.094, 1.978.
- [5.38] W. Pechhold, *Kolloid Z.*, **228**, 1, 1.968.
- [5.39] H. Scher, W. Pechhold y S. Blasenbrey, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **238**, 396, 1.970.
- [5.40] J. J. Hermans, P. Hermans, D. Vermmaas y A. Weidinger, *Rec. trav. chim. PaysBas*, **65**, 427, 1.946.

- [5.41] R. S. Stein, J. Pol. Sci., **31**, 327, 1.958.
- [5.42] Z. W. Wilchinski, J. Appl. Phys., **31** (11), 1969, 1.960.
- [5.43] C.J. Heffelfinger y R.L: Burton, J. Polymer Sci., **47**, 289, 1.960.
- [5.44] M. Litt, J. Polymer Sci., B, **2**, 1057, 1.964.
- [5.45] K. Atkinson, " An Introduction to Numerical Analysis ", Ed. John Wiley and Sons, 1.978.
- [5.46] J. M. Goppel, Apply. Sci. Res., **A1**, 3, 1.947 ; J.J. Arlman y J.M. Goppel, Apply. Sci. Res., **A1** , 462, 1.949.