

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



TESIS DOCTORAL

**El estado sólido en el poli(óxido de decametileno)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Jorge Tinas Gálvez**

Madrid, 2015

universidad  
complutense

madrid



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355580

T1

547

TIN

EL ESTADO SOLIDO EN EL  
POLI(OXIDO DE DECAMETILENO)

62359570X

35000

MEMORIA

que presenta

JORGE TINAS GALVEZ

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro .....33933.....

Instituto de Plásticos y Caucho (C.S.I.C.)

1975

A mis padres y esposa.

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

Asimismo deseo agradecer la colaboración prestada, a todo el personal de la Sección y muy en especial al Dr. J. Manuel Pereña Conde, Colaborador Científico de la misma.

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

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

## INDICE GENERAL

	<u>Páginas</u>
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I</u>	
<u>SINTESIS, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION DEL POLI (OXIDO DE DECAMETILENO)</u>	
I-1) POLIMERIZACION POR POLICONDENSACION EN BLOQUE	8
I-2) PARTE EXPERIMENTAL	
I-2-1) Purificación e identificación del monómero	16
I-2-2) Polimerización	19
I-2-3) Purificación del polímero	20
I-2-4) Fraccionamiento y caracterización de las - fracciones	23
I-2-5) Determinación del peso molecular promedio en número	26
I-2-6) Viscosimetría	30
I-2-7) Distribución de pesos moleculares	33
I-3) RESULTADOS Y DISCUSION	44
BIBLIOGRAFIA	48
<u>CAPITULO II</u>	
<u>CRISTALIZACION DEL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO)</u>	
II-1) CRISTALIZACION DE POLIMEROS A PARTIR DEL FUNDIDO	51
II-2) PARTE EXPERIMENTAL	
II-2-1) Principio del método	58

	<u>Páginas</u>
II-2-2) Dilatometria	62
II-2-3) Determinación de volúmenes específicos	64
II-2-4) Calorimetria diferencial	68
II-2-5) Cristalización por calorimetria	72
II-3) COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS	76
II-4) RESULTADOS Y DISCUSION	
II-4-1) Cinética de la cristalización	86
II-4-2) Coeficiente de temperatura de la cris- talización	104
BIBLIOGRAFIA	115
 <u>CAPITULO III</u>	
<u>TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS</u>	
III-1) EL PROCESO DE FUSION DE POLIMEROS	118
III-2) PARAMETROS TERMODINAMICOS DE LA FUSION	124
III-3) TRANSICIONES DE SEGUNDO ORDEN	128
III-4) TRANSICIONES EN EL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO)	130
III-5) PARTE EXPERIMENTAL	
III-5-1) Fusión por dilatométrica	131
III-5-2) Fusión por calorimetria diferencial	133
III-5-3) Determinación de la temperatura de fu- sión en equilibrio ( $T_m^0$ )	135
III-5-4) Determinación de la entalpia de fu- sión	136
III-5-5) Transiciones de segundo orden	140
III-6) RESULTADOS Y DISCUSION	145
BIBLIOGRAFIA	157

CAPITULO IV

PROPIEDADES DINAMICAS

IV-1)	PROPIEDADES DINAMICAS EN POLIMEROS CRISTALINOS	159
IV-2)	MEDIDAS DINAMICAS EN POLIMEROS	161
	IV-2-1) Medida del módulo dinámico	164
	IV-2-2) El espectro dinámico en polímeros cristalinos.	166
IV-3)	PRINCIPIO DEL METODO	169
IV-4)	PARTE EXPERIMENTAL	
	IV-4-1) Preparacion de las muestras	173
	IV-4-2) Medida de módulos dinámicos	178
IV-5)	RESULTADOS Y DISCUSION	185
	BIBLIOGRAFIA	191
	<u>CONCLUSIONES</u>	193

## INTRODUCCION

## INTRODUCCION

A partir del descubrimiento en 1.920 de la existencia de moléculas orgánicas de gran tamaño, realizado por Staudinger, el estudio experimental y teórico de las macromoléculas se ha ido desarrollando con la creación de una metodología propia no sólo por su extraordinario valor científico sino también por su trascendencia tecnológica.

Las características fundamentales de estos materiales son su gran tamaño, su heterogeneidad física y su gran capacidad de formar estructuras o configuraciones distintas, dependiendo de estas características sus especiales propiedades tanto en disolución como en estado sólido.

Refiriéndonos específicamente a este último, los polímeros pueden presentarse en estado amorfo o en estado cristalino como consecuencia de la estructura química o de la historia térmica del sistema.

El estado amorfo está constituido por agrupación de macromoléculas lineales o ramificadas sin existir un principio ordenador de la disposición de las cadenas.

La geometría espacial depende de las distancias de enlace, los ángulos de valencia y las posibilidades de rotación alrededor de los enlaces. Debido a las variaciones permisibles en los ángulos de rotación de la cadena y como consecuencia del gran tamaño, el número de configuraciones que la molécula puede adoptar es muy grande y con energías internas muy parecidas por lo que existe una función de distribución gaussiana de configuraciones.

El estado cristalino viene caracterizado porque, bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, existe una ordenación de las macromoléculas o partes de ellas, presentando los enlaces de cadena estados rotacionales u orientados altamente favorecidos que permiten que el sistema se organice en disposiciones

regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre si. Uno de los aspectos más importantes a señalar es el carácter semi cristalino y la morfología y textura de estos sistemas. El análisis del tamaño y dimensiones de las regiones cristalinas en polímeros han demostrado que estas son mucho más pequeñas que la longitud total de la cadena, lo que representa que solo una parte de la misma puede participar en un cristalito. Así nació el modelo micelar (fringed micellae), revisado a partir de 1.957 en que se llegó al descubrimiento de cristales poliméricos con estructura laminar, y que condujo al concepto del modelo de Flory en el que existe plegamiento molecular con las componentes verticales de las cadenas situadas perpendicularmente a las láminas cristalinas. La cadena que emerge de la cara basal del cristalito se pliega reentrando en el mismo en posiciones no contiguas a las de los segmentos de la misma ca dena en el cristal. Este modelo, enunciado hace más de doce años y rebatido por diversas escuelas, ha recibido una fuerte ratificación experimental en los últimos años.

Existen en los polímeros organizaciones estructurales mayores. La más característica se presenta en forma radial con simetría esférica y con un alto grado de organización intercristalina que ha recibido el nombre de esferulitas, siendo consideradas como una colección de cristalitos localmente orientados con sus regiones amorfas anexas.

Muchos son los factores que determinan la cristalinidad en polímeros. En cuanto a la estructura, la condición fundamental es la regularidad química y estructural. La irregularidad estereoquímica, manifestada en la isomería d, l, en polímeros vinílicos, puede impedir la cristalización aunque en algunos casos, como cuando el sustituyente es pequeño o las fuerzas intermoleculares son muy elevadas, puede ocurrir una cristali zación muy imperfecta.

Los polímeros de condensación lineales son altamente cristalinos como consecuencia de que sus unidades no poseen isomería de ninguna clase

y de que, al existir grupos polares en la espina dorsal de la cadena, - las fuerzas intermoleculares son más elevadas.

Si estos factores estructurales son muy importantes, hay que re saltar que otros, no menos importantes, son los que gobiernan el proceso de cristalización. Nos referimos a los factores termodinámicos y cinéticos bajo los que se desarrolla la cristalinidad. Esto hace que, dependiendo de las condiciones experimentales de cristalización, el conte nido en cristalinidad total y el tamaño de las entidades cristalinas -- formadas, varien muy ampliamente.

La velocidad de cristalización isotérmica de polímeros, sigue - una ley general. Cuando estos materiales se transfieren desde una tempe ratura superior a la de fusión a una temperatura determinada de cris talización, existe un tiempo definido de inducción después del cual el -- proceso transcurre a una velocidad acelerada, casi autocatalítica en su naturaleza hasta alcanzar un seudoequilibrio. La forma sigmoideal de las isothermas y la enorme dependencia que la velocidad presenta con respecto a la temperatura de cristalización, y, por tanto, con respecto al -- subenfriamiento del sistema, han demostrado que el proceso está controlado por la nucleación y crecimiento posterior de los núcleos estables formados, jugando un papel fundamental la energía libre necesaria para la formación de dichos núcleos estables.

Por otra parte, en la transformación de un polímero desde el es tado sólido al líquido, aparecen cambios muy importantes en sus propiedades físicas y mecánicas. Estas diferencias macro y microscópicas entre los dos estados son idénticas a las observadas en la fusión de sustancias normales correspondiendo a una transición de fase de primer orden. Sin embargo, los factores implicados en el peculiar carácter macro molecular dan lugar a consideraciones diferentes a las estipuladas en - sustancias monoméricas.

En primer lugar, para que las regiones ordenadas de un polímero cristalino puedan tratarse como una fase, deben satisfacerse los criterios termodinámicos, es decir, el potencial químico debe ser uniforme y dependiente exclusivamente de la temperatura y de la presión. Esta condición no puede darse plenamente en los sistemas cristalinos pobremente desarrollados en los que el potencial químico dependerá del tamaño de los cristalitas y del grado de cristalinidad; por tanto, es necesario conducir la cristalización y fusión en condiciones que conduzcan a la formación de regiones ordenadas lo más perfectas posible, condiciones de equilibrio que han de alcanzarse por dos medios. El primero, llevando la cristalización a los más bajos subenfriamientos posibles y el segundo, empleando velocidades de fusión muy lentas.

El carácter semicristalino da lugar a la coexistencia de zonas amorfas que pueden experimentar la transición de segundo orden o transición vítrea. Por tanto el comportamiento viscoelástico de estos materiales es mucho más complejo, dando lugar a modos de relajación de la cadena en estado sólido que dependen de la concentración relativa de las fases amorfa y cristalina, del grado y perfección del estado cristalino y de aspectos estructurales y morfológicos.

De los breves comentarios que anteceden se puede deducir que el análisis termodinámico y cinético de la cristalización y fusión de polímeros, es de un gran interés, no sólo científico, sino también tecnológico por la enorme relación que existe entre el carácter cristalino y las particulares propiedades físicas y mecano-dinámicas.

Iniciado el trabajo sobre estos temas en los últimos diez años, existen grandes lagunas de conocimientos en muchos sistemas y cabe destacar como una de las más importantes el que casi todos los análisis se han venido realizando sobre polímeros heterogéneos sin tener en cuenta la influencia del peso molecular en los procesos de cristalización.

Por otro lado, el estudio de la síntesis y propiedades de los poliéteres representa uno de los campos más atrayentes de investigación, - ya que los polímeros de este tipo, caracterizados por una estructura del tipo general  $-(CH_2)_n-O-$  permiten un análisis generalizado de una serie homóloga cuyo límite correspondería al polietileno lineal.

Sin embargo, la cristalización isotérmica de estos sistemas sólo ha sido analizada para los dos primeros términos de la serie y no existe ningún antecedente bibliográfico sobre los otros polímeros y en particular sobre el poli(óxido de decametileno) cuya estructura cristalina ortorrómbica es conocida.

Por tanto, el objeto de este trabajo es analizar la cristalización, fusión y transiciones de segundo orden en poli(óxido de decametileno) utilizando muestras homogéneas y en condiciones próximas a idealidad; el establecer el mecanismo y la cinética de cristalización en función del peso molecular; el analizar las temperaturas de fusión y transición y los parámetros termodinámicos correlacionados con ellas sobre muestras cuya historia térmica y condiciones de cristalización se aproxime a condiciones de equilibrio. Analizadas las transiciones térmicas y la cristalización se ha considerado de interés el análisis del comportamiento dinámico sobre el que no existe antecedente alguno. El análisis de su espectro dinámico no sólo ha permitido el establecimiento de sus dispersiones viscoelásticas sino que presenta un gran interés tecnológico ya que revela el comportamiento mecano-dinámico del material.

La presente investigación constituye una aportación original al conocimiento del estado sólido del poli(óxido de decametileno). A fin de facilitar la exposición la presente Memoria se ha dividido en las siguientes partes:

I SINTESIS, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION DEL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO).

I-1 Polimerización por policondensación en bloque.

I-2 Parte experimental.

I-2-1 Purificación e identificación del monómero.

I-2-2 Polimerización.

I-2-3 Purificación del polímero.

I-2-4 Fraccionamiento y caracterización de las fracciones.

I-2-5 Determinación del peso molecular promedio en número.

I-2-6 Viscosimetría.

I-2-7 Distribución de pesos moleculares.

I-3 Resultados y Discusión.

II CRISTALIZACION DEL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO) A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO.

II-1 Cristalización de polímeros a partir del fundido.

II-2 Parte experimental.

II-2-1 Principio del método.

II-2-2 Dilatometría.

II-2-3 Determinación de volúmenes específicos.

II-2-4 Calorimetría diferencial.

II-2-5 Cristalización por calorimetría.

II-3 Coefficiente de temperatura de la cristalización de homopolímeros.

II-4 Resultados y Discusión.

II-4-1 Cinética de la cristalización.

II-4-2 Coeficiente de temperatura de la cristalización.

### III TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS.

- III-1 El Proceso de fusión de polímeros.
- III-2 Parámetros termodinámicos de la fusión.
- III-3 Transiciones de segundo orden.
- III-4 Transiciones en el poli(óxido de decametileno).
- III-5 Parte experimental.
  - III-5-1 Fusión por dilatometría.
  - III-5-2 Fusión por calorimetría diferencial.
  - III-5-3 Determinación de la temperatura de fusión en equilibrio.
  - III-5-4 Determinación de la entalpia de fusión.
  - III-5-5 Transiciones de segundo orden.
- III-6 Resultados y Discusión.

### IV PROPIEDADES DINAMICAS.

- IV-1 Propiedades dinámicas en polímeros cristalinos.
- IV-2 Medidas dinámicas en polímeros.
  - IV-2-1 Medida del módulo dinámico.
  - IV-2-2 El espectro dinámico en polímeros cristalinos.
- IV-3 Principio del método.
- IV-4 Parte experimental.
  - IV-4-1 Preparación de las muestras.
  - IV-4-2 Medida de los módulos dinámicos.
- IV-5 Resultados y conclusiones.

CAPITULO I

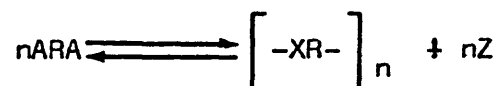
SINTESIS FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION  
DEL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO).

## I-1 POLIMERIZACION POR POLICONDENSACION EN BLOQUE

Actualmente existe una acusada tendencia a la polimerización de polióxidos a partir del monómero cíclico, dadas las favorables posibilidades que presentan dichos compuestos al abrir su ciclo mediante un mecanismo iónico y subsiguiente polimerización. Pero los estudios realizados sobre las tensiones de anillo en hidrocarburos cíclicos han demostrado la imposibilidad de obtener ciclos estables de once eslabones, tal como sería necesario en el caso del poli(óxido de decametileno) (1,2). Es pues obligado, realizar la polimerización mediante policondensación en bloque, partiendo del glicol lineal (1,10 decanodiol).

Como es sabido la policondensación es un proceso de formación de polímeros que se realiza con interacciones químicas entre compuestos bi o polifuncionales y que va acompañado por la desaparición de los grupos activos del monómero durante cada paso de la propagación (3).

Otra de las peculiaridades de estas reacciones es la liberación de productos de bajo peso molecular, generalmente agua, lo que hace que la química de los procesos de policondensación en bloque sea esencialmente idéntica a la de los procesos reversibles y por ello presente gran importancia la eliminación de tales productos (4). Si consideramos una reacción general del tipo



en donde X es el grupo de unión de los residuos de las moléculas de reactivo y Z es una molécula del producto liberado de bajo peso molecular, y suponemos que las reactividades de los dímeros, trímeros,

n-meros son iguales (5), puede deducirse (6) que

$$\frac{k}{N_z} = \beta \quad (\text{I-1})$$

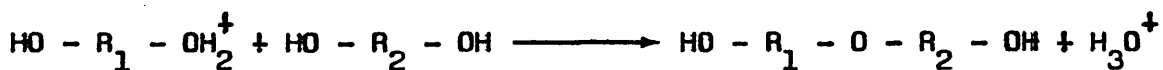
en donde  $k$  es la constante de equilibrio y  $N_z$  el número de moles de -- producto liberado. Cuando el grado de conversión es suficientemente al to, el resultado final es:

$$\bar{P} = \sqrt{\beta} = \sqrt{\frac{k}{N_z}} \quad (\text{I-2})$$

en donde  $\bar{P}$  es el grado de policondensación medio.

De (I-2) puede deducirse que para un valor dado de la constante de equilibrio, el peso molecular del polímero crece cuando la concentración de productos de bajo peso molecular disminuye. Esto puede -- conseguirse por diversos caminos, bien aumentando la temperatura, bien trabajando a vacío o realizando la reacción en volúmenes pequeños (7). La influencia del volumen total de reacción se aprecia fundamentalmente en las últimas etapas del proceso en las que la eliminación de productos de bajo peso molecular se ve dificultada por la alta viscosidad del fundido.

En la reacción de formación de un poliéster a partir de un dialcohol, catalizada por un ácido, podremos establecer fácilmente la relación existente entre la conversión y el peso molecular de la siguiente forma:



$$- d[\text{OH}] / dt = k [\text{H}] [\text{OH}]^2$$

$$- d[\text{OH}] / [\text{OH}]^2 = k [\text{H}] dt$$

Si llamamos  $k [\text{H}] = k'$  e integramos, tendremos

$$\int_0^t \frac{1}{[\text{OH}]^2} d[\text{OH}] = -k't \quad (\text{I-3})$$

$$\frac{1}{[\text{OH}]_t} - \frac{1}{[\text{OH}]_0} = k't \quad (\text{I-4})$$

Si se define la "extensión de la reacción" o "grado de conversión", es decir la fracción de todos los grupos funcionales de una especie que han desaparecido en el tiempo  $t$  como:

$$p = \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} \quad (\text{I-5})$$

Considerando que el caso de polímeros lineales formados a partir de una sola sustancia difuncional y en donde el número total de centros reactivos es equimolecular, puede establecerse con buena aproximación una relación del tipo:

$$\frac{1}{1-p} = \frac{\bar{M}_n}{M_0} \quad (\text{I-6})$$

en donde el cociente

$$\frac{\bar{M}_n}{M_0} = \bar{P} \quad (\text{I-7})$$

siendo  $\bar{P}$  el "grado medio de polimerización" y  $M_0$  el peso molecular de la unidad que se repite.

Es posible así establecer, como es sabido, una expresión final - que nos relaciona el peso molecular con el tiempo.

$$\bar{M} = M_0 k' \left[ \text{OH} \right]_0 t + M_0 \quad (\text{I-8})$$

De la ecuación (I-6), puede deducirse que para obtener pesos moleculares elevados deben alcanzarse tantos por ciento de conversión muy altos. Al no contener factores cinéticos, la ecuación (I-8) no determina el número de moléculas en la mezcla de reacción, dando solamente una descripción aproximada y adecuada, considerando que en las policondensaciones reversibles el grado de conversión puede determinarse no por la cinética del proceso sino por el propio equilibrio. Los procesos de policondensación en bloque son relativamente lentos, y, como consecuencia de -- ello, la reacción no se ve afectada por factores de difusión; además, como es sabido, la distribución de centros reactivos en las cadenas es uniforme y la reactividad independiente de la longitud de cadena (8), aun-- que existan ciertas discrepancias al respecto (9) (10) basadas fundamentalmente en posibles influencias del catalizador. En las últimas etapas del proceso el fundido llega a ser muy viscoso y entonces sí ha de considerarse la contribución de los factores de difusión, habiéndose demostrado que en dichas etapas la viscosidad ejerce un gran efecto en la propagación y por ello provoca una elevada detención del proceso de polimerización.

Considerando la estequiometría y reversibilidad de la reacción y según se deduce de la ecuación (I-6) puede verse que hay un marcado efecto de la extensión de la reacción sobre el peso molecular obtenido; congcida al mismo tiempo la relación existente entre el "grado medio de polimerización" y la concentración de posibles compuestos monofuncionales, - relacionados por la expresión:

$$\bar{P} = \frac{2}{q'} \quad (I-9)$$

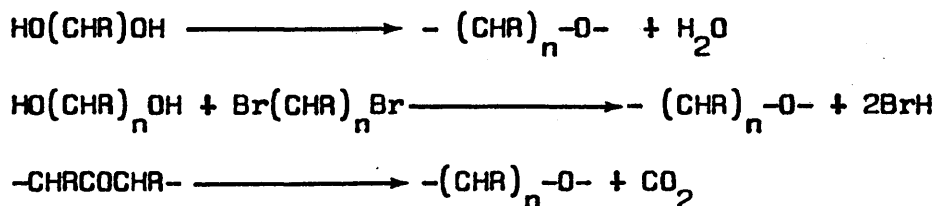
en donde  $q'$  es la razón molar entre los compuestos monofuncionales y el monómero, es evidente la necesidad de una alta pureza del monómero, pues en caso contrario la presencia de tales impurezas monofuncionales darían lugar a una telomerización.

El estudio de los poliésteres ha suscitado la atención de muchos investigadores desde hace muchas décadas, antes inclusive de que los conceptos fundamentales de la química de polímeros estuvieran totalmente establecidos.

El primero que determinó el hecho de que estas sustancias tenían carácter macromolecular fué Hermann Staudinger (11).

Se trata de una familia de sustancias que pueden obtenerse mediante diferentes técnicas de polimerización, lo que ha dado lugar a un incremento en el interés por su estudio, tanto desde el punto de vista científico como industrial, ya que los poliésteres, que pueden obtenerse en un amplio intervalo de pesos moleculares, presentan múltiples aplicaciones.

Tiene particular importancia destacar que del examen de la estructura de un poliéster no puede deducirse nada acerca del método de preparación seguido. La simple representación de  $-(\text{CHR})_n-\text{O}-$  es absolutamente insuficiente como para poder afirmar que el polímero en cuestión ha sido polimerizado por un método de condensación, por ejemplo:



o por una poliadición con apertura de ciclos, como en el caso siguiente:



La polimerización a partir de glicoles es relativamente sencilla y se realiza por policondensación catalizada con ácidos o bases

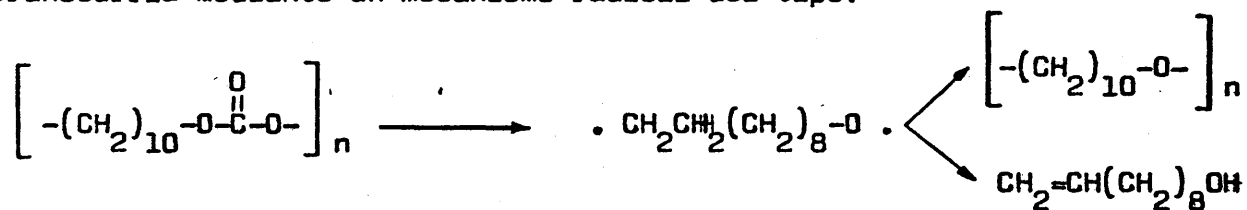
Es sabido, por los intensivos estudios sobre él realizados, que el polióxido de etileno de pesos moleculares superiores a cinco mil es relativamente fácil de obtener mediante reacciones catalizadas por ácidos o bases. Igualmente ocurre con el polióxido de propileno de alto peso molecular, que puede ser polimerizado tanto en forma gomosa como cristalina por la acción de variados tipos de catalizadores, generalmente pertenecientes a las familias de los metalalcóxidos, complejos de haluros metálicos y compuestos organometálicos.

Pero las cosas no resultan tan sencillas, ni la investigación se ha intensificado tanto cuando se trata, como en nuestro caso, de un polióxido de larga cadena. Staudinger obtuvo pesos moleculares elevados a base de mantener las polimerizaciones durante tiempos extremadamente prolongados, inclusive de dos años.

En algún trabajo posterior (12), pionero del estudio completo de la serie, se mostraba que los polimetilencarbonatos cuando se calentaban bajo condiciones catalíticas apropiadas conducían casi completamente a productos de despolimerización volátiles y residuos de  $\omega$ -poliésteres.

Hill en 1935 (13) en el transcurso de sus investigaciones sobre poliésteres realizadas en los laboratorios de la Du Pont bajo la dirección de Carothers, observó, que en el caso de la despolimerización de los polí(carbonatos de decametileno), los productos obtenidos eran los esperados, pero en determinadas condiciones en las cuales no se había conseguido una presión demasiado alta, se obtenía un producto gomoso. Este material fue hidrolizado y de él se obtuvieron: decametilén glicol, deceno 9-ol-1 y poli-

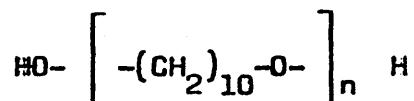
óxido de decametileno de peso molecular aproximado, 1.200. Esta reacción transcurría mediante un mecanismo radical del tipo:



El auténtico descubrimiento radicó en averiguar que en determinadas condiciones, el residuo podía llegar a ser de naturaleza gomosa y — que el producto aislado en mayor cantidad era el polióxido de decametileno.

Posteriormente, en 1.950, Flory (14) hizo una revisión de la preparación de varios poliéteres, utilizando para ello monómeros procedentes de alcoholes alifáticos y empleando como catalizadores diversos ácidos. Entre los poliéteres revisados se encontraba el polióxido de decametileno, obtenido al calentar el decametilenglicol a 200° C y utilizando como catalizador ácido sulfúrico al veinte por ciento en peso. Anteriormente había probado como catalizador de polimerización el ácido p-toluen sulfónico y otros, pero ninguno de ellos le condujeron a resultados favorables.

Flory realizó la reacción de polimerización durante unas dos horas, después de las cuales pudo separar un producto sólido, de aspecto céreo y de color marrón; el polímero resultante era soluble en acetona caliente o alcohol y presentaba un punto de fusión de 72-75° C. Su estructura correspondía a:



y los pesos moleculares obtenidos eran demasiado bajos.

No obstante, los estudios más recientes en los que se han empleado el polióxido de decametileno son los de Yamamoto y Fujita (15) en los que siguen fundamentalmente el método empleado por Lal (16), utilizando como catalizador ácido sulfúrico y trifluoruro de boro y manteniendo la reacción durante tres horas a la temperatura de ebullición del etilen glicol. Con ello obtuvieron muestras comprendidas en un intervalo de pesos moleculares de 480 a 3.700.

Tras esta breve revisión de los antecedentes existentes en la bibliografía sobre los métodos de obtención del polióxido de decametileno, para la preparación de fracciones en un más amplio intervalo de pesos moleculares, hemos elegido básicamente el método de Flory (14), con algunas variaciones descritas en la parte experimental.

## I-2 PARTE EXPERIMENTAL

### I-2-1 Purificación e identificación del monómero

Se partió del producto comercial 1,10 decano diol FLUKA, siendo necesario extremar la purificación para evitar la posible detención de la reacción de polimerización, por la presencia de cadenas de monómero monofuncionales. Tal purificación se realizó mediante recristalizaciones sucesivas del producto comercial en una mezcla 90/10 en peso, de 1,2 dicloroetileno cis-trans y etanol. ( Punto de ebullición de la mezcla 72,5° C).

La pureza del monómero recristalizado fué determinada posteriormente mediante las siguientes técnicas:

a) Microanálisis elemental: Los valores calculados para  $C_{10}H_{22}O_2$  fueron:

C = 68,91            H = 12,72

y los encontrados experimentalmente:

C = 68,99            H = 12,51

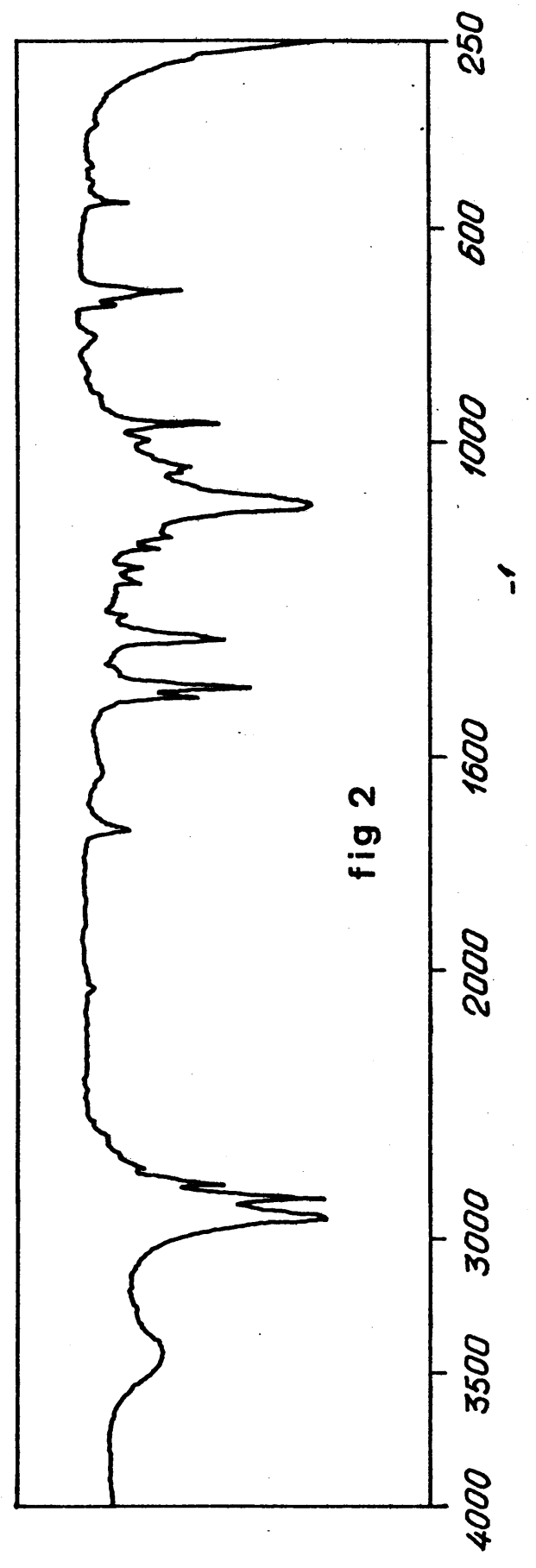
b) Espectroscopia de infrarrojo: El espectro IR se realizó con un aparato Perkin-Elmer modelo 457 mediante preparación de una pastilla de 1,4 mg de monómero y 300 mg de BrK.

De la observación del mismo (Fig. 1) podemos deducir la inexistencia de insaturación alguna, lo que demuestra que ha sido completamente eliminado el producto insaturado utilizado en la recristalización. Es digno de destacar la aparición de dos bandas de vibración de tensión de OH, a 3340-3400  $cm^{-1}$  que dada la absoluta simetría de la molécula, podrían ser atribuidas a la presencia de asociaciones intermoleculares por puentes de hidrógeno. Como ha sido indicado anteriormente, debe extremarse la atención ante la posible presencia de cualquier tipo de agrupamien

fig 1



fig 2



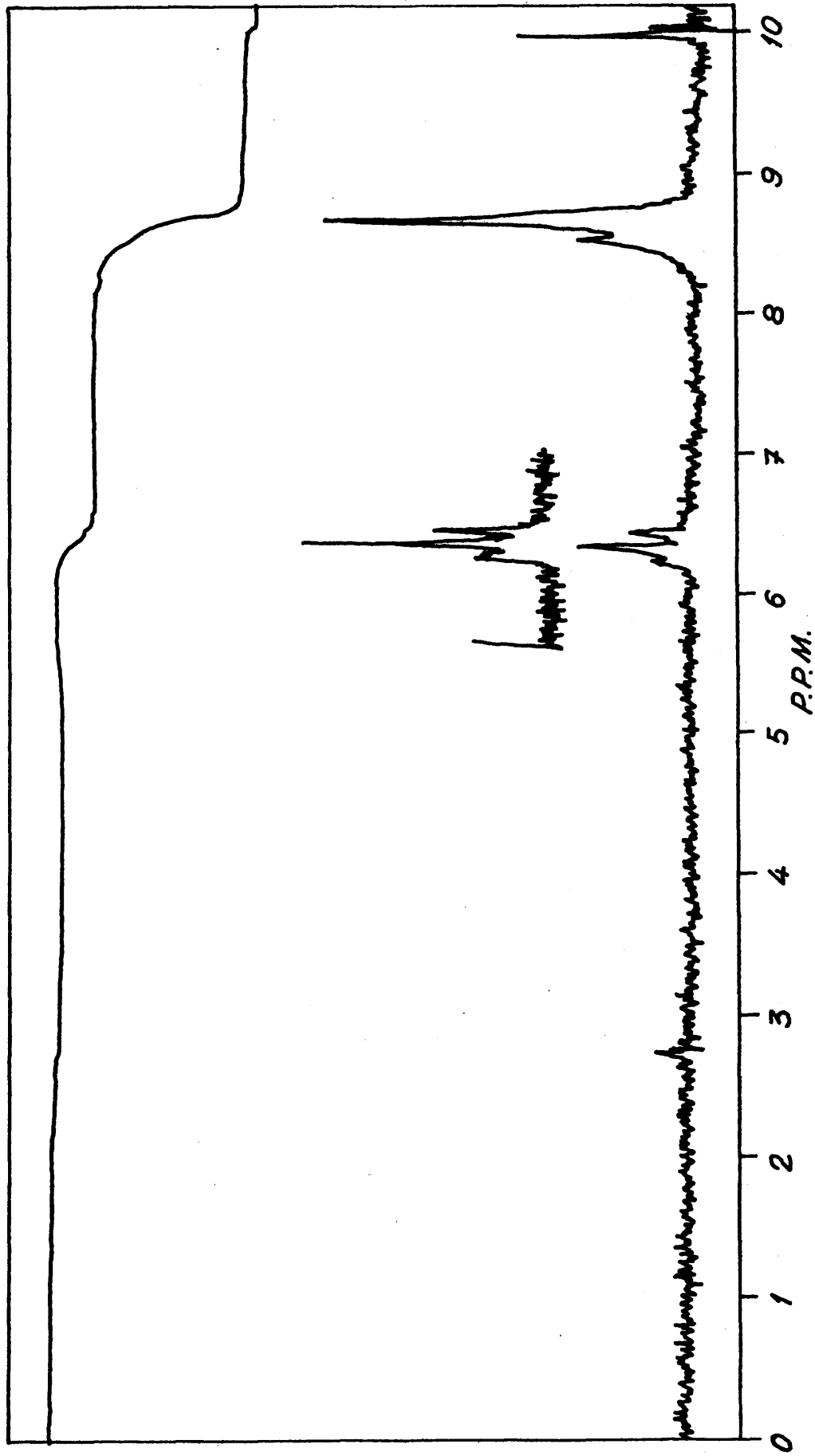


Fig 3

to que pudiera bloquear los grupos reactivos; por ello acentuamos el estudio con el fin de demostrar la inexistencia de agrupamientos metilo, o metoxi, que no podían ser descartados en principio, pues las bandas de vibración de tensión del CH, simétrica y antisimétrica a 2930 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , presentan un hombro a 2890  $\text{cm}^{-1}$  que tanto podemos atribuir a la presencia del grupo -OH contiguo a un metileno, como a la existencia de un grupo metoxi; la banda de vibración de flexión del CH a 1360 aún estando demasiado desplazada para ser del metilo no es definitiva. Del resto de las bandas solamente presentan interés la existente a 620  $\text{cm}^{-1}$  de deformaciones del OH fuera del plano y la de 730  $\text{cm}^{-1}$  de vibraciones de esqueleto fuera del plano de los  $-(\text{CH}_2)-$  acumulados. (17,18,19).

c) Espectroscopia de RMN: Del espectro RMN (Fig. 3) realizado en disolución de cloroformo deuterado, puede descartarse la existencia del grupo metoxilo, pues aparecen solamente los dos grupos de bandas correspondientes a los dos tipos diferentes de protones que forman la molécula. Un triplete a  $\tau = 6,4$  de los metilenos contiguos al grupo OH y una banda ancha a  $\tau = 8,7$  del resto de los metilenos parafínicos. De la curva integral puede deducirse que la relación entre metilenos contiguos a los OH y los metilenos centrales de la cadena es la esperada.

### I-2-2 Polimerización

Se realizaron tres polimerizaciones, aumentando gradualmente el tiempo de polimerización. La primera de ellas se hizo en un tubo de reacción equivalente al diseñado por Lal (16), que fué introducido en un baño de silicona y calentado durante tres horas a la temperatura de 170° C. En dicho reactor se habían introducido 10 g. de monómero, junto a 0,3 g. de ácido sulfúrico concentrado y 0,1 g. de trifluoruro de boro. La reacción tuvo lugar bajo una corriente de nitrógeno seco, que no debía ser muy vigorosa para evitar el arrastre de monómero sin polimerizar al exterior -

del reactor. La mezcla fundida se mantenía al final, durante una hora, a la misma temperatura, pero bajo un vacío aproximado de 1 mm. de mercurio.

Las otras dos polimerizaciones se realizaron en un reactor que permitía una agitación vigorosa durante el transcurso de toda la reacción y la eliminación del agua formada, así como de los oligómeros volátiles.

En ambos casos se partió de 50 g. de monómero purificado y 0,1 cc. de ácido sulfúrico concentrado. La masa de reacción se mantuvo a una temperatura de  $170 \pm 1^\circ \text{C}$  durante 250 y 500 horas respectivamente, con una corriente de nitrógeno purísimo y seco. En las últimas horas de la reacción se hizo un vacío aproximado de 1 mm. de mercurio.

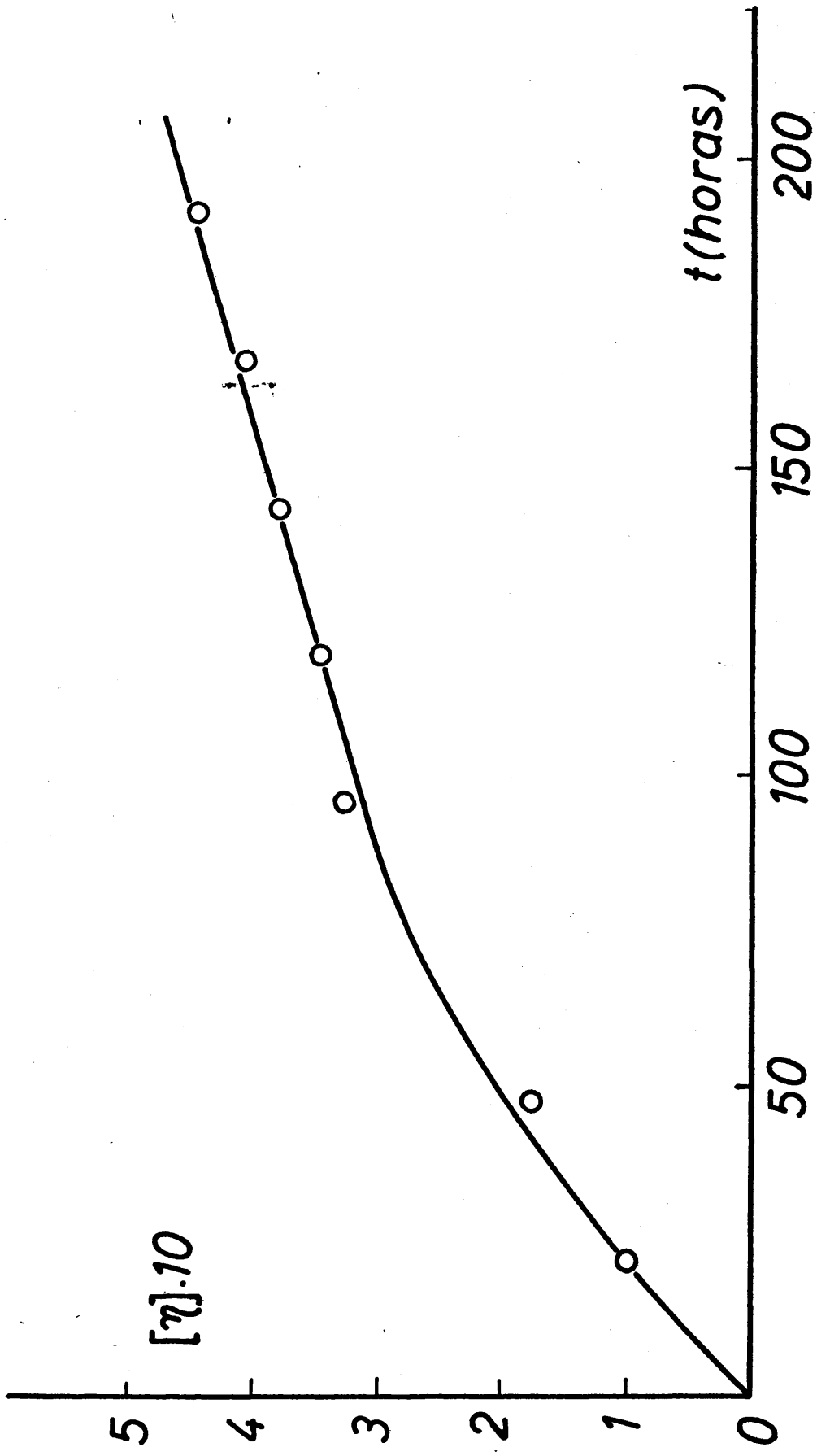
Como el peso molecular y la viscosidad del fundido aumentaba a medida que avanzaba la reacción, se fué haciendo más difícil durante el transcurso de la misma la separación, aún con la ayuda del vacío, de los productos secundarios formados a lo largo de ésta, por lo que había que elevar la temperatura de la reacción (sobre todo al final de la misma) a  $230^\circ \text{C}$  y aún a valores superiores. Pero las experiencias realizadas en este sentido nos demostraron que aparecían reacciones secundarias que daban lugar a ennegrecimiento de las muestras y a entrecruzamientos que hacían al polímero inutilizable a los efectos deseados.

Siguiendo la conveniencia anteriormente indicada, llevamos el control de la evolución del sistema mediante la determinación de las viscosidades intrínsecas de las muestras testigo extraídas del reactor periódicamente (Fig. 4) o mediante el estudio de la variación del grado de polimerización ( $\bar{P}$ ) con el tiempo (Fig. 5).

### I-2-3 Purificación del polímero

El producto obtenido del tubo de reacción correspondía a una masa sólida y dura de color marrón intenso. Se disolvió en etanol caliente, y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente, a la que precipitó el polímero, quedando disueltos los posibles restos de oligómeros que aún estu

Fig 4



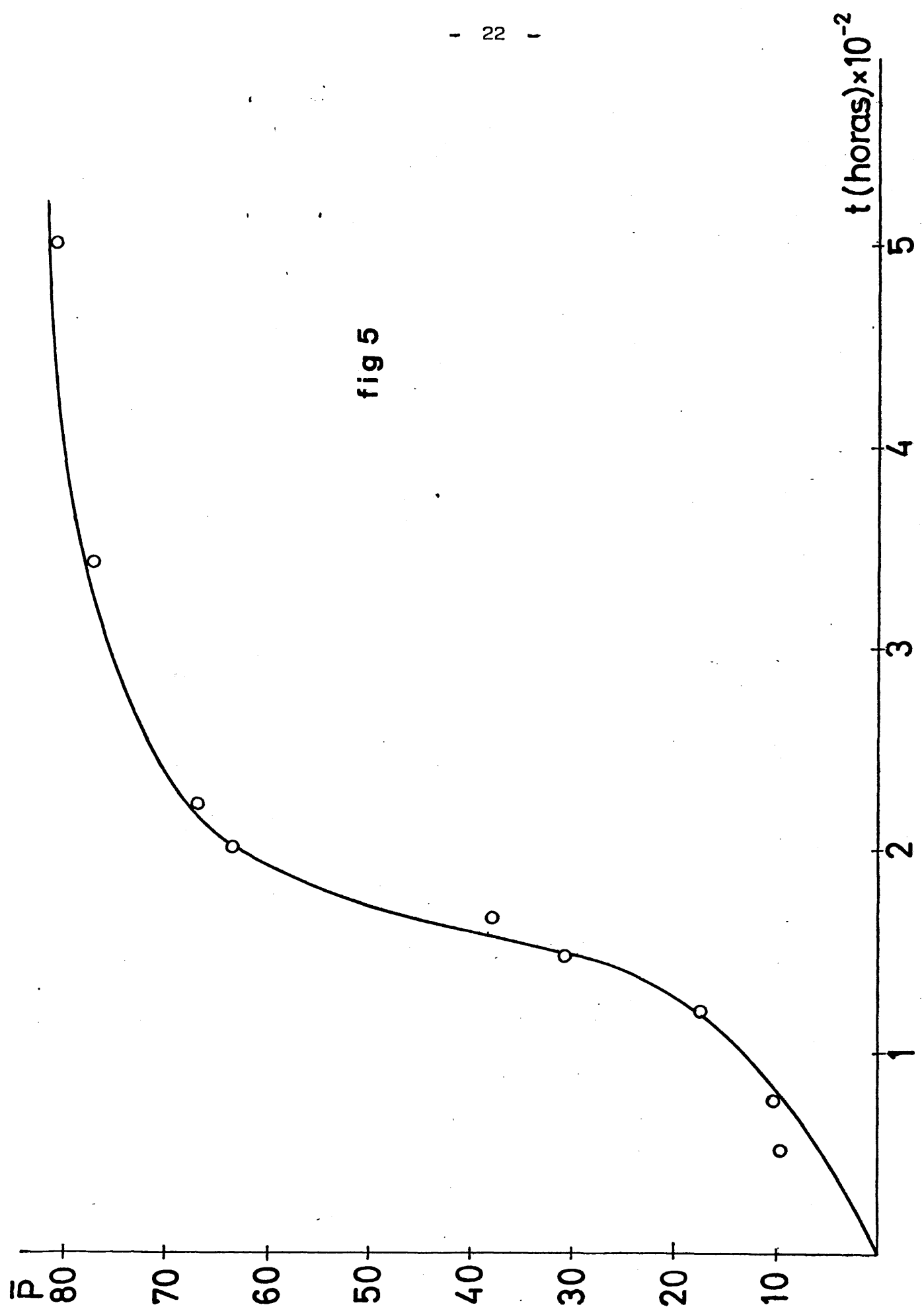


fig 5

vieran presentes, aunque el polímero mantenía su coloración.

Posteriormente se disolvió el polímero en n-butanol caliente, se filtró y enfrió a temperatura ambiente, precipitando el polímero. Se realizó este proceso varias veces para obtener una masa de color marrón claro.

El precipitado anterior fué posteriormente secado por el método siguiente: se introdujo en un matraz y se disolvió en la menor cantidad posible de benceno; tal disolución concentrada se introdujo en nitrógeno líquido, solidificándose la masa. La mezcla polímero-benceno fué sometida a alto vacío en una línea y en ella se produjo la sublimación -- del benceno, que se recogió en otro matraz, quedando el polímero seco, con aspecto esponjoso y de color blanco.

El espectro IR del polímero se realizó en las mismas condiciones que el del monómero.

#### I-2-4 Fraccionamiento y caracterización de las fracciones

Como es sabido, la separación de las macromoléculas en grupos de tamaño uniforme, o lo más uniforme posible, se lleva a cabo mediante el fraccionamiento de la muestra; en nuestro estudio tal fraccionamiento -- era de una necesidad imperiosa pues la mayoría de los parámetros a determinar dependían en alguna medida del peso molecular promedio.

De la consideración de las principales contribuciones a la teoría del fraccionamiento (20,21,22) y posterior estudio de las técnicas experimentales, puede verse que las técnicas más usuales son las de fraccionamiento por solubilidad.

El proceso de precipitación fraccionada, como es perfectamente -- conocido, puede considerarse como una separación del sistema en dos fases líquidas, llamándose precipitado a la que es relativamente rica en -- polímero. Puesto que la fase precipitada está muy hinchada, para alcanzar unas relaciones de dilución adecuadas es necesario utilizar soluciones muy diluidas. El disolvente elegido debe ser bueno, pero no en exce-

so, siendo preferible utilizar un disolvente pobre, pues de esta forma - se necesitará una menor cantidad de precipitante.

En el caso de polímeros que puedan presentarse en forma cristalina

, es conveniente adoptar condiciones para el fraccionamiento que permitan al precipitado separarse como una masa amorfa sin formación de polímero en estado cristalino. Si el punto de fusión del polímero es alto, - esto puede ser difícil ó aún imposible de alcanzar.

Mientras la separación líquido-líquido de una solución diluída - es rápidamente reversible, la separación de un polímero cristalino ocu--rre usualmente como un proceso muy poco reversible, a menudo con grandes efectos de hiperenfriamiento. La velocidad de cristalización, por tanto, juega un papel comparable en importancia al equilibrio de solubilidad en la selección de las moléculas para la fase recién formada. Aunque las moléculas poliméricas mayores son menos solubles, son más lentas en sufrir los cambios configuracionales requeridos por la cristalización. Mientras que los factores de equilibrio causarían la precipitación de las espe--cies mayores a una temperatura ligeramente superior, sus inferiores velocidades pueden impedirlo. Estas tendencias opuestas pueden destruir el - objetivo del proceso de precipitación fraccionada (23) a menos que se escojan condiciones que eviten la separación del polímero en forma semi--cristalina.

En el caso de los poliéteres, de naturaleza cristalina, los métodos empleados en su fraccionamiento han sido la precipitación fracciona--da, la extracción selectiva y la distribución entre dos líquidos inmiscibles. En lo que respecta a nuestro sistema en estudio, considerando los antecedentes (24,15) y tras unos ensayos previos, se ha seleccionado como el más adecuado, la precipitación fraccionada con el sistema benceno--metanol, a temperaturas tan altas como sea posible para evitar los procesos concurrentes de cristalización.

Las muestras obtenidas de la polimerización una vez purificadas y liofilizadas fueron disueltas en el disolvente (benceno) caliente, -- con agitación constante y la solución fué filtrada en caliente por un -- crisol de placa porosa muy fino, para eliminar las posibles impurezas -- en suspensión.

Una vez enfriada la solución se le añadía la cantidad necesaria de benceno filtrado, hasta alcanzar la concentración deseada, uno por -- cien en volumen.

La solución así preparada fué introducida en un matraz esférico de tres litros e introducida en un baño termostático, a una temperatura de 35° C, controlada mediante un relé electrónico que mantenía la misma con una precisión de  $\pm 0,1^{\circ}$  C.

Después de unos minutos para alcanzar el equilibrio térmico, se comenzó la adición del sistema elegido como precipitante, metanol, lentamente desde una bureta y manteniendo una agitación constante. Hemos -- de insistir en la necesidad de que la adición de metanol se realice gota a gota, máxime en las inmediaciones de la precipitación para favorecer una perfecta homogeneidad. La adición de precipitante se interrumpía al alcanzarse una cierta turbidez, suspendiéndose la agitación y dejando reposar la mezcla durante un cierto tiempo, para obtener auténtica certeza de la permanencia de la turbidez.

La solución se calentó después hasta que se hizo transparente y se volvió a llevar al baño termostático a 35° C en donde se mantuvo durante 24 horas. Al día siguiente se separó el líquido sobrenadante del gel insoluble depositado en el fondo del matraz, mediante sifonado; una vez separado el gel se le añadió una pequeña cantidad de benceno y se -- disolvió completamente, reprecipitándose después con exceso de metanol. El precipitado fué filtrado en placa, lavado y secado a alto vacío a la temperatura ambiente. Posteriormente se pesó la fracción recogida.

El mismo procedimiento fué seguido para obtener el resto de las fracciones.

Se realizaron varios fraccionamientos de las distintas polimerizaciones; pueden verse a modo de ejemplo en la tabla I los datos obtenidos - en uno de ellos, en el que se partió de 2,90 gr. de polímero original y -- se obtuvieron siete fracciones numeradas de 101 a 107 de pesos moleculares decrecientes, con un rendimiento del 94%.

TABLA I

<u>Fracción</u>	<u>Peso (gr.)</u>	<u>%</u>	<u>Mn . 10<sup>-3</sup></u>	<u><math>\bar{P}</math></u>
100	2,90			
101	0,57	20,0	2,5	16
102	0,45	15,5	2,3	15
103	0,45	15,5	2,0	13
104	0,30	10,5	1,8	11
105	0,62	21,5	1,5	10
106	0,18	6,5	1,1	7
107	0,15	5,5	0,7	4

I-2-5 Determinación del peso molecular promedio en número

Como es sabido, el método más empleado para la determinación del promedio en número en polímeros, es la osmometría de membrana, para muestras con pesos moleculares entre 25.000 y 1.000.000 y el de presión de vapor para muestras de hasta 20-25.000 de peso molecular.

Dado que el rango de pesos moleculares de las muestras era menor de 20.000 se empleó este último método. Se basa este método en la diferencia de presión de vapor que hay entre una disolución y el disolvente puro, lo que implica que si se introducen disolvente puro y disolución en un medio saturado de disolvente puro a mayor temperatura, condensará disolvente sobre ambos, pero la velocidad de condensación será diferente en ambos ca-

sos. Sin entrar en detalles de la técnica, su principio puede resumirse de la siguiente forma:

Se utilizan termistores como elementos de medida de la temperatura y sobre cada uno de ellos se coloca una gota de disolución y una gota de disolvente puro respectivamente, puesto que la presión de vapor del disolvente en la gota de la solución es mucho menor que en la gota de disolvente, el vapor del disolvente tiende a condensarse sobre la gota de disolución. Esta operación lleva consigo una cesión de calor, la temperatura de la gota de disolución se elevará a  $T_1$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) y la presión de vapor del disolvente en la gota de solución se equilibrará con la de la gota de disolvente puro. Si se hace la hipótesis de que el aumento de temperatura,  $\Delta T$ , debido a la condensación, es proporcional a la diferencia de potencial químico entre disolución y disolvente puro se tiene que:

$$\Delta T = - \frac{T}{\Delta H_0} \Delta \mu_1 \quad (\text{I-11})$$

siendo  $\Delta H_0$  el calor latente molar de vaporización del disolvente a la temperatura absoluta  $T$ . El valor de  $\Delta \mu_1$  es diferencia entre los potenciales químicos del disolvente puro y en disolución y viene dado por:

$$\Delta \mu_1 = RT \left[ \ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + x_1 v_2^2 \right] \quad (\text{I-12})$$

según la teoría de Flory-Huggins. En esta ecuación  $v_2$  es la fracción en volumen de polímero en la disolución,  $x$  es la relación de volúmenes molares entre polímero y disolvente ( $x = v_2/v_1$ ) y  $x_1$  es un parámetro característico de las interacciones polímero-disolvente o "coeficiente de interacción".

Para disoluciones diluidas puede obtenerse una relación entre los

pesos moleculares del soluto  $M_2$  disolvente puro  $M_1$  y la concentración de la disolución expresada en gramos de soluto por 1.000 gramos de disolvente, del tipo:

$$\frac{\Delta T}{c} = \frac{RT^2}{\Delta H_o \cdot 10^3} \frac{M_1}{M_2} \quad (I-13)$$

Si la diferencia de temperatura  $\Delta T$  se traduce en variación de resistencia  $\Delta R$  en un termopar, tendremos:

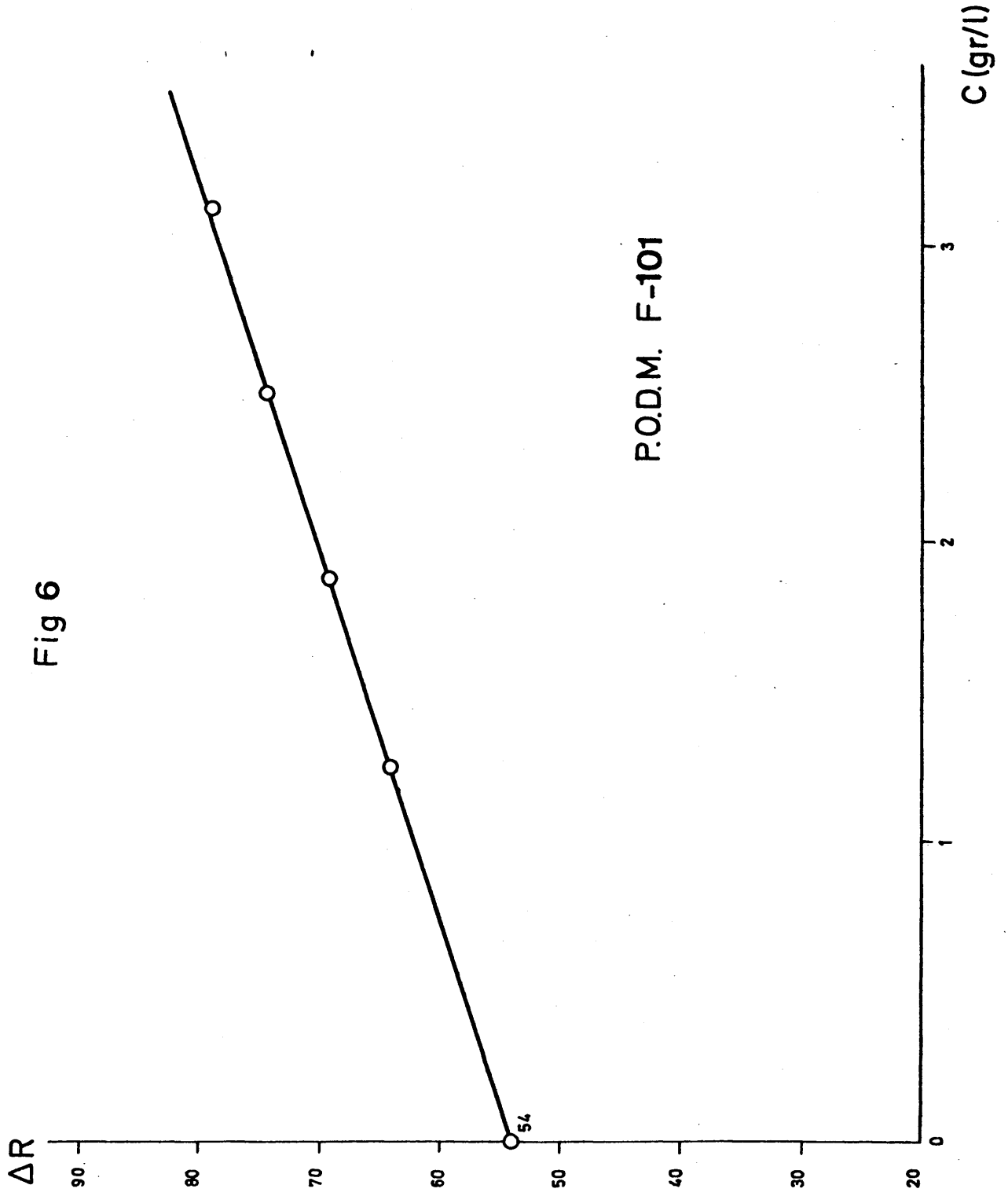
$$M_2 = \frac{q RT^2 M_1}{\Delta H_o \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{(\Delta R/c)_{c=0}} = k \frac{1}{(\Delta R/c)_{c=0}} = \bar{M}_n \quad (I-14)$$

en donde  $q$  es el factor característico del termopar y el valor de  $k$  puede determinarse experimentalmente con ayuda de una resistencia patrón.

Resumiendo, para calcular  $\bar{M}_n$  con ayuda del método termoeléctrico osmometría de presión de vapor basta con hacer una representación de  $\Delta R/c$  vs  $c$  de varias disoluciones de polímero y extrapolar a  $c=0$ , con lo que  $\bar{M}_n$  resulta como el cociente de una constante y la ordenada en el origen.  $R$  viene dada directamente por el aparato. A título de ejemplo la Fig. 6 muestra la recta obtenida para la fracción 101.

Este método presenta la ventaja, sobre otros métodos, de que las medidas pueden hacerse casi a la misma temperatura, en un intervalo comprendido entre el punto de ebullición y el punto de congelación. La posible descomposición del soluto, o reacción del mismo con el disolvente durante el proceso de medida, así como la necesidad de usar gran cantidad de muestra en cada operación, son limitaciones perfectamente superadas.

Las medidas experimentales se hicieron con el "osmómetro isopiés



tico" HITACHI PERKIN-ELMER 115, utilizando disoluciones del polímero en benceno con concentraciones que variaban de 0,3 a 0,1 gr/100 ml.

#### I-2-6 Viscosimetría

Como es sabido las moléculas de los polímeros poseen la capacidad de aumentar enormemente la viscosidad de los líquidos en los que se disuelven.

Como las medidas de viscosidad ofrecen, hasta cierto punto, una relación directa con el peso molecular, aunque no de forma absoluta, este parámetro es ampliamente utilizado como método de caracterización.

Las viscosidades de las soluciones diluidas del polióxido de de cametileno se midieron en un viscosímetro capilar de tipo Ubbelohde. -- Con el fin de asegurar la precisión necesaria las medidas se realizaron en un baño termostático con fino control de la temperatura ( $\pm 0,01$  grados). El viscosímetro fué construído en vidrio Pyrex y sus dimensiones cuidadosamente delimitadas dada la precisión del trabajo, siendo las siguientes:

Constantes:             $m = 1,8$   
                          $A = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}^2$   
                          $B = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

Longitud del capilar: 9,850 cm.

Diámetro del capilar:  $4 \cdot 10^{-2}$  cm.

Volumen de caída: 1,945 cm<sup>3</sup>

Tiempo de caída para el disolvente puro a 35° C: 157,6 seg.

El método operatorio ha sido ampliamente descrito (25), pero podemos resumirlo de la siguiente forma:

Se prepara la disolución inicial con gran exactitud y se introduce, una vez filtrada con una placa, en el viscosímetro. El tubo central del mismo se cierra con un tapón esmerilado y se sujeta, después se insufla aire mediante una pera de caucho por el tubo de llenado.

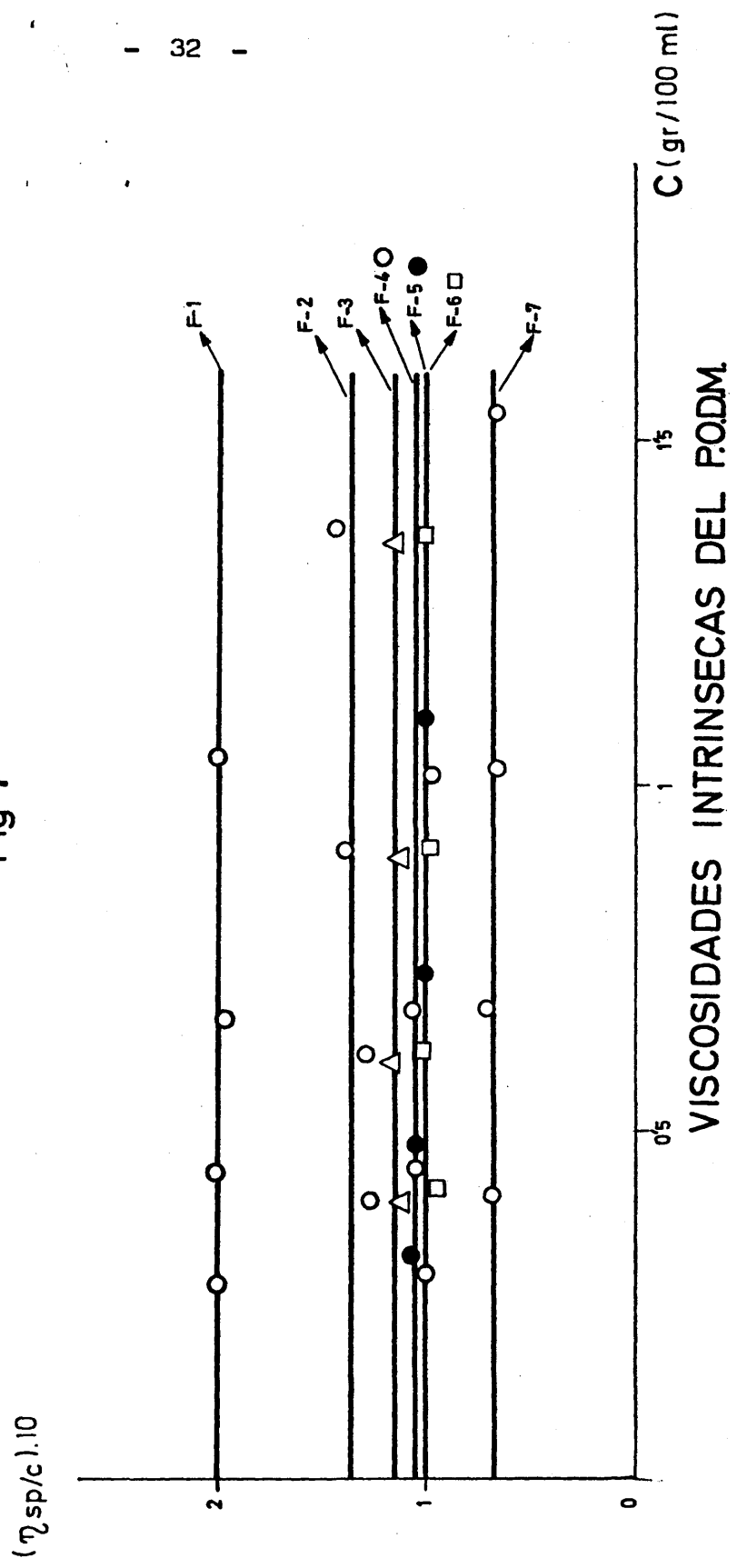
El líquido asciende por el capilar hasta un nivel adecuado. Se deja escapar la presión con lo que el nivel del líquido se rompe en la base del capilar, formándose un nivel suspendido. Midiéndose el tiempo de caída de la disolución al pasar entre las otras dos marcas. Solamente es necesario preparar la primera disolución (concentración inicial aproximada 1%), pues las siguientes se obtendrán por adición de cantidades variables de disolvente a la disolución inicial. En la última disolución se determina la concentración por pesada y conociendo las relaciones de dilución pueden hallarse fácilmente las concentraciones de las disoluciones intermedias.

Las viscosidades relativas fueron medidas utilizando benceno como disolvente a una temperatura de 35° C, ya que resultados preliminares demostraron que las medidas a 25° C no podían realizarse como consecuencia de la formación, a esa temperatura, de monocristales poliméricos. La viscosidad intrínseca para cada una de las fracciones fué determinada -- por la extrapolación usual de la relación  $\eta_{sp} / c$  frente a  $c$  según la ecuación de Huggins (26).

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (I-15)$$

tal como puede verse en la Fig. 7. Los valores obtenidos, indicados en la Tabla II son del mismo orden que los existentes en la bibliografía, determinados por Yamamoto y Fujita (15) para un intervalo de pesos moleculares equivalentes.

Fig 7



VISCOSIDADES INTRINSECAS DEL PODM

C (gr/100 ml)

TABLA II

<u>Muestra</u>	<u><math>\bar{M}_n \cdot 10^{-3}</math></u>	<u><math>[\eta]</math> benceno 35° C dl/gr.</u>
101	2,6	0,200
102	2,3	0,136
103	2,0	0,113
104	1,7	0,104
105	1,5	0,099
106	1,1	-
107	0,6	0,068

Determinada la relación entre peso molecular y viscosidad intrínseca mediante la conocida expresión de Mark-Howink-Sakurada

$$[\eta] = K M^a \quad (I-16)$$

resultó ser, en el intervalo establecido y utilizando como disolvente - benceno a 35° C:

$$[\eta] = 1,61 \cdot 10^{-3} M^{0,59} \quad (I-17)$$

#### I-2-7 Distribución de pesos moleculares

Como es sabido, la distribución de pesos moleculares de un polímero se suele representar gráficamente, porque de este modo, se analizan más fácilmente los resultados que empleando una tabla de los datos del fraccionamiento.

El método que suele seguirse, debido a su sencillez, fué desarrollado por Schulz (27,28). Los porcentajes acumulados para cada fracción,  $m_i$ , se hallan mediante la expresión:

$$m_i = w_i/2 + \sum_{j=u}^{i-1} w_j \quad (\text{I-18})$$

en la que  $w_i$  representa el porcentaje del peso de cada fracción respecto al total y con  $u$  se designa la última fracción, a partir de la cual se hacen las acumulaciones. Para la fracción de peso molecular más elevado el porcentaje se calcula según:

$$(m_i)_1 = \sum_{j=u}^{i-1} w_j \quad (\text{I-19})$$

De esta forma se obtiene una curva de distribución integral, y la correspondiente diferencial puede hallarse por métodos gráficos. En algunas ocasiones la distribución puede ajustarse a una función analítica de dos o más parámetros con la consiguiente ventaja de poder determinar los promedios moleculares y la distribución diferencial de modo analítico. Algunos de los trabajos publicados sobre este tema (29,31) concluyen, que los dos métodos fundamentales para el estudio analítico de las funciones de distribución son los de Wesslau (32) y Tung (33).

#### Método de Wesslau

Si integramos la función de Gauss, adoptando como variable  $\ln M$  se obtiene la función de Lansig y Kraemer (34).

$$D(M) = (\beta \pi^{1/2} M)^{-1} \exp \left[ (-1/\beta^2) \ln^2 (M/M_0) \right] \quad (\text{I-20})$$

en donde  $\beta = 2^{1/2}/\sigma$ , siendo  $\sigma$  la desviación típica. Esta función ha sido aplicada por Wesslau (32) y otros autores (35,36) a fraccionamientos de polímeros.

Haciendo la representación de  $m_i$  frente al logaritmo neperiano de los pesos moleculares en un papel de ordenadas probabilísticas, se obtiene una recta para la que  $M_0$  es la abcisa correspondiente a  $m_i = 50\%$ ,

y  $\beta$  se calcula (37) mediante la expresión:

$$\beta = 2^{1/2} \ln (M_1/M_0) \quad (I-21)$$

considerando a  $M_1$  como la abcisa correspondiente a  $m_1 = 84\%$ .

En función de los parámetros  $M_0$  y  $\beta$  pueden obtenerse los valores de los diferentes promedios del peso molecular, cuyas expresiones son (38):

$$\bar{M}_n = M_0 \exp ( - \beta^2/4 ) \quad (I-22)$$

$$\bar{M}_w = M_0 \exp ( \beta^2/4 ) \quad (I-23)$$

$$\bar{M}_v = M_0 \exp ( a \beta^2/4 ) \quad (I-24)$$

siendo en la última relación  $a$ , el valor del exponente de la ecuación viscosimétrica.

#### Método de Tung.

También existe una función empírica, establecida por Tung (33) del tipo:

$$D (M) = a b M^{b-1} \exp ( - a M^b ) \quad (I-25)$$

en donde  $a$  y  $b$  son dos parámetros característicos de cada distribución y puede integrarse en la forma:

$$I (M) = \int_0^M D (M) dM = 1 - \exp ( - a M^b ) \quad (I-26)$$

en la que reagrupando términos y tomando logaritmos queda en la forma:

$$\log \ln \left[ \frac{1}{1-I(M)} \right] = \log a + b \log M \quad (\text{I-27})$$

que puede representarse fácilmente tomando para  $I(M)$  los porcentajes  $m_i$ , dando una recta de la que pueden obtenerse los parámetros  $a$  y  $b$ . Una vez determinados dichos parámetros pueden calcularse los diferentes promedios (28).

$$\bar{M}_n = a^{-1/b} \left[ \Gamma(1 - 1/b) \right]^{-1} \quad (\text{I-28})$$

$$\bar{M}_w = a^{-1/b} \Gamma(1 + 1/b) \quad (\text{I-29})$$

$$\bar{M}_v = a^{-1/b} \left[ \Gamma(1 + a/b) \right]^{1/\alpha} \quad (\text{I-30})$$

en donde  $\Gamma$  es la función gamma y  $\alpha$  el exponente de la ecuación viscosimétrica.

Como la obtención de los datos de un fraccionamiento suele establecerse al comienzo del estudio de cualquier polímero, los datos representados a modo de ejemplo, para el polióxido de decametileno corresponden al primero de los fraccionamientos realizados.

Como puede verse en la Fig. 8 los datos del fraccionamiento tratados por el método de Schulz determinan la curva integral y su correspondiente curva diferencial corresponde a la campana de Gauss; tomando los logaritmos de los pesos moleculares se mantiene la forma de la curva integral como puede verse en la Fig. 9.

De acuerdo con la curva integral citada se han tomado una serie de puntos, con cuyas coordenadas, siguiendo el método de Wesslau, se ha trazado una recta  $m_i$  vs  $\log M$  en papel de ordenadas probabilísticas, según puede verse en la Fig. 10. El punto correspondiente a la última fracción que, como consecuencia de incluir oligómeros de extremadamente bajo peso molecular, se aparta del comportamiento esperado, ha sido desprecia-

Fig 8

$$\frac{(\Delta\%)_{ado}}{\Delta M}$$

CURVAS DE FRACCIONAMIENTO DEL P.O.D.M.

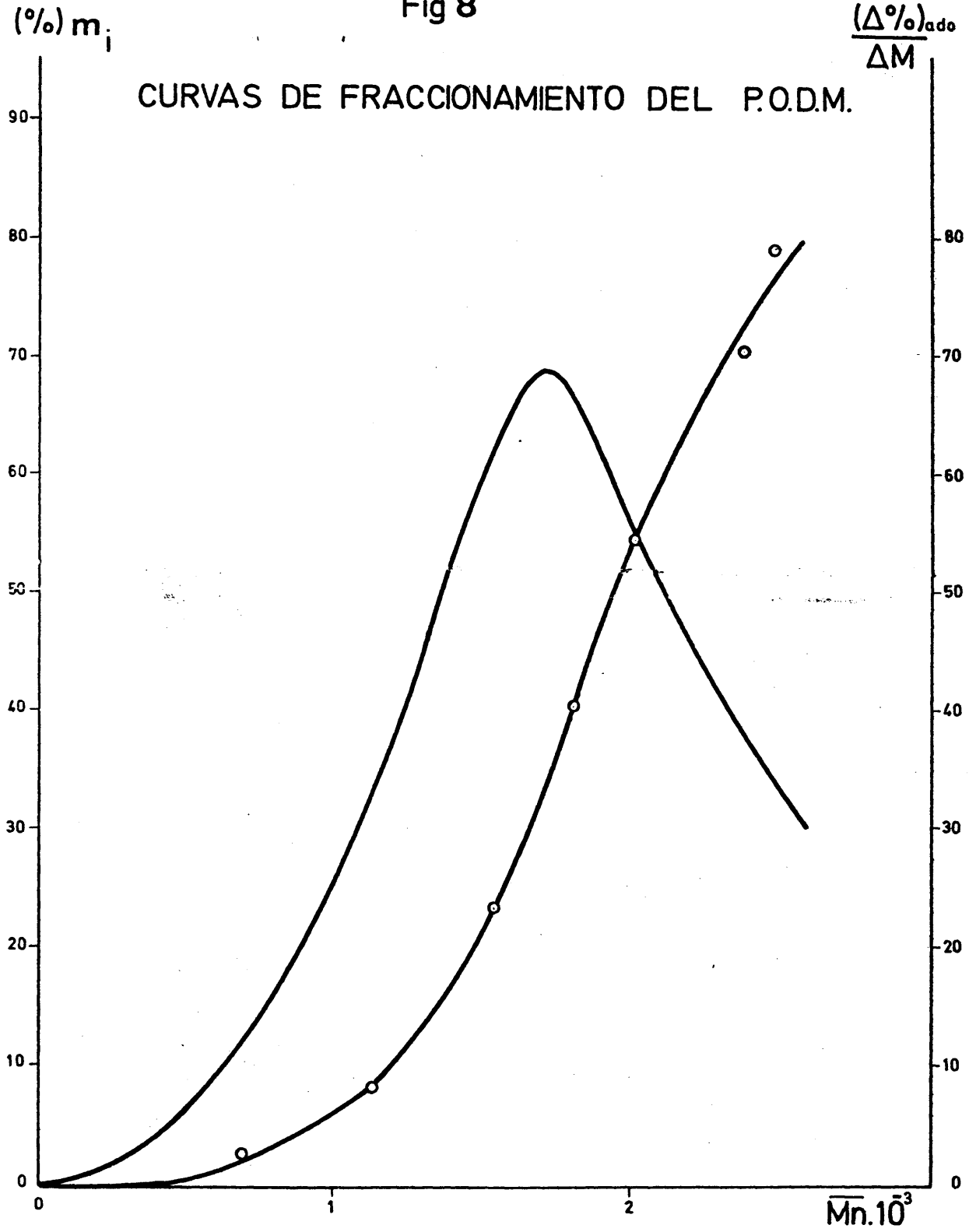


Fig 9

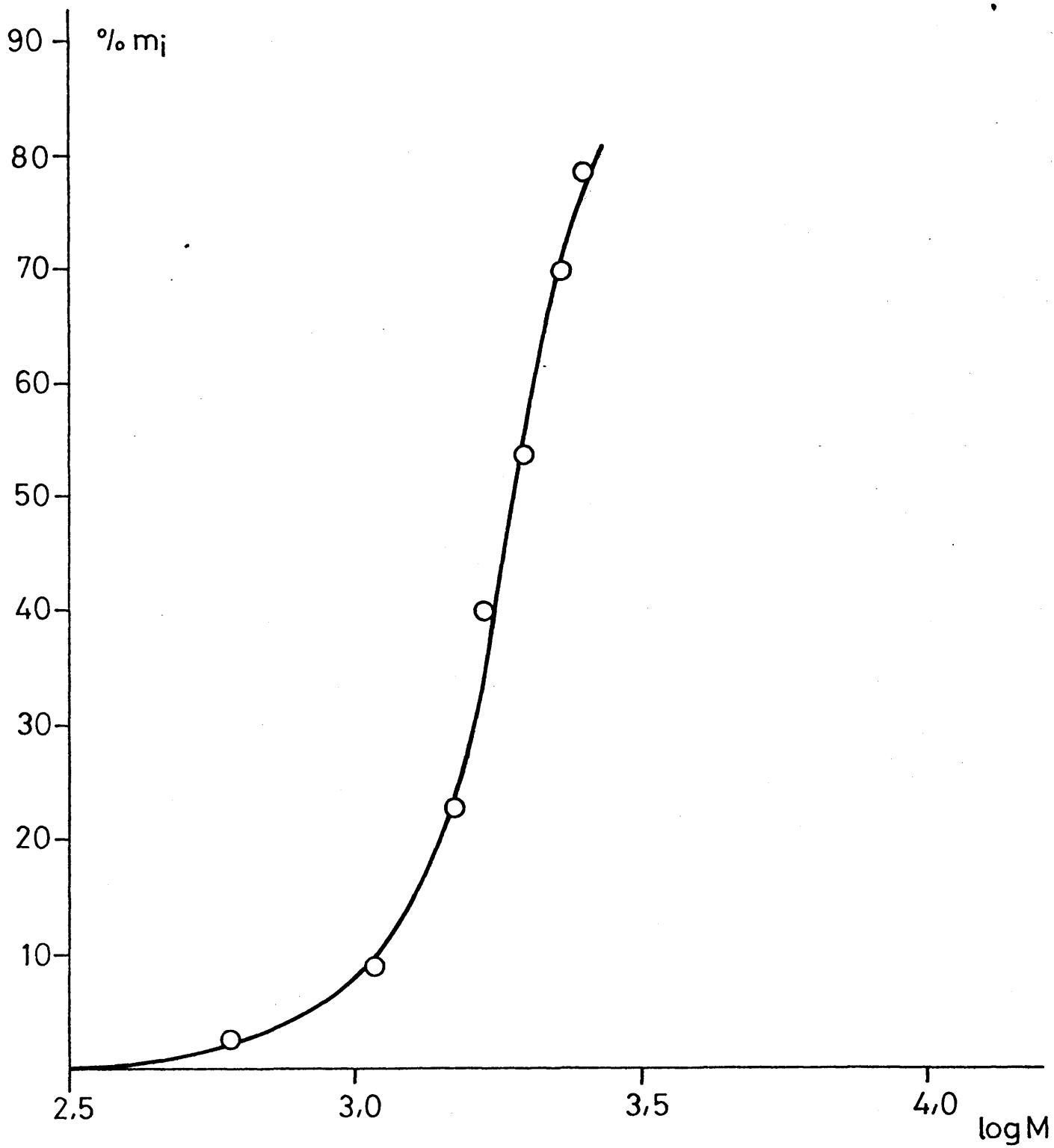
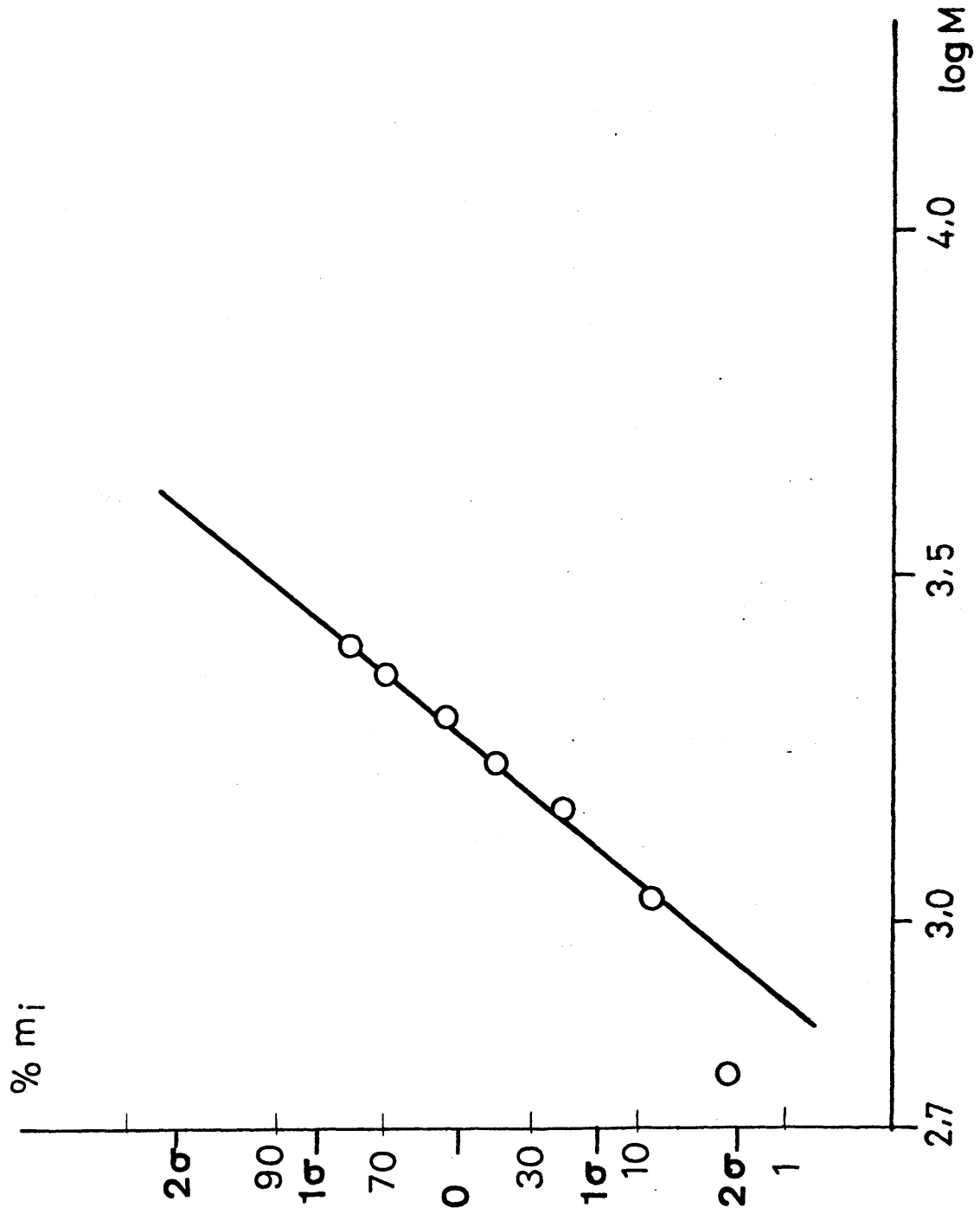


fig 10



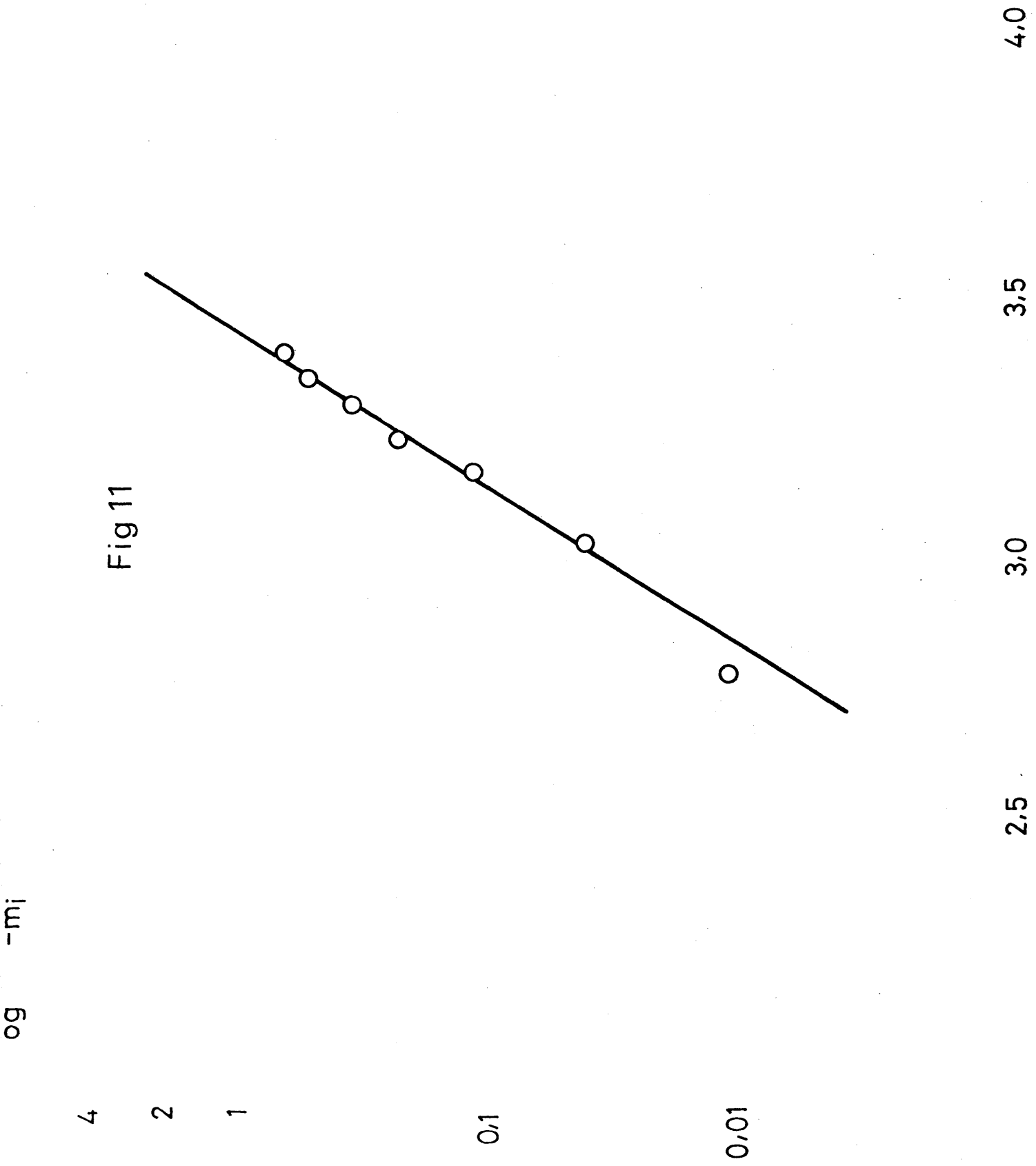


Fig 11

do.

Los valores de los parámetros obtenidos a partir de dicha recta son:

$$M_0 = 1,85 \cdot 10^3$$

$$\beta = 0,55$$

Con estos valores ya pueden calcularse los promedios del peso molecular, según las ecuaciones (I-22) y (I-23)

$$\bar{M}_n = 1,7 \cdot 10^3$$

$$\bar{M}_w = 2,1 \cdot 10^3$$

También se ha representado la recta  $\log (1/1 - m_i)$  vs  $\log M$ , en papel semilogarítmico según el método de Tung, como puede verse en la Fig. 11. De la misma forma que en el caso anterior se ha despreciado el punto correspondiente a la última fracción.

El valor del parámetro  $b$  obtenido de la pendiente de la recta es:  $b = 3,33$ .

El valor de  $a$ , obtenido de la ordenada en el origen  $\log (a/2,303)$  vale  $a = 8,17 \cdot 10^{-12}$ .

Conocidos estos parámetros pueden calcularse los promedios del peso molecular, según las ecuaciones (I-28) y (I-29).

$$\bar{M}_n = 1,60 \cdot 10^3$$

$$\bar{M}_w = 1,90 \cdot 10^3$$

Puede observarse, que los promedios obtenidos mediante ambos -- tratamientos coinciden muy bien, lo que demuestra la utilidad de estos métodos analíticos.

Otra aplicación que permiten los citados métodos, es la de poder calcular los puntos de la curva de distribución diferencial de modo directo, sin tener que recurrir a métodos gráficos siempre más imperfectos.

En la Fig. 12 pueden apreciarse las curvas diferenciales obtenidas por sustitución en las ecuaciones (I-20) y (I-25) de los valores de cada uno de los parámetros.

El máximo de cada función delimita un peso molecular que puede obtenerse por las ecuaciones:

$$\text{Wesslau } \bar{M}_{\max} = M_0 \exp(-\beta^2/2) \quad (\text{I-31})$$

$$\text{Tung } \bar{M}_{\max} = a^{-1/b} (1 - 1/b)^{1/b} \quad (\text{I-32})$$

Las dos curvas coinciden de una forma aceptable, diferenciándose solamente en las proximidades del máximo.

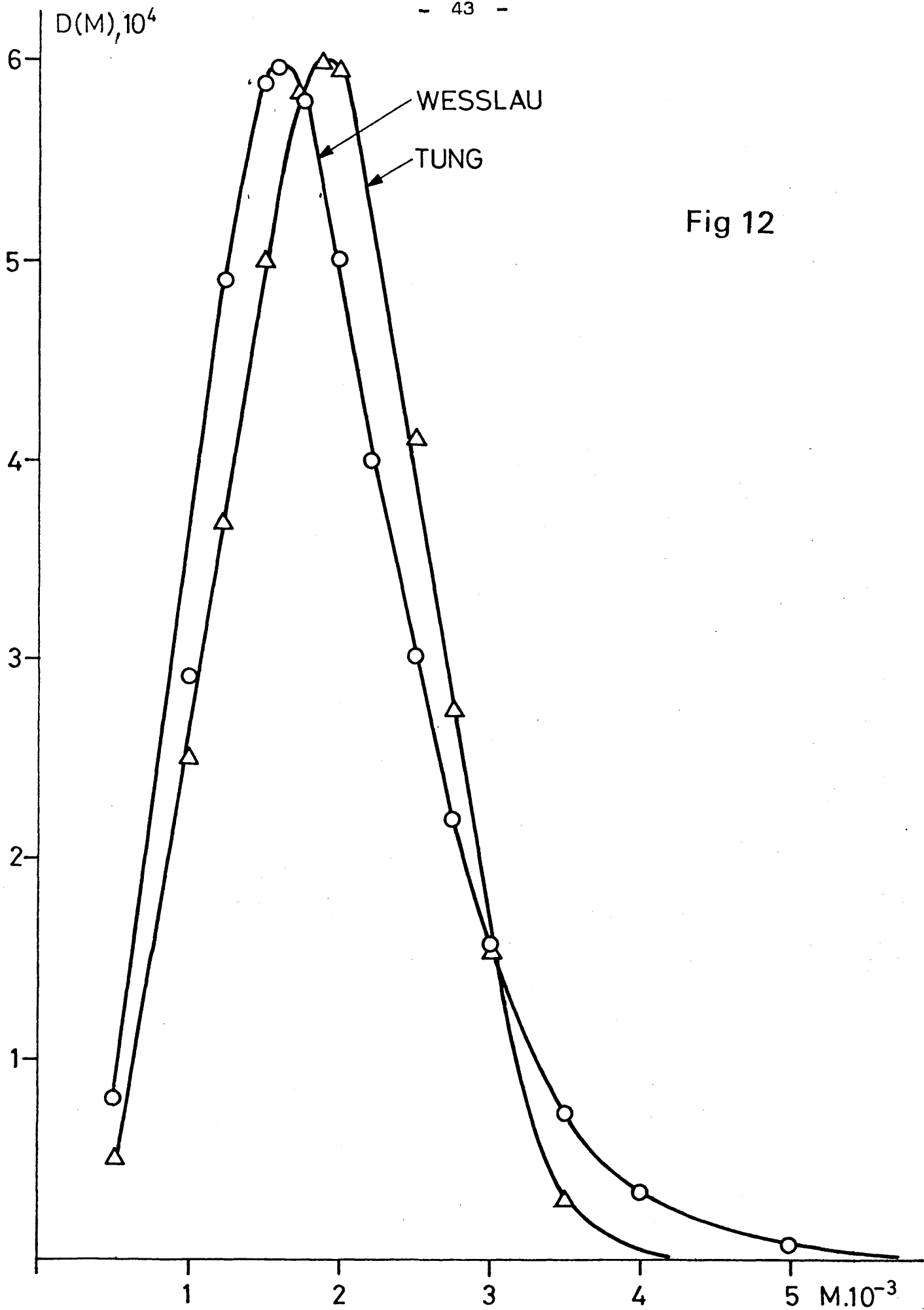


Fig 12

### I-3 RESULTADOS Y DISCUSION

Durante el transcurso de la reacción se llevó un control del peso molecular, bien mediante la determinación de las viscosidades intrínsecas de muestras extraídas del reactor, bien mediante el estudio de la variación del grado de polimerización  $\bar{p}$  con el tiempo, según pudo verse en la Fig. 5.

Teóricamente la reacción de formación de un poliéter a partir de un dialcohol debería dar lugar a pesos moleculares tan elevados como se quisiera, ya que la funcionalidad permanecería prácticamente constante e igual a dos; considerando que  $p = 2/f$ , el valor límite de  $p$  sería por tanto, uno. Experimentalmente se ha comprobado que no ocurre así.

De la estequiometría y reversibilidad de este tipo de reacciones se deduce la necesidad de alcanzar valores de la extensión de reacción -- muy altos para obtener grados de polimerización lo más elevados posibles, con la consiguiente necesidad de mantener la policondensación durante -- tiempos extremadamente largos. Teniendo presente estas características -- mantuvimos la reacción durante 500 horas, en las que se había alcanzado -- el 98% de conversión, a pesar de lo cual los pesos moleculares obtenidos no eran muy elevados.

Las razones a las que pueden atribuirse estas diferencias entre -- los presupuestos teóricos y los obtenidos experimentalmente pueden ser -- múltiples.

Quizás las causas determinantes de mayor influencia sean las inherentes a una reacción en equilibrio, en la que a medida que la misma avanza es más difícil eliminar los productos secundarios, en este caso el -- agua, y por tanto desplazar dicho equilibrio en un sentido favorable, pese a emplearse para ello los métodos más adecuados, como se señaló en la parte experimental.

Debe tenerse en cuenta asimismo que la viscosidad del fundido alcanza en las últimas etapas del proceso valores muy altos lo que conduce a una dificultad adicional en la eliminación de agua, manifestándose como una limitación a la hora de incrementar los pesos moleculares. Otro efecto importante, es la importancia fundamental de pequeñas trazas de impurezas en la reacción de policondensación que al bloquear los grupos reactivos impiden el progreso de la misma. Aunque, como ha quedado descrito en la parte experimental, se ha extremado la purificación del monómero, no puede eliminarse esta consideración para explicar los resultados obtenidos.

Finalmente, la influencia del catalizador en la policondensación ha sido puesta de manifiesto por diversos autores (39, 40, 41) quienes han encontrado variaciones en el comportamiento de reacciones de policondensación en función de la existencia o no de catalizador. La desaparición del mismo en las últimas etapas del proceso puede ser causante de limitaciones en el progreso de la reacción.

La comprobación de la evolución del proceso y formación del polímero se realizó determinando los espectros IR de las muestras obtenidas. De la observación de los mismos Figs. 1,2 pudo deducirse la desaparición de la banda fuerte a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , de vibraciones de tensión del OH, habiendo quedado ésta reducida a una banda débil atribuible a los grupos OH terminales de cadena. Por otro lado aparece una banda fuerte a  $1150\text{ cm}^{-1}$  de vibraciones de tensión de enlaces C-O en éteres, intensificándose la banda de  $730\text{ cm}^{-1}$  de vibraciones de esqueleto fuera del plano en los metilenos acumulados y desapareciendo totalmente la de deformaciones del OH fuera del plano, que aparecía en el espectro del monómero a  $620\text{ cm}^{-1}$  (42).

Al carecer de relaciones teóricas exactas entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular para el poli(óxido de decametileno) se determinó la relación empírica de Mark-Howink (I-16) que aunque solamente sea válida dentro del reducido intervalo de pesos moleculares consi-

derados, ha podido ser contrastada con la determinada por Yamamoto y Fujita (24), en un intervalo equivalente, y comprobado que  $\alpha$  adopta prácticamente el mismo valor en ambos casos (0,53 y 0,59).

La polidispersidad de las muestras corresponde a  $M_w/M_n = 1,1$  según los análisis de la distribución indicados anteriormente.

Resulta extraño el valor de la polidispersidad obtenido, tratándose de un polímero de condensación que teóricamente tenía que seguir la distribución más probable de Flory que, como es sabido, establece que la relación  $M_w/M_n$  debe ser igual a 2. Al tratarse de sistemas poco analizados no existen datos en la bibliografía referidos a la familia en estudio, aunque se encuentren para diversas policondensaciones de compuestos de bajo peso molecular. Pope y Williams (9) establecen que en ciertas policondensaciones las primeras etapas de la reacción son más rápidas que las siguientes; en el caso del poli(óxido de decametileno) esto puede apreciarse perfectamente en la Fig 5. Como consecuencia de tal anomalía estos autores ponen en evidencia las desviaciones de la distribución más probable de Flory, y lo atribuyen a cambios en el medio de reacción que pueden afectar a la reactividad de los oligómeros o bien a variaciones anómalas de la solubilidad de los oligómeros con grupos polares, al realizar el fraccionamiento en disolventes no polares, lo que daría lugar a que no fuera el peso molecular el factor determinante principal de los equilibrios de la distribución de las distintas especies. Yumoto y Ogata (43) también ponen de manifiesto esta anomalía para pesos moleculares inferiores a 3000 con grupos OH finales. Pope (9), para pesos moleculares inferiores a 1.000 en determinadas policondensaciones, ha obtenido valores de polidispersidad  $M_w/M_n = 1$ .

Por último Valyufev y col (10,44) ponen de manifiesto diversos ejemplos, siempre para oligómeros en los que la relación  $M_w/M_n$  varía de 1,2 a 2, por lo que ponen en duda la validez de las teorías de Flory para

oligómeros de muy bajo peso molecular, así como lo que se refiere a sus reacciones en equilibrio, aceptando una dependencia de la reactividad con la longitud de cadena.

Nuestro criterio se inclina más, teniendo en cuenta la inevitable pérdida de oligómeros en los fraccionamientos, entre 94 y 97 por ciento de rendimiento, en atribuir esta anomalía a la pérdida de los oligómeros de extremadamente bajo peso molecular. La pérdida de tales cadenas pequeñas apenas tiene influencia en el promedio en peso pero no ocurre así con el promedio en número que se ve aumentado; por esta causa la razón  $M_w/M_n$  que debía ser dos, se ve alterada y tiende a la unidad.

Esta dificultad del fraccionamiento, que debería ser un inconveniente, considerando los objetivos fundamentales de este estudio, no ha resultado tal, pues ha delimitado una mayor homogeneidad de las fracciones, que a efectos del estudio de la cinética de cristalización era de gran interés, máxime en los pesos moleculares más elevados.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- FRISH, K.C. y ROEGEN, S.L. "Ring Opening Polymerization", Marcel Dekken, New York, (1.954)
- 2.- "STEREOCHEMISTRY OF CARBON COMPOUNDS", Mc Graw-Hill, New York, (1.962).
- 3.- FLORY, P.J. "Principles of Polymers Chemistry", Cornell University Press, New York, (1.953).
- 4.- SCHULZ, G.V., Z. Physik. Chem., A-182, 127 (1.938)
- 5.- FLORY, P.J., J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1.939)
- 6.- SOKOLOV, L.B., "Synthesis of Polymers by Polycondensation", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, (1.968).
- 7.- KORSHAK, V.V., ZAMYATINA, V.A. y BEKASOVA, M.I., Polym. Sci. URSS, 11, 1585 (1.959).
- 8.- FLORY, P.J., J. Am. Chem. Soc., 62, 2261 (1.940)
- 9.- POPE, M.T. y WILLIAMS, R.J.P., J. Chem. Soc., 4, 3442 (1.959)  
J. Chem. Soc., 4, 3579 (1.959)
- 10.- VALYUFEV, V.I. y APUKHITINA, N.P., Polym. Sci. URSS, 9, 2111 (1.967)
- 11.- STAUDINGER, H., Ber. 53, 1073 (1.920)
- 12.- STAUDINGER, H., J. Am. Chem. Soc., 55, 5031 (1.933)
- 13.- HILL, J.W., J. Am. Chem. Soc., 57, 1131 (1.935)
- 14.- FLORY, P.J., J. Am. Chem. Soc., 72, 2216 (1.950)
- 15.- YAMAMOTO, K. y FUJITA, H., Polymer, 8, 517 (1.967)
- 16.- LAL, J., J. Polym. Sci., 13, 50 (1.961)

- 17.- BELLAMY, L.J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen y Co. Ltd. London, (1.962).
- 18.- CROSS, A.D., "Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", Butherworths, London, (1.960).
- 19.- MORCILLO, J. y MADROÑERO, R., "Aplicaciones Prácticas de la Espectroscopía Infrarroja", Facultad de Ciencias, Madrid (1.962).
- 20.- SCHULZ, G.V., Phys. Chem., A. 179, 321 (1.937)
- 21.- FLORY, P.J., J. Chem. Phys., 10, 51 (1.942)  
12, 425 (1.944)  
13, 453 (1.945)
- 22.- MORET, D.R. y TAMBLYN, J.W., J. Appl. Phys., 16, 419 (1.945)
- 23.- SUZMAN, G.M., "Aportación al estudio del peso molecular y de la distribución de tamaños moleculares en altos polímeros", Patronato "Juan de la Cierva" (C.S.I.C.), Madrid, (1.956).
- 24.- YAMAMOTO, K. y FUJITA, H., Polymer, 2, 557 (1.956)
- 25.- SUZMAN, G.M., Rev. Ciencia. Apl., 12, en-feb. (1.950)
- 26.- HUGGINS, M.L., J. Am. Chem. Soc., 64, 2716 (1.942)
- 27.- SCHULZ, G.V. y DINGLINGER, A., Z. Physik. Chem., B. 43, 47 (1.939)
- 28.- SCHULZ, G.V., Z. Physik. Chem., B 47, 155 (1.940)
- 29.- LANGING, W.D. y KRAEMER, E.D., J. Am. Chem. Soc., 57, 1369 (1.935)
- 30.- BOYER, R.F., Ind. Eng. Chem. Anual Ed., 18, 342 (1.946)
- 31.- PEREÑA, J.M., RIANDE, E. y SUZMAN, G.M., Anal. Quim., 68, 441 (1.972)
- 32.- WESSLAU, H., Makromol. Chem., 20, 111 (1.956)
- 33.- TUNG, L.H., J. Polym. Sci., 20, 495 (1.956)

- 34.- LANSING, W. D., y KRAEMER, E.D., J. Am. Chem. Soc., 57, 1.369 (1.935)
- 35.- TANAKA, S y NAKAMURA, A., Makromol Chem., 85, 164 (1.965)
- 36.- YAMAGUCHI, K., Makromol. Chem., 132, 143 (1.970)
- 37.- DAVIS, T., TOBIAS, R., y PETERLI, E., J. Polymer. Sci., 56, 485 (1.962)
- 38.- PEREÑA, J.M., Tesis doctoral, Universidad Complutense Madrid (1.970).
- 39.- IWAKURA, H., OKADA, H. y YAMASHIRO, S., Makromol. Chem., 58, 273 (1.952)
- 40.- WISSMAN, H.G., RAND, L. y FRISH, K.G., J. Appl. Polym. Sci., 8 2971 (1.964)
- 41.- RAUTERKUS, K.I. y KERN, W., Chimia, 16, 114 (1.962)
- 42.- HUMMEL, D. O., "Infrared Spectra of Polymers", Interscience Publishers, New York, (1.960).
- 43.- YUMOTO, H. y OGATA, N., Makromol. Chem., 25, 71 (1.957)
- 44.- VALYFEV, V.I., SKYAKHTER, R.A., APUKHITINA, N.P., TIGER, R., ENTELIS, S.G. y KOROL'KOVA, Z.S., Polym. Sci. URSS, 9, 217 (1.967)

CAPITULO II

CRISTALIZACION DEL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO)  
A PARTIR DEL ESTADO FUNDIDO.

## II-1 CRISTALIZACION DE POLIMEROS A PARTIR DEL FUNDIDO

Entre las características fundamentales de las macromoléculas - hemos de destacar su gran capacidad de formar estructuras o configura-- ciones distintas, pues como consecuencia de su gran tamaño presentan -- una considerable flexibilidad interna. El gran número de configuracio-- nes posibles es debido a las variaciones permitidas en los ángulos de - rotación de la cadena polimérica. En algunos casos, ciertas rotaciones internas impedidas dan lugar a configuraciones en las que la cadena - - adopta estructuras más o menos ordenadas. Esta ordenación de las macro- moléculas o partes de ellas, en la que los enlaces de cadena presentan estados rotacionales que permiten que las mismas adopten disposiciones regulares tridimensionales con los ejes de las cadenas paralelos entre sí, suele producirse bajo condiciones determinadas de temperatura, presión o en general condiciones apropiadas del medio. A tal disposición - ordenada es a lo que se denomina "estado cristalino" del polímero.

La cristalinidad en polímeros viene determinada por dos condi-- ciones esenciales. De una parte la propia estructura del polímero, y de otra, la historia térmica del mismo y las condiciones termodinámicas y cinéticas bajo las que se desarrolla la cristalinidad.

Investigaciones realizadas sobre la estructura cristalina en po-- límeros, por difracción de rayos X, han puesto de manifiesto la existen-- cia de una parte cristalina y una parte amorfa, lo que dió lugar al mo- delo micelar, en el que a cada molécula le corresponden regiones amor-- fas y cristalinas. Este concepto fué revisado por Flory (1) quien esta- bleció que las regiones cristalinas y amorfas podían ser consideradas - como fases termodinámicas en equilibrio.

La observación experimental sobre el modo de desarrollarse la - cristalinidad en sistemas poliméricos a partir del estado fundido se ha

realizado fundamentalmente por dos medios diferentes. Uno, por la determinación directa de la velocidad de cristalización a temperatura cons--tante usando técnicas microscópicas y otro, siguiendo los cambios de --una propiedad del polímero sensible a la cristalinidad, como es el volumen específico, mediante técnicas dilatométricas.

La velocidad a la que se desarrolla la cristalinidad de un homopolímero, a una temperatura constante, sigue una ley general (2). Cuando el polímero es transferido desde una temperatura superior a la de fusión a una determinada temperatura de cristalización, existe un tiempo bien definido durante el cual no se observa cristalización, y esta etapa de inducción corresponde a la nucleación del sistema. Transcurrido --dicho periodo, la cristalización se realiza a una velocidad acelerada, hasta alcanzar finalmente un pseudoequilibrio de cristalización.

La forma sigmoideal de las isotermas es una característica común a todos los sistemas poliméricos estudiados. Como también lo es el he--cho de que la velocidad de cristalización dependa profundamente de la temperatura y por tanto, del subenfriamiento del sistema.

En una transformación de fase como la cristalización, los dos --procesos fundamentales son la iniciación o nucleación y el crecimiento posterior de la nueva fase.

El proceso cinético de la cristalización isotérmica puede ser --descrito en función de una frecuencia de nucleación  $\dot{N}'$  y las velocida--des de crecimiento  $G_i$  en cada uno de los planos cristalográficos.

El número de núcleos formados en un intervalo de tiempo  $d\tau$  viene expresado por:

$$dn = \dot{N}' (\tau) \left[ 1 - X (\tau) \right] d\tau \quad (II-1)$$

en donde  $\dot{N}' (\tau)$  es la frecuencia de nucleación constante por unidad de

masa no transformada y  $X(\tau)$  es la fracción de masa transformada en el tiempo.

Si  $w(t, \tau)$  es la masa alcanzada por un núcleo dado en el tiempo  $t$ , que tardó  $\tau$  en formarse, siendo ( $\tau < t$ ), tendremos que la fracción de material transformado en el tiempo  $t$  será:

$$X(t) = \int_0^t w(t, \tau) dn = \int_0^t w(t, \tau) \dot{N}^*(\tau) [1 - X(\tau)] d\tau \quad (\text{II-2})$$

cuando se supone que la frecuencia de nucleación es constante e independiente de la cantidad de masa transformada, así como del crecimiento de otros núcleos (3). El suponer un crecimiento lineal implica una relación con la superficie del núcleo, estando entonces el crecimiento gobernado por un proceso que ocurre en la interfase líquido-cristal (4).

Si se considera un núcleo esférico con crecimiento lineal, de forma que el factor de forma característico de la geometría del núcleo en crecimiento sea  $4\pi/3$ , podrá escribirse la ecuación (II-2) aproximadamente para el principio de la transformación como:

$$X \approx \frac{\pi}{3} \cdot \frac{d_c}{d_l} G^3 N t^4 \quad (\text{II-3})$$

siendo  $d_c$  y  $d_l$  las densidades de las fases cristalina y líquida respectivamente y  $G$  el vector de crecimiento en las tres direcciones.

El hecho de que esta ecuación no condujera a resultados reales hizo que este problema fuera tratado por Avrami (5) y otros investigadores (6) quienes describen la cinética de estas transformaciones de fase, teniendo en cuenta el impedimento mutuo de los núcleos en crecimiento, siendo esta la causa fundamental en la detención del mismo, Si no existiera impedimento de unos centros sobre otros, la fracción transformada sería:

$$X' = \int_0^t w(t, \tau) \dot{N}'(\tau) d\tau \quad (\text{II-4})$$

pero al no poder desarrollarse núcleos en la masa ya transformada la frac  
ción real vendrá dada por una ecuación del tipo

$$X = 1 - \exp(-X') \quad (\text{II-5})$$

Si se considera una "nucleación homogénea", es decir, un proceso en el que la velocidad estacionaria de nucleación se alcanza en el tiempo  $t = 0$  siendo invariante con respecto a la fracción de masa transformada; podrá considerarse que  $\dot{N}'(\tau)$  es constante y para un crecimiento tridimen  
sional obtendremos una ecuación del tipo

$$\ln \left( \frac{1}{1-X} \right) = \frac{\pi}{3} \frac{d_c}{d_l} \dot{N}' G^3 t^4 \quad (\text{II-6})$$

El valor del exponente de  $t$ , que suele designarse por  $n$ , es igual a cuatro en una transformación con nucleación homogénea y crecimiento tri  
dimensional. Se puede demostrar que será 3 y 2 para crecimientos bidimen  
sionales y monodimensionales respectivamente (2).

Suponiendo que la nucleación es "heterogénea", es decir  $\dot{N}'(\tau)$  no es constante, existe un gran número de posibilidades distintas, en las -- que el valor de  $n$  estará comprendido entre los valores,  $2 \leq n \leq 3$  para un -  
crecimiento bidimensional y  $1 \leq n \leq 2$  para el monodimensional.

Para todos los tipos geométricos de crecimiento, la ecuación gene  
ralizada será de la forma:

$$\ln \left( \frac{1}{1-X} \right) = k t^n \quad (\text{II-7})$$

Las consideraciones estudiadas, referidas al tratamiento de la cinética de cristalización de sustancias monoméricas, puede extenderse al caso de polímeros, teniendo en cuenta que mientras que en aquellas sustancias la transformación es total, en polímeros la cristalización es solamente parcial. Para sistemas poliméricos la fracción realmente transformada, debe expresarse por (7,8).

$$\frac{dx}{dx'} = 1 - U(t) \quad (\text{II-8})$$

en donde  $U(t)$  es la "fracción efectiva" hasta el tiempo  $t$ . Suponiendo que esta "fracción efectiva" es proporcional a la masa ya transformada, puede introducirse como factor de proporcionalidad  $1/1 - \lambda_{\infty}$  -- siendo  $1 - \lambda_{\infty}$  la fracción en peso de polímero que ha cristalizado al final de la transformación. De todo ello puede deducirse para expresar la dependencia de  $X$  con el tiempo

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{X}{1 - \lambda_{\infty}}} = \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} k t^4 \quad (\text{II-9})$$

ecuación en la que  $n$  tiene el mismo significado que ya establecimos -- anteriormente.

Otra aproximación teórica para el análisis de la cristalización de polímeros es la descrita por Göler-Sachs (9) que se conoce -- con el nombre de "crecimiento libre". En resumen este concepto puede resumirse en la ecuación siguiente:

$$1 - \lambda(t) = (\rho_c / \rho_1) \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) \lambda(\tau) d\tau \quad (\text{II-10})$$

en donde  $\rho_c$  y  $\rho_l$  son las densidades del cristal y del líquido respectivamente;  $v(t, \tau)$  es el volumen de un núcleo en crecimiento en el tiempo  $t$ , habiéndose formado dicho núcleo en un tiempo  $\tau < t$ ; y  $N(\tau)$  es la frecuencia de nucleación por unidad de volumen de la masa no transformada en la unidad de tiempo. Para resolver la ecuación (II-10) es necesario determinar  $N(\tau)$  y  $v(t, \tau)$ . Se supone para este fin un grado de nucleación constante y un crecimiento lineal del núcleo transformado una vez que se ha formado. Una vez supuesto  $N(\tau)$  como constante podremos expresar  $v(t, \tau)$  como

$$v(t, \tau) = f_i G^i (t - \tau)^i \quad (\text{II-11})$$

en donde  $G$  es el grado de crecimiento y el exponente  $i$  determina la geometría del núcleo de crecimiento, sea mono, bi o tridimensional. La constante  $f_i$  es un factor de forma.

La solución de la ecuación (II-11) para  $i = 3$  se ha realizado por Göler-Sachs (9) como

$$1 - \lambda(t) = 1 - \cos h k_3 t \cos k_3 t \quad (\text{II-12})$$

Desgraciadamente esta ecuación no proporciona una terminación natural para el proceso de cristalización ya que existen soluciones reales para  $1 - \lambda(t) > 1$ , por lo que su uso queda restringido a la región  $0 \leq 1 - \lambda(t) \leq 1$ .

En las etapas iniciales de la transformación las ecuaciones pueden expresarse en función de  $k_i t$ . Cuando se retiene el primero de los dos términos de extensión se encuentra para cada uno de los tipos de geometría del crecimiento.

$$1 - \lambda(t) \approx (k_3 t)^4 / 4 \quad (\text{II-13})$$

$$1 - \lambda(t) \approx (k_2 t)^3 / 6 \quad (\text{II-14})$$

$$1 - \lambda(t) \approx (k_1 t)^2 / 2 \quad (\text{II-15})$$

A estas expresiones se les llama aproximaciones de crecimiento libre y permiten el análisis de los datos cinéticos mediante la representación de  $1 - \lambda(t)$  frente al tiempo, debiéndose obtener una relación lineal en una porción considerable de la transformación y a pesar de la sencillez del método de análisis debe existir una equivalencia aceptable entre los datos experimentales y el desarrollo teórico.

## II-2 PARTE EXPERIMENTAL

### II-2-1 Principio del método

En el primer caso, el correspondiente a la ecuación de Avrami, - la descripción del proceso de cristalización se hace teniendo en cuenta el impedimento de unos centros sobre otros.

Desde el punto de vista teórico se hace uso en las isoterms de la masa transformada, pero en la práctica esta magnitud no es observable. Por ello, para comparar la teoría con la experiencia deben expresarse las ecuaciones en función de las magnitudes fácilmente medibles experimentalmente, tales como el volumen específico, con lo que podremos escribir:

$$\ln \frac{\bar{v}_{\infty} - \bar{v}_t}{\bar{v}_{\infty} - \bar{v}_0} = - \frac{1}{1 - \lambda_{\infty}} k t^n \quad (\text{II-16})$$

en donde

$\bar{v}_{\infty}$  = volumen específico de la masa transformada al final.

$\bar{v}_t$  = volumen específico de la masa en el tiempo t

$\bar{v}_0$  = volumen específico del fundido en el tiempo t=0

$1 - \lambda_{\infty}$  = fracción de masa cristalina al final de la transformación.

Si hacemos

$$\theta = \frac{\bar{v}_{\infty} - \bar{v}_t}{\bar{v}_{\infty} - \bar{v}_0}$$

tendremos otra forma muy adecuada de representar

(II-16')

$$1 - \lambda_t = (1 - \lambda_\infty) (1 - \theta) \quad (\text{II-17})$$

en donde  $1 - \lambda_t$  es la fracción de masa cristalina o grado de cris  
talini  
dad alcanzado en el tiempo  $t$ , que podemos definirla como:

$$1 - \lambda_t = \frac{\bar{v}_i - \bar{v}_t}{\bar{v}_i - \bar{v}_c} \quad (\text{II-18})$$

en donde

$\bar{v}_i$  = volumen específico de la masa fundida.

$\bar{v}_t$  = volumen específico de la masa cristalina en el --  
tiempo  $t$ .

$\bar{v}_c$  = volumen específico de la masa totalmente cris  
tal  
na.

Si se utilizan técnicas dilatométricas, dada la relación exis-  
tente entre volúmenes específicos y alturas en el capilar podremos es-  
tablecer:

$$\theta = \frac{h_\infty - h_t}{h_\infty - h_0} \quad (\text{II-19})$$

Quedando la ecuación (II-16) en la siguiente forma:

$$\ln \theta = k' t^n \quad (\text{II-20})$$

ecuación que describe el comportamiento teórico de la cris  
talización isotérmica en polímeros. Pese a todas las simplificaciones  
introducidas en su desarrollo, ha constituido una aproximación muy efi  
caz para describir los resultados experimentales aunque aparecen dos -

limitaciones importantes de señalar. La primera es que la teoría predice una terminación abrupta del proceso de cristalización, mientras que experimentalmente se ha observado que la cristalinidad en polímeros -- continua evolucionando durante mucho tiempo. La segunda es que la velocidad de cristalización a partir del 20 al 60 por ciento de la transformación es mucho más lenta que la prevista en la teoría.

$$1 - \lambda(t) = 1 - \exp(-k t^n) \quad (\text{II-21})$$

que matemáticamente puede reducirse a la forma de Gōler-Sachs para bajos grados de extensión de la reacción.

En el segundo caso aplicando dicha expresión, la cristalización puede medirse directamente y expresarse mediante la representación doble logarítmica de  $1 - \lambda$  frente a  $t$ , la pendiente de las curvas obtenidas de esta forma delimitan el exponente  $n$  de Avrami en perfecta coincidencia.

En otros sistemas ampliamente estudiados (10-12) las características más destacables obtenidas de los datos cinéticos son:

- Cuando el polímero es transferido desde una temperatura superior a la de fusión a una inferior, existe un tiempo perfectamente definido durante el cual no se observa cristalización.
- Las isoterms presentan una forma sigmoidal.
- La velocidad de cristalización presenta una marcada dependencia de la temperatura de cristalización.
- La cristalinidad alcanzada depende de la temperatura de cristalización y del peso molecular.
- A medida que aumenta la temperatura de cristalización aumentan los tiempos necesarios para alcanzar la misma extensión de cristalización.

ción, pero si desplazamos las isotermas estas son superponibles y -  
tienden a un valor límite.

- No son superponibles las de distintas fracciones, pues la forma de las mismas depende del peso molecular siendo la diferencia más acusada cuanto más se diferencian los pesos moleculares.
- Los valores de  $n$  tanto de Avrami como de Góler-Sachs están de acuerdo con la teoría, dependiendo del tipo de nucleación y crecimiento, siendo  $n$  una función del peso molecular.

En el caso del polióxido de decametileno la dependencia de -  
sus propiedades físico-mecánicas con las condiciones de cristaliza--  
ción se estudiaron a partir de una serie de fracciones cuyos pesos -  
moleculares estaban comprendidos entre 2.000 y 15.600 y que se desig  
naron por las siglas FR, tal como puede verse en la Tabla I.

TABLA I

	<u><math>\bar{M}_n</math></u>	<u><math>\bar{P}</math></u>
FR - 1	15.600	100
FR - 2	13.000	84
FR - 3	9.400	60
FR - 4	6.500	42
FR - 5	5.000	32
FR - 6	2.000	13

## II-2-2 Dilatometria

La primera parte de la cinética de cristalización se hizo utilizando técnicas dilatométricas ampliamente descritas en la bibliografía (13-15) y ligeramente modificadas en la Sección de Fisico-Química del Instituto de Plásticos y Caucho. En resumen la técnica es como sigue: - Las muestras se prepararon por moldeo en una prensa, en la que se hacía vacío, formando pastillas de 1 mm. aproximadamente, de espesor y pesos que estaban comprendidos entre 296 y 400 mg.

Las pastillas se trocearon cuidadosamente con una cuchilla y se introdujeron en el bulbo del dilatómetro, cuya forma encorvada permitía soldarlo cuidadosamente sin afectar a la muestra introducida. El cuerpo del dilatómetro consistía en un capilar calibrado de 0,5 mm. de diámetro y 25 cms. de longitud estando graduado en milímetros en toda su longitud.

Una vez pesado, el dilatómetro se situó en una línea de alto vacío en donde se mantuvo durante medio día, tras el cual se llenó el bulbo, conteniendo la muestra, con mercurio tridestilado, debiéndose observar la inexistencia de la menor cantidad de aire ocluido (16). La cantidad de mercurio en cada dilatómetro variaba de 2,5 a 3 cm<sup>3</sup>.

Una vez preparado el dilatómetro se introdujo en un termostato, consistente en un vaso lleno de silicona con un aislamiento térmico que posee una zona descubierta para la observación y un sistema de agitación vigorosa. El sistema de calefacción consistía en un calentador conectado a un transformador de variación continua. El baño debe regular la temperatura con un error de  $\pm 0,02^\circ \text{C}$  durante tiempos extremadamente largos; para ello se hizo uso de una bombilla, conectada a un termorregulador de contacto a través de un relé, que servía de calentador auxiliar fino.

Según numerosas observaciones (17-19), se ha demostrado que -- los polímeros en estado líquido pueden contener gérmenes constituidos por fragmentos de cristales incompletamente fundidos; la concentración de estos gérmenes depende esencialmente de la temperatura  $T_f$  a la que se haya fundido la muestra.

Dada la influencia que pueden originar dichos gérmenes en el -- desarrollo del proceso hubo que determinar la temperatura de fusión -- por encima de la cual esta influencia desaparecía.

Para estudiar las variaciones del volumen específico en fun- -- ción de la temperatura y del tiempo se siguió el siguiente tratamiento:

a).- Se fundió la muestra a una temperatura  $T_0$ , aproximadamente  $20^\circ \text{C}$  por encima del valor correspondiente a la temperatura de fusión del PDDM existente en la bibliografía (20) y que estaba comprendido en tre  $75$  y  $79^\circ \text{C}$ .

b).- Se mantuvo la muestra a la temperatura  $T_0$  durante tiempos que oscilaron entre  $5$  y  $30$  minutos, con el fin de destruir todos los -- posibles gérmenes.

c).- Tras el tiempo citado se enfrió rápidamente la muestra a una temperatura de referencia  $T_1$  a la cual se mantuvo durante un tiempo de cristalización prudencial  $\tau$  .

d).- Se volvió a fundir lo más rápidamente posible hasta una -- nueva temperatura  $T'_0 > T_0$  repitiendo los pasos indicados.

La operación se realizó cuantas veces fueron necesarias hasta alcanzar una temperatura y tiempo de fusión por encima de los cuales -- no hubo variación en las isothermas.

Esto se consiguió para temperaturas superiores a  $150^\circ \text{C}$  y tiem -- pos de  $15$  minutos.

La observación experimental sobre el modo de desarrollarse la

crystalinidad a partir del estado fundido dada la relación existente en tre crystalinidad alcanzada y altura de la columna, pudo hacerse por re presentación de tales alturas frente al log t, como puede verse en la Fig. 1 a modo de ejemplo.

### II-2-3 Determinación de volúmenes específicos

El único precedente bibliográfico existente sobre el volumen es pecífico del poli(óxido de decametileno) es el correspondiente a la cel dilla unidad cien por cien crystalina, determinado por difracción de ra yos X a temperatura ambiente, (20). Este valor corresponde a 0,97 cm<sup>3</sup>/gr. A partir del mismo establecimos una ecuación para el volumen específico del cristal.

$$\bar{v}_c = 0,962 + 3 \cdot 10^{-4} t \text{ (}^\circ \text{C)} \quad \text{(II-22)}$$

Se sabe que el volumen específico de una muestra semicristalina no depende solamente de la temperatura, sino también de la historia tér mica de la misma. Con objeto de determinar el volumen específico del -- fundido se tomaron una serie de muestras de polímero y se les determinó la densidad a 25° C por picnometría, en una mezcla etanol-agua.

Una vez que se hubo preparado una pastilla se determinó su densidad a 25° C, mediante el método indicado, resultando un volumen específico de 0,989 cm<sup>3</sup>/gr; se tomaron 123 mg. de la misma y se introdujeron en un dilatómetro con 30,53 gr. de mercurio tridestilado, realizándose después una fusión lenta de la muestra, como puede verse en la Fig. 2. De esta forma pudieron determinarse los dos parámetros de la recta del fundido, admitiendo la aditividad de los volúmenes específicos correspondientes al mercurio y al polímero y conocida la ecuación siguiente -- (21).

Fig 1

Mn = 6500  
Tf = 150°C  
tf = 15 min.

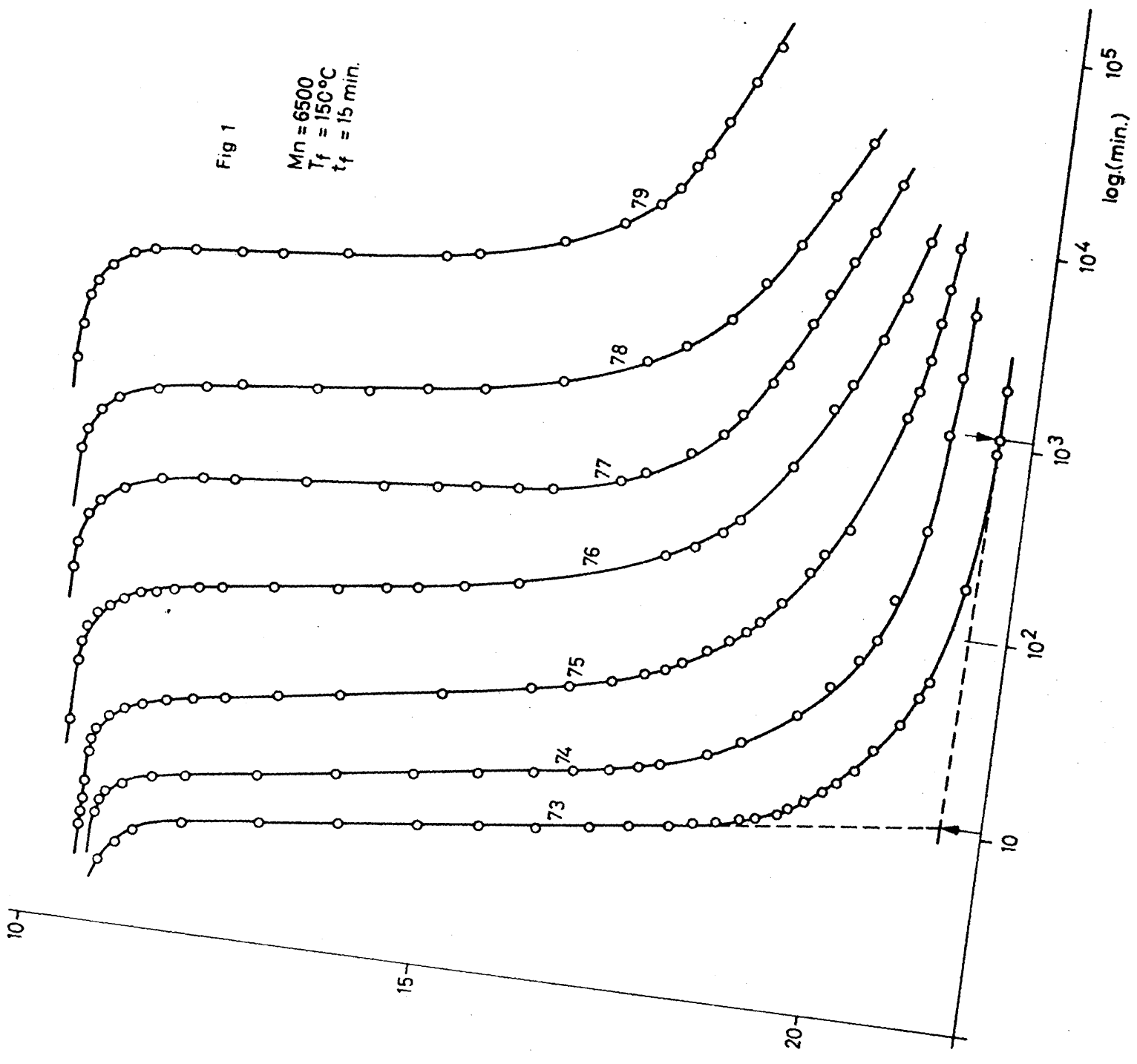
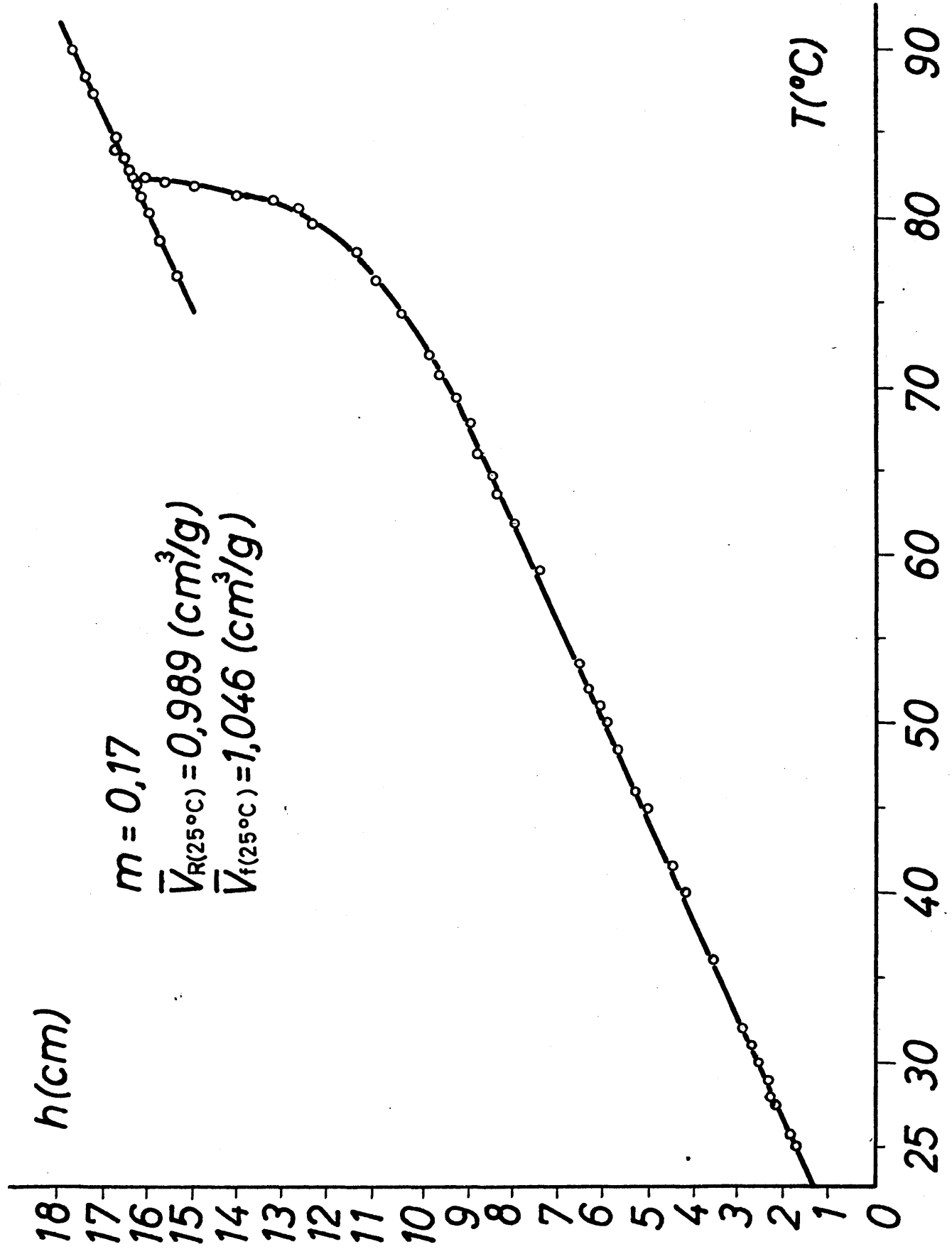


fig 2



$$\bar{v}_{\text{Hg}} = 0,07355 + 0,134 \cdot 10^{-4} t \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$

pudo determinarse el coeficiente de expansión cúbica del fundido, resultando:

$$[\alpha]_1 = 5,95 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}^{\circ}\text{C}$$

y por tanto,

$$\bar{v}_1 = 1,031 + 5,95 \cdot 10^{-4} t \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (\text{II-22}')$$

Dado que el volumen específico es una magnitud relacionada con la cristalinidad, de forma que bajos valores de dicho volumen indican altos grados de cristalinidad y considerando la ya establecida relación existente entre volúmenes específicos y alturas en el capilar del dilatómetro, existe la posibilidad, desde un punto de vista experimental y a efectos de determinar la variación de  $(1-\theta)$  con el tiempo, de obtener el valor de la altura al final de la transformación ( $h_{\infty}$ ).

Para ello basta con realizar una extrapolación en la isoterma de la siguiente forma:

Se trazan las tangentes a la curva en la zona de velocidad acelerada y en la de pseudoequilibrio; a partir del punto donde se corten ambas tangentes se toman dos décadas de tiempo y se considera como  $h_{\infty}$  el valor extrapolado correspondiente a la isoterma, en punto resultante de las dos décadas, tal como puede apreciarse en la Fig. 1 a modo de ejemplo.

Para el cálculo de la cristalinidad alcanzada, supuesta la contribución aditiva de los volúmenes específicos de las zonas amorfa y cristalina del polímero, puede usarse la relación (II-18), El volumen específico en cada tiempo ( $\bar{v}_t$ ) puede determinarse por la ecuación:

$$\bar{v}_t = \bar{v}_0 - \frac{\pi r^2}{w} (h_0 - h_t) \quad (\text{II-23})$$

en donde

$\bar{v}_0$  = volumen específico del fundido a la temperatura de cristalización.

$r$  = radio del capilar

$w$  = peso del polímero en el dilatómetro

$h_0$  = altura de la columna en la zona fundida

$h_t$  = altura de la columna en cada tiempo  $t$

#### II-2-4 Calorimetría Diferencial

El estudio de la cristalización de polímeros por dilatometría presenta algunas limitaciones, como son el previo conocimiento de los volúmenes específicos de la fase amorfa y cristalina del polímero -- cuando los datos cinéticos quieren expresarse como una función del -- grado de cristalinidad, así como la limitación de su utilización a ba-- jos subenfriamientos, pues a altos subenfriamientos la cristalización empieza antes de que se alcance el equilibrio térmico. Sin embargo se han realizado medidas de la cristalización de polímeros por análisis térmico diferencial (22-24) que permiten obtener las isoterms de -- cristalización y el tanto por ciento de cristalinidad una vez determi-- nado el calor de fusión del polímero. En este caso como las cantida-- des de muestra que se utilizan son muy pequeñas (5-15 mg), el equili-- brio térmico se alcanza muy rápidamente y pueden medirse velocidades de cristalización a subenfriamientos relativamente altos.

#### Principio del método

La calorimetría es una técnica ultimamente muy utilizada en -- el estudio de polímeros. Está basada, como es sabido, en la medida de

los cambios térmicos que se producen en una sustancia a causa de una transformación física.

Experimentalmente la técnica se basa en el calentamiento simultáneo de dos muestras, una de referencia y otra problema, bajo -- unas condiciones de temperatura programadas; de esta forma entre la muestra problema y la de referencia se establece una diferencia de -- temperatura que puede medirse y registrarse en función del programa de calentamiento, obteniéndose así unos termogramas de picos.

Derivada de ésta ha surgido la "calorimetría diferencial" en la cual una vez programada la temperatura y velocidad de calentamiento las temperaturas de referencia y problema se mantienen igualadas, siendo ahora necesario un suministro de energía diferente para cada una de ellas, siempre en función de los cambios físicos que ocurren.

Las diferencias de energía, variadas según las necesidades -- de las muestras, automáticamente, se registran frente a la variación de la temperatura con el tiempo, de lo que se obtiene un pico cuya -- área representa la energía de la transición física producida (22,25, 26).

El primer aparato comercial desarrollado como calorímetro diferencial fué fabricado por Perkin-Elmer con el nombre D.S.C. (27 - -28).

La energía suministrada se mide en milicalorías/seg  $\Delta q / \Delta t$  y se registra en función de la temperatura programada en ( $^{\circ}\text{K}$ ).

Antes de comenzar el estudio en cuestión debe realizarse un ajuste de las variables experimentales.

Ya que la temperatura que se desea es la del equilibrio entre la fase sólida y líquida, el calentamiento debe hacerse en las -- condiciones más próximas al equilibrio termodinámico. Debido a la -- resistencia de la muestra a la transmisión de calor, el necesario --

para la fusión no puede suministrarse instantáneamente sino en un cierto intervalo de tiempo.

Durante el análisis calorimétrico, la muestra a estudiar se en cierra en una cápsula de aluminio. Si llamamos  $m_p$  a la masa de la mues tra,  $m_c$  a la masa de la cápsula y  $C_p$  y  $C_c$  a los respectivos calores es pecíficos, la energía absorbida por grado será:

$$\Delta H_p = m_p C_p + m_c C_c \quad (\text{II-24})$$

$$\frac{dH_p}{dt} = (m_p C_p + m_c C_c) \frac{dT}{dt} \quad (\text{II-25})$$

en donde  $(m_p C_p + m_c C_c)$  representa la capacidad térmica del sistema. Como la lectura en ordenadas da  $dq/dt$ , se vé que la contribución de -- la capacidad térmica total da lugar a un desplazamiento de la línea -- de base, debido casi completamente a la cápsula y ha de tenerse en -- cuenta que es de suma importancia la línea de base real para encon-- -- trar el punto de intersección a la hora de hacer las lecturas de las temperaturas.

La geometría de la muestra, variable según la granulación, -- compactación y distribución en la cápsula puede dar lugar, como se ha demostrado (29) a variaciones en la forma del pico y en el punto de -- fusión. Para evitar esto y homogeneizar el criterio se preparan fil-- -- mes de un milímetro de espesor de los cuales con un instrumento ade-- -- cuado se eortan pequeñas pastillas homogéneas que se introducen, pre-- -- via pesada, en las cápsulas.

Calibrado..- Es necesario establecer un criterio de lectura en la es-- -- cala del registro. Un método adecuado de lectura consiste en trazar --

desde la parte más alta del pico una línea recta que tenga por pendiente la misma que la de la rama ascendente del pico de fusión del Indio, obtenido en las mismas condiciones de registro y desde la intersección de esta línea recta con la de base se traza una perpendicular a la abscisa, en donde se lee la correspondiente temperatura del gráfico. Este procedimiento necesita aún de la corrección adecuada, como consecuencia de las diferencias de temperaturas existentes entre las leídas en el gráfico y las reales.

Para ello se realiza un gráfico de calibrado de temperaturas, mediante una serie de sustancias patrón que se funden bajo las mismas condiciones de medida, estableciendo la relación entre las temperaturas observadas para dichos patrones y las lecturas directas en el programa del aparato.

El área del pico que aparece, representa la energía de la transición que ha tenido lugar, de aquí que la integración aproximada nos permite calcular la entalpia de fusión, que viene determinada por la ecuación:

$$\Delta H_u = \Delta H_{In} \frac{m_i}{m_p} \frac{S_p}{S_i} \quad (II-26)$$

en donde

$$(\Delta H_u)_{In} = 6,8 \text{ cal./gr.}$$

$m_i$  = masa del In en la muestra de calibrado

$m_p$  = masa de polímero utilizada

$S_p$  = área del pico de fusión del polímero

$S_i$  = área del pico de fusión del In en las mismas condiciones experimentales.

Las entalpias de fusión medidas corresponden a valores aparen-

tes, dado el carácter semicristalino de los polímeros. Para un polímero 100 por 100 cristalino su entalpia de fusión puede obtenerse por los valores aparentes de fusión que corresponden a un grado de cristalinidad conocido. Frecuentemente se utiliza la relación experimental entre la entalpia de fusión aparente y el grado de cristalinidad determinado por otro procedimiento, rayos X, medidas de densidad o volúmenes específicos. De una representación de  $\Delta H_u$  (ap) frente a cristalinidad o volumen específico puede obtenerse el valor del calor de fusión para la muestra totalmente cristalina,  $\Delta H_u$  (100)% (30,32).

De esta forma puede calcularse el grado de cristalinidad de una muestra si se ha establecido previamente el calor de fusión  $\Delta H_u$  (100).

Medido el calor aparente de fusión de la muestra problema, el grado de cristalinidad viene dado por:

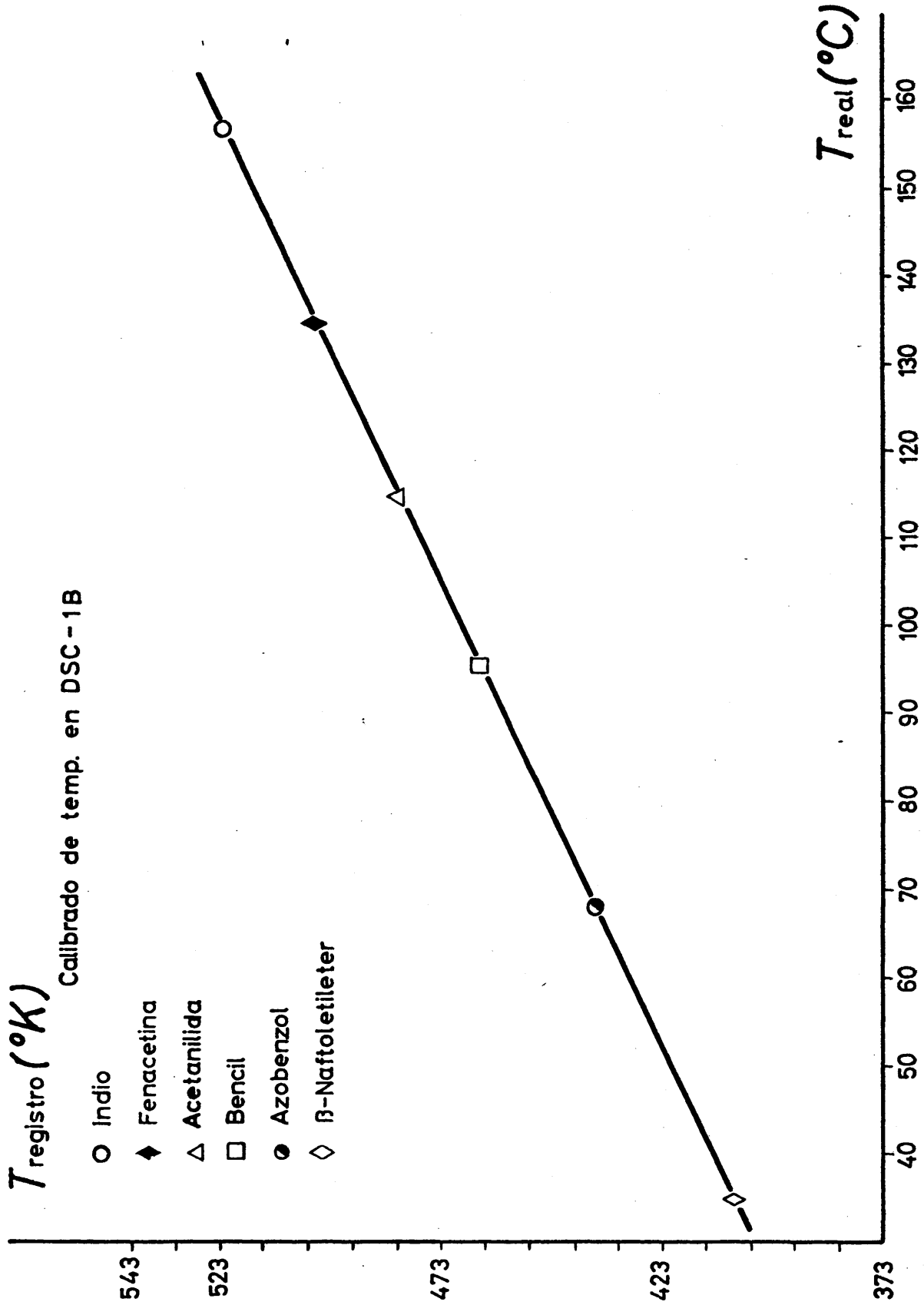
$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta H_u \text{ ( ap )}}{\Delta H_u \text{ (100)}} \times 100 \quad (\text{II-27})$$

#### II-2-5 Cristalización por Calorimetría

Se utilizaron muestras de las fracciones indicadas en la Tabla I, y las medidas se hicieron con un calorímetro diferencial Perkin-Elmer DSC-1B.

Dado que el intervalo de temperaturas en el que debíamos de realizar nuestras medidas, estaba comprendido entre 50 y 150° C utilizamos como patrones:  $\beta$ -naftol - etil - éter, azobenzol, benzilo, acetanilida, fenacetina e indio. La relación entre las temperaturas observadas y las reales puede verse en la Fig. 3.

fig 3



Las muestras estudiadas, se prepararon mediante moldeo por compresión en forma de filmes de 0,5 mm. de espesor aproximado y se cortaron en forma de pastillas del tamaño de las cápsulas, con un instrumento adecuado. Los pesos obtenidos variaban entre 5,0 y 12,0 mg.

Cada una de las muestras se fundió a una temperatura de 423° K durante 15 minutos. Una vez definida la línea base, se realizó el subenfriamiento hasta la temperatura de cristalización deseada a una velocidad de 64° C/min. para lo que fué necesario hacer uso sobre la cabeza calorimétrica de un baño lleno de nitrógeno líquido.

Las condiciones en las que se registraron las gráficas de las isotermas fueron:

Pendiente 485

Recorrido 16

Intensidad 20 mV

Velocidad de Registro 60 mm/min.

Podemos ver un termograma de cristalización a modo de ejemplo en la Fig. 4.

Las condiciones isotérmicas se alcanzaron en ese tiempo, el calor de cristalización se registró en función del tiempo, hasta que la cristalización se había completado, lo que considerábamos cuando el calor liberado era tan pequeño que no se detectaba en el registro y consecuentemente se restablecía la línea de base. Una vez alcanzada tal línea, el área comprendida bajo la curva de cristalización se calculó mediante un método de integración numérica, para intervalos de tiempo constantes. El tanto por ciento de cristalinidad obtenido se obtuvo por cálculo a partir de la ecuación (II-27).

Los termogramas de cristalización obtenidos para diversos subenfriamientos pueden verse, a modo de ejemplo, en las Figs. 5 y 6 para dos pesos moleculares.

Fig. 4

Pendiente 485

Intensidad 20

Velocidad reg. 60 mm/mín

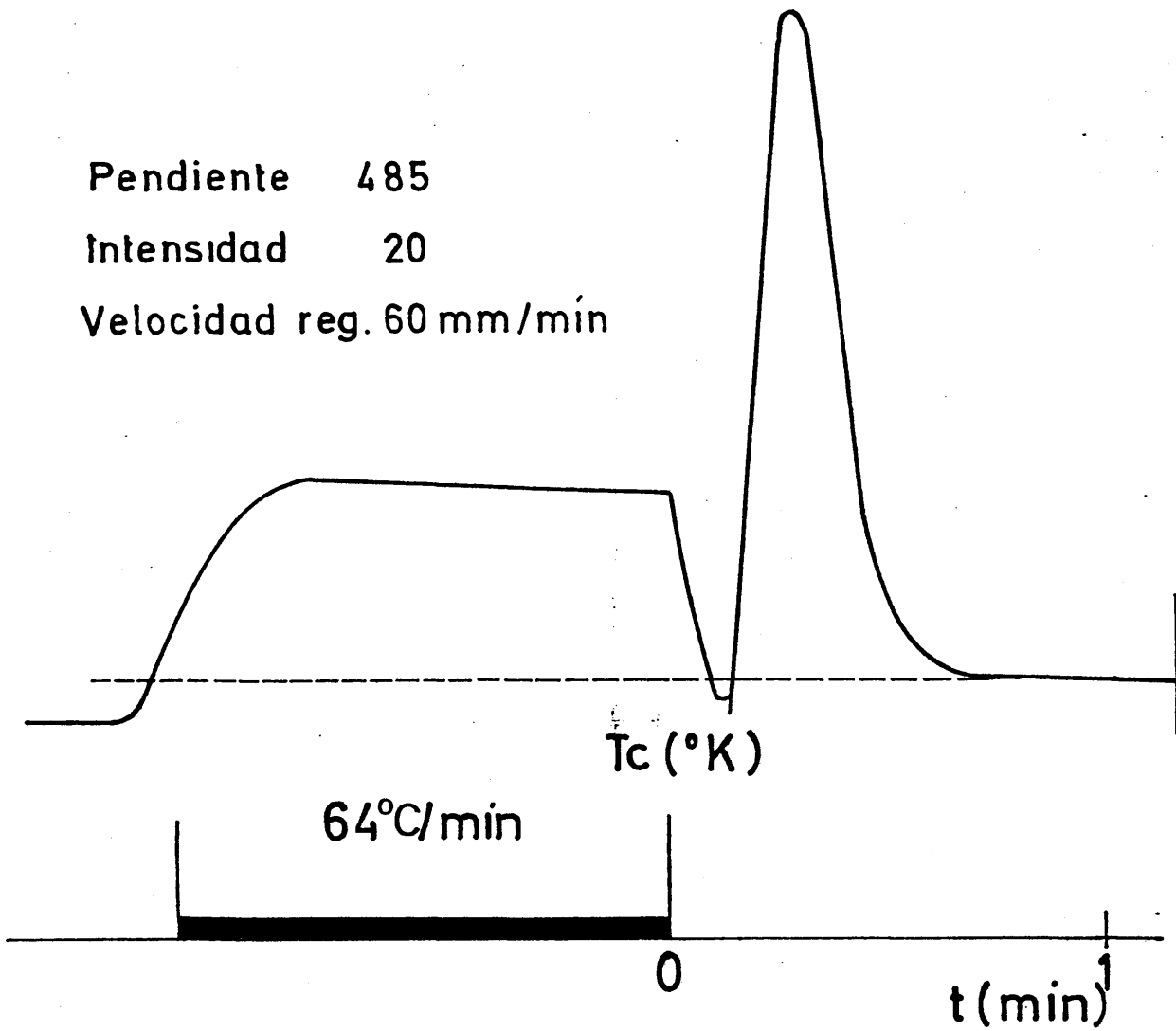


Fig 6

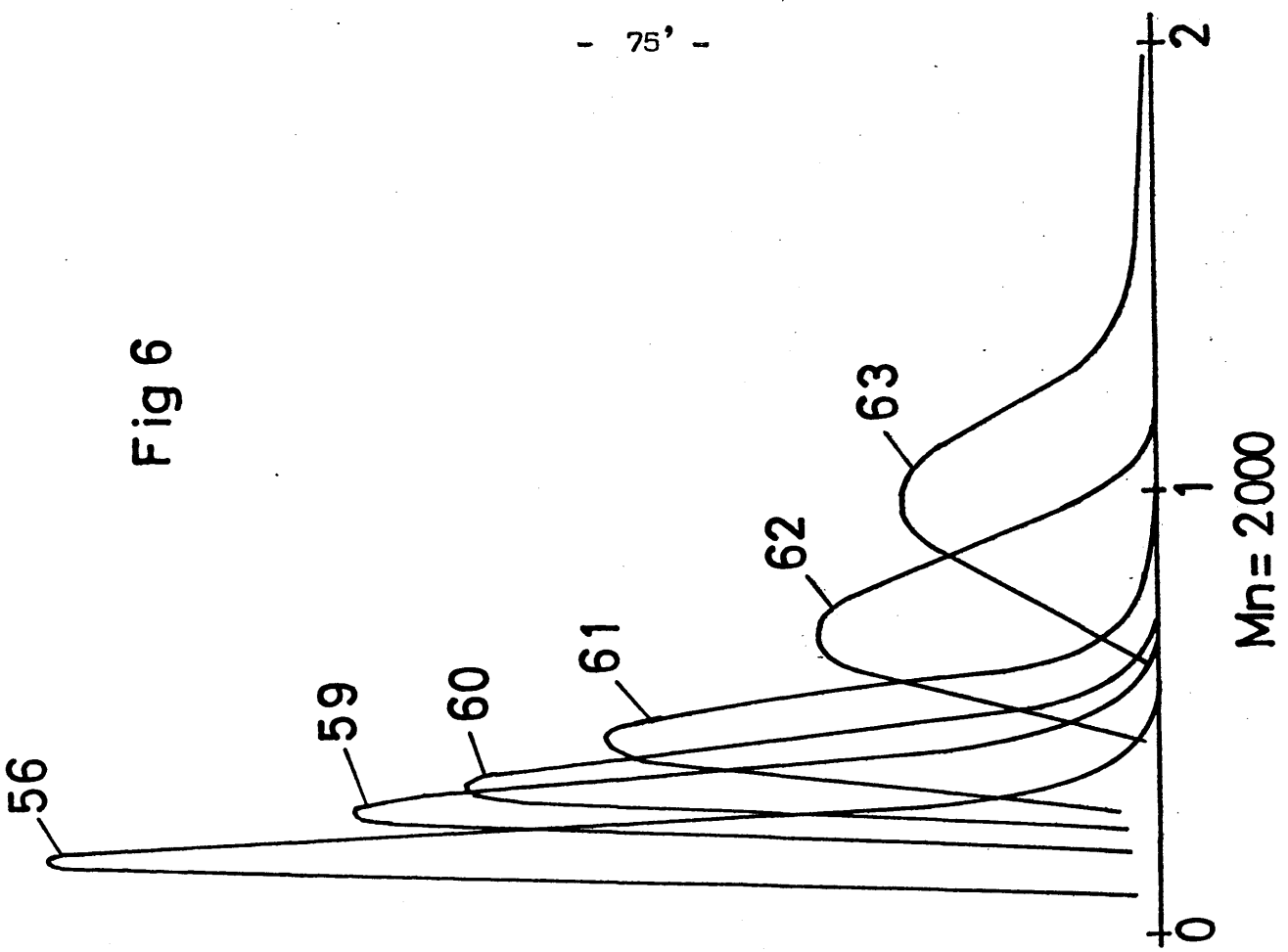
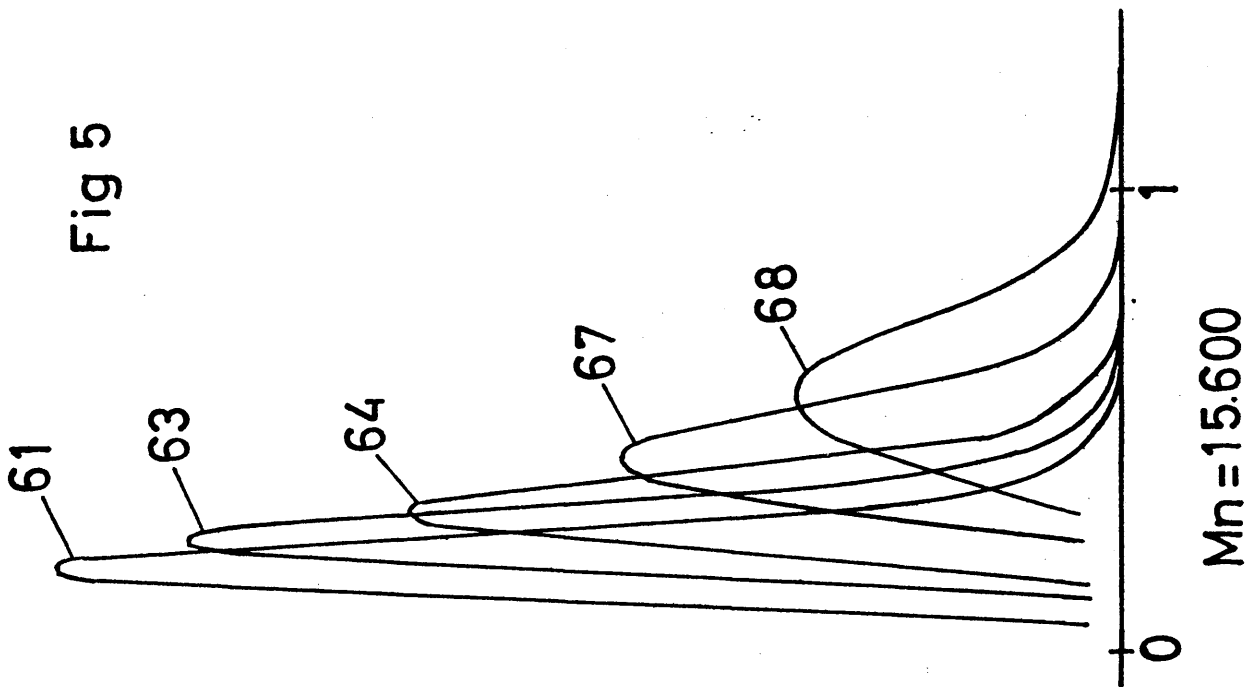


Fig 5



Como es evidente, para calcular el tanto por ciento de cristali-  
nidad alcanzado era necesario determinar previamente la entalpia de fu-  
sión ( $\Delta H_{100}$ ) del polióxido de decametileno. Al ser un valor no indica-  
do en la bibliografía, se obtuvo mediante los métodos de diluyentes y -  
medidas directas, según se describe y discute en el apartado (III-5-4).

Las funciones  $1 - \lambda_t$  frente al tiempo se obtuvieron de la forma  
usual para cada subenfriamiento. El valor de  $1 - \lambda_\infty$  también se obtenia el  
valor extrapolado de la curva después de dos décadas de tiempo. La ex-  
presión generalizada de Avrami  $\ln \theta = k t^n$  se obtuvo mediante el cálculo  
de la función  $(1 - \lambda_\infty) (1 - \theta) = 1 - \lambda_t$ .

El uso de la calorimetría diferencial ha permitido comparar los  
datos cinéticos con los obtenidos por dilatometría, habiéndose demostra-  
do que por este método hay una perfecta concordancia, lo que determina  
la aplicabilidad del método a altos subenfriamientos. Para un peso mole-  
cular dado, las isothermas de cristalización presentan las mismas carac-  
terísticas que las dilatométricas.

A estos grandes subenfriamientos la cristalización se desarro-  
lla en menos de 1 minuto, pero como podrá verse en la Fig.18 la correla-  
ción con los datos dilatométricos es absoluta.

### II-3 COEFICIENTE DE TEMPERATURA DE LA CRISTALIZACION DE HOMOPOLIMEROS

Dado que la cristalización isotérmica de polímeros puede descri-  
birse por dos mecanismos, uno de nucleación y otro de crecimiento y con-  
siderando el marcado efecto que tiene la temperatura sobre la velocidad  
de cristalización, el coeficiente de temperatura que determina dicha de-  
pendencia podrá explicarse en función de los coeficientes de temperatu-  
ra de los dos citados procesos.

Para que se forme una nueva fase macroscópica es necesaria la existencia previa de núcleos estables y que pueden formarse homogéneamente por las fluctuaciones estadísticas de la fase fundida, o bien heterogéneamente por la presencia de heterogeneidades que actúan como núcleos ficticios acelerando el proceso.

Refiriéndonos a la nucleación homogénea, los núcleos necesitan alcanzar unas dimensiones críticas para ser estables, lo que obtienen venciendo una barrera de energía  $\Delta F^*$  o energía libre de nucleación.

Utilizando la teoría del estado de transición, Turnbull y Fischer (33) desarrollaron una expresión para la velocidad de nucleación en sistemas condensados, en donde la velocidad estacionaria de nucleación por unidad de volumen y tiempo viene dada por:

$$\dot{N} = N_0 \exp \left( - \frac{E_D + \Delta F^*}{RT} \right) \quad (\text{II-28})$$

en la que  $E_D$  es la energía libre de activación para el transporte a través de la interfase líquido-núcleo y  $N_0$  es el factor de frecuencia. Para el desarrollo de una teoría de nucleación adecuada al estudio de macromoléculas, se adoptan los procedimientos clásicos utilizados en sustancias monoméricas, en las que el desarrollo de una nueva fase viene determinado por la disminución de la energía libre de Gibbs (34, 35). Si se supone un modelo cilíndrico de núcleo a partir de un paquete de  $N$  cadenas de polímero, en las que  $x$  es la longitud de cada una de ellas, puede expresarse la energía libre según Flory (36, 1) por:

$$\Delta F = 2 \zeta \sigma_v (\pi \rho)^{1/2} - \frac{\zeta \rho}{xN} \Delta f_v + RT \left\{ \frac{1}{x} \ln \left( 1 - \frac{\zeta \rho}{xN} \right) + \frac{\rho}{xN} \left[ \ln D + \ln \left( \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \right] \right\} \quad (\text{II-29})$$

en donde  $\zeta$  es el número de unidades repetidas a lo largo del núcleo,

$\rho$  es el número de unidades presentes en la sección del mismo,  $\sigma_v$  es la contribución por molécula a la energía libre interfacial,  $\Delta f_v$  es la contribución por molécula a la energía libre de fusión y el valor de  $\ln D$  corresponde a:

$$\ln D = - 2\sigma_e / RT \quad (\text{II-30})$$

en donde  $\sigma_e$  representa el exceso de energía libre interfacial por mol de unidad terminal repetida que emerge de una cara del cristal -- normal a la dirección del eje de la cadena.

Para pesos moleculares muy elevados  $x \rightarrow \infty$  y  $\zeta \ll x$  con lo que la ecuación (II-29) queda reducida a:

$$\Delta F = 2 \zeta \sigma_u (\pi \rho)^{1/2} + 2 \rho \sigma_e - \zeta \rho \Delta f_v \quad (\text{II-31})$$

La representación gráfica de esta función presenta un punto de silla para:

$$\left( \frac{\partial \Delta F}{\partial \rho} \right)_{\zeta} = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial \zeta} \right)_{\rho} = 0 \quad (\text{II-32})$$

Las coordenadas de este punto corresponden a las dimensiones de un núcleo de tamaño crítico:

$$\rho^* = \frac{4 \pi \sigma_u^2}{\Delta f_v^2} \quad (\text{II-33})$$

$$\zeta^* = \frac{4 \sigma_e}{\Delta f_v} \quad (\text{II-34})$$

y por consiguiente

$$\Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_u^2 \sigma_e}{\Delta f_v^2} \quad (\text{II-35})$$

Si se establece la aproximación siguiente (37):

$$\Delta f_v = \frac{\Delta H_u (T_m - T)}{T_m} \quad (\text{II-36})$$

en donde  $\Delta H_u$  es la entalpia de fusión,  $T_m$  la temperatura de fusión y  $T$  la temperatura a la que ha de tener lugar la nucleación, de forma - que  $(T_m - T) = \Delta T$  o subenfriamiento, las expresiones anteriores se reducen a:

$$e^* = \frac{4 \pi \sigma_u^2 (T_m)^2}{(\Delta H_u)^2 (\Delta T)^2} \quad (\text{II-37})$$

$$\xi^* = \frac{4 \sigma_e (T_m)}{\Delta H_u \Delta T} \quad (\text{II-38})$$

$$\Delta F^* = \frac{8 \pi \sigma_u^2 \sigma_e (T_m)^2}{(\Delta H_u)^2 (\Delta T)^2} \quad (\text{II-39})$$

Según esta expresión,  $\Delta F^*$  es proporcional a  $1/(T_m - T)^2$ , de forma que si nos referimos a la ecuación de Turnbull y Fischer (II-28) - puede verse que el grado de nucleación se hace cero tanto en el cero absoluto como a  $T_m$ , presentando un valor máximo a una temperatura intermedia. A temperaturas muy próximas a  $T_m$  la velocidad de nucleación presenta un coeficiente de temperatura negativo muy grande, fundamen-

talmente como consecuencia de la variación del término exponencial --  $(\Delta F^*/RT)$ . Cuando la temperatura de cristalización disminuye, la velo ci dad de nucleación aumenta y llega a alcanzar un máximo. Para tempe-  
raturas por debajo de este máximo el coeficiente de temperatura de la  
nucleación se hace positivo, como consecuencia del predominio de la -  
energía de transporte  $E_D$ .

Las teorías anteriormente expuestas son, en sentido estricto,  
sólo aplicables a polímeros de tamaño molecular infinito y han sido -  
revisadas por Mandelkern, Fatou y Howard (38) sobre modelos de cade--  
nas de peso molecular finito.

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

$$\Delta F = 2 (\pi\rho)^{1/2} \zeta \sigma_u - \rho RT \ln D - \zeta \rho \Delta f_v - RT \left[ \frac{xN}{x} \ln \left( 1 - \frac{\zeta \rho}{xN} \right) - \rho \ln \left( \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \right]$$

(II-40)

en la que los parámetros tienen el mismo significado que en la ecua--  
ción (II-29); en esta ecuación es de destacar que los dos últimos térmi  
nos son los que introducen el efecto de la cadena finita.

Dado que solamente son de interés pequeños valores de la crista  
linidad, el primero de los términos  $\ln (1 - \zeta \rho / xN)$  puede desarrollar  
se en serie, con lo que se llega a una ecuación.

$$\Delta F = 2 (\pi\rho)^{1/2} \zeta \sigma_u - 2\rho \sigma_e + \frac{RT}{x} \zeta \rho - \rho \zeta \Delta f_v - \rho RT \left[ \ln \left( \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \right]$$

(II-41)

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

$$\rho^{*1/2} = \frac{2 \pi^{1/2} \sigma_u}{\Delta F_v - RT/x - RT/(x - \xi^* + 1)} \quad (\text{II-42})$$

$$\xi^*/2 \left[ \Delta F_v - \frac{RT}{x} + \frac{RT}{x - \xi^* + 1} \right] = 2 \sigma_e - RT \ln \left( \frac{x - \xi^* + 1}{x} \right) \quad (\text{II-43})$$

y por consiguiente:

$$\Delta F^* = \pi^{1/2} \rho^{*1/2} \xi^* \sigma_u \quad (\text{II-44})$$

esta última ecuación es idéntica a la obtenida para polímeros de peso molecular infinito. Si  $x$  es muy grande y  $\xi^* \ll x$  las ecuaciones anteriores se reducen a las obtenidas en la aproximación de peso molecular infinito (II-33) (II-34) (II-35).

Sin embargo si tales condiciones no se cumplen, existen diferencias apreciables en las dimensiones críticas del núcleo dependiendo del peso molecular y de las condiciones de cristalización. Para especificar la dependencia de las dimensiones críticas y  $\Delta F^*$  con los citados parámetros es necesario estipular la dependencia de  $T_m$  sobre el peso molecular. Para fracciones de polímeros no es posible conseguir una perfecta uniformidad de tamaños moleculares, que representaría el modo más perfecto, habiéndose demostrado que (39).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x - \xi_e + 1} \right) \quad (\text{II-45})$$

en donde  $T_m^0$  es la temperatura de fusión para una cadena de peso molecular infinito y  $\xi_e$  la longitud de la secuencia cristalina cuando se alcanza el equilibrio total y viene determinada por la relación:

$$2 \sigma_e = RT \left[ \frac{\xi_e}{x - \xi_e + 1} + \ln \left( \frac{x - \xi_e + 1}{x} \right) \right] \quad (\text{II-46})$$

A la temperatura de fusión, una solución de la ecuación (II-43) es  $\xi = \xi_e$  con lo que  $\sigma^*$  y  $\Delta F^*$  se hacen infinito.

Estas conclusiones son análogas a las alcanzadas para la nucleación de moléculas de peso molecular infinito.

En la nucleación de moléculas poliméricas, la naturaleza molecular del núcleo puede ser totalmente diferente de la del cristal en equilibrio. En el caso de moléculas totalmente homogéneas en tamaño molecular, pero lo suficientemente grandes, solamente una porción de tales cadenas participa en la nucleación, siendo los requerimientos ya establecidos los necesarios para formar un núcleo.

Mandelkern, Fatou y Howard (38) han extendido el tratamiento al caso de la nucleación por deposición monomolecular de secuencias de cadena. El cambio de energía libre que acompaña a la formación de un núcleo de este tipo, de  $\xi$  unidades de longitud y  $\rho$  secuencias de anchura -- viene dado por:

$$\Delta F = 2\xi\sigma_u + 2\rho\sigma_e - \xi\rho\Delta f_v + (RT/x)\xi\rho - \rho RT \ln \left[ \frac{x - \xi + 1}{x} \right] \quad (\text{II-47})$$

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

En el punto de silla, las coordenadas críticas son:

$$\rho^* = \frac{2\sigma_u}{\left[ \Delta f_v - RT/x - RT/(x - \xi + 1) \right]} \quad (\text{II-48})$$

$$\xi^* = 2\sigma_u - RT \ln \left[ (x - \xi + 1)/x \right] \quad (\text{II-49})$$

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_u \left[ 2\sigma_u - RT \ln (x - \xi + 1)/x \right]}{\Delta f_v - RT/x} = 2\sigma_u \xi^* \quad (\text{II-50})$$

cuando  $x \rightarrow \infty$  queda reducido a los resultados clásicos dados por -- (II 33 - 35).

Para el modelo de cadena finita a la temperatura de fusión el valor de  $\rho^*$  se hace infinito, pero no ocurre así con  $\xi^*$ . Puesto que  $\Delta F^*$  según (II-50) depende solamente de  $\xi^*$  no será infinito a  $T_m$ . Esta conclusión es contraria a la obtenida para peso molecular infinito y -- muestra teóricamente la posibilidad de formación de núcleos a la  $T_m$ , como consecuencia de que la barrera termodinámica  $\Delta F^*$  no es infinita a esa temperatura.

En el caso de peso molecular infinito, las expresiones que de limitan la velocidad estacionaria y la energía libre de nucleación -- pueden resumirse en una expresión general de la forma:

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - K \frac{(T_m)^n}{T (\Delta T)^n} \quad (\text{II-51})$$

En el caso de homopolímeros las velocidades lineales de creci miento  $G$  en las proximidades de  $T_m$ , considerando la expresión ante- -- rior, podrán escribirse en la forma:

$$\ln G = \ln G_0 - k' \left( \frac{T_m}{\Delta T} \right)^n \quad (\text{II-52})$$

que en parámetros medibles experimentalmente puede expresarse por:

$$\ln (\tau_{0,1})^{-1} = \ln (\tau_{0,1})_0^{-1} - K \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n} \quad (\text{II-53})$$

en la que  $n=1$  para el caso de nucleación bidimensional, es decir cuando la nucleación transcurre por la formación de nuevos cristales sobre las caras de otros ya existentes y  $n=2$  para el caso de nucleación tridimensional.

Estas ecuaciones han sido comprobadas experimentalmente y son las usualmente empleadas para el análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización de polímeros, teniendo en cuenta la necesaria especificación de la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ ) para peso molecular infinito. Como es sabido este parámetro no puede ser determinado directamente y solamente en el caso del polietileno - fué calculado teóricamente por Flory y Vrij (36).

Si se considera el caso de peso molecular finito la utilización de las ecuaciones (II-28) y (II-39) en una expresión del tipo:

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{\Delta F}{RT} \quad (\text{II-54})$$

que podrá escribirse, si se considera  $E_D$  constante en la forma general

$$\dot{N} = N_0' \exp \left( - \frac{\Delta F}{RT} \right) \quad (\text{II-55})$$

y que requiere exclusivamente el cálculo de  $\Delta F$  asumiendo un modelo de núcleo.

De una forma análoga a la antes establecida, el crecimiento es ferulítico en homopolímeros cristalinos a partir del estado fundido po drá expresarse por la relación:

$$\dot{G} = G_o \exp \left( - \frac{\Delta F}{RT} \right) \quad (\text{II-56})$$

De cualquier manera, la forma más adecuada de escribir la nu-- cleación, es en función del tiempo necesario para que transcurra un -- cierto grado de transformación, como por ejemplo el 10 por ciento de - transformación, en cuyo caso tendremos:

$$\ln (\tau_{o,1})^{-1} = \frac{1}{n} ( \ln k_o - \ln \ln 10 ) - \left( \frac{E_D}{RT} - \frac{\Delta F}{RT} \right) \quad (\text{II-57})$$

o lo que es igual

$$\ln (\tau_{o,1})^{-1} = \ln (\tau_{o,1})_o - \frac{\Delta F}{RT} \quad (\text{II-58})$$

$\Delta F^*$  puede calcularse de acuerdo con las expresiones (II-54,II-58) sien-- do necesario solamente el conocer la temperatura de fusión en equilibrio para peso molecular infinito y la entalpia de fusión. Este procedimien-- to evita la utilización de temperaturas de fusión en equilibrio en fun-- ción del peso molecular, que introduce indeterminaciones insoslayables. Aunque la representación de un parámetro de velocidad, (por ejemplo --  $\ln \tau_{o,1}$  frente a la función  $(T_m)^n/T (\Delta T)^n$  ha sido el procedimiento -- usualmente seguido, el cálculo directo de  $\Delta F$  a partir de las ecuacio-- nes propuestas por Mandelkern, Fatou, Howard (38), representa un análi-- sis directo sin necesidad de aproximaciones indirectas.

## II-4 RESULTADOS Y DISCUSION

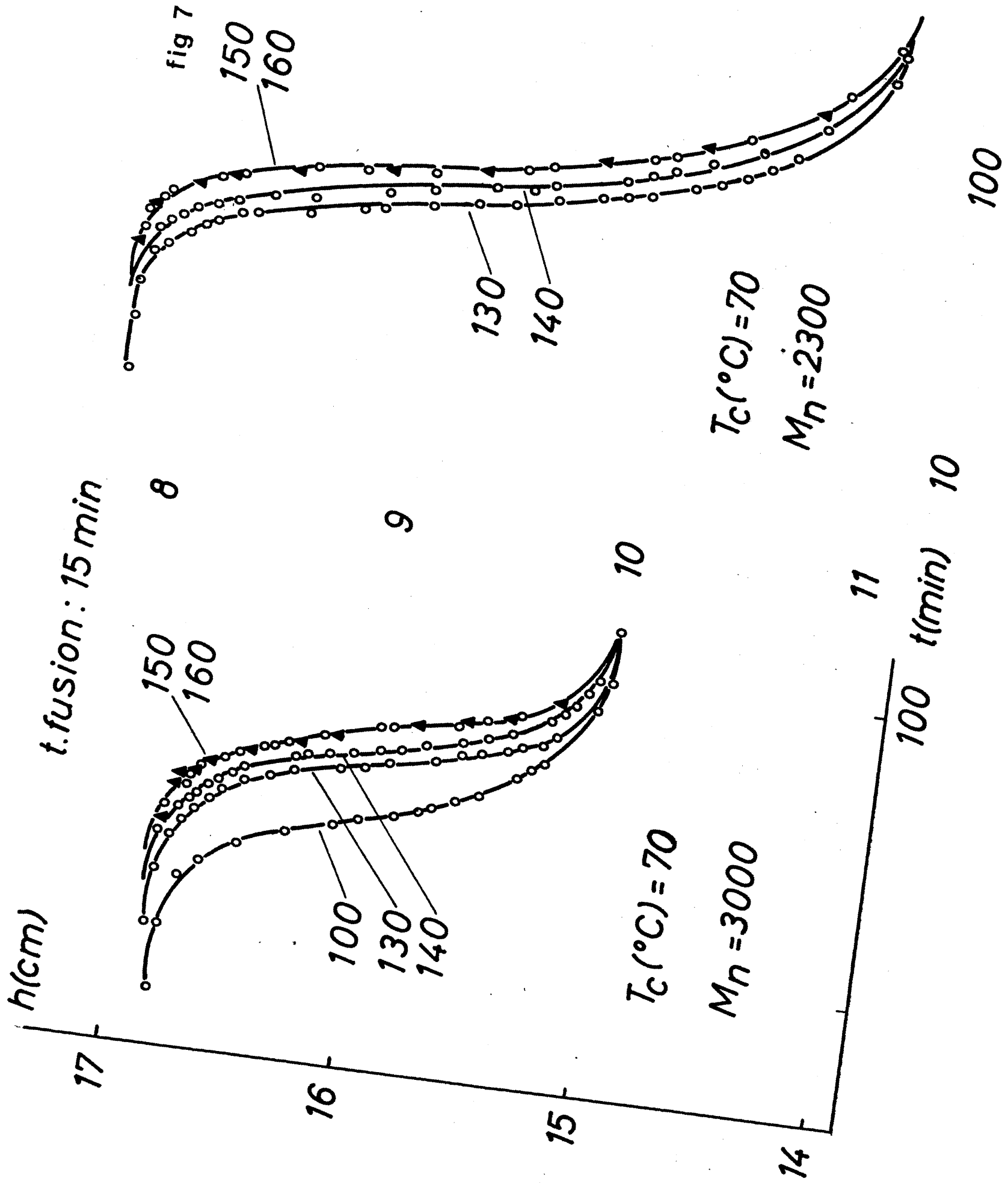
### II-4-1 Cinética de la cristalización

Los resultados experimentales se ven frecuentemente afectados de algunas limitaciones entre las que podemos destacar la dificultad de determinar correctamente la temperatura de fusión en equilibrio y el marcado efecto que sobre la cristalización ejerce el peso molecular y la distribución de tamaños moleculares del polímero, tal como se ha puesto de manifiesto en otros sistemas (40-42).

En el caso del polióxido de decametileno se trabajó con las fracciones indicadas en la Tabla I y dependiendo del peso molecular se obtuvieron los datos cinéticos en un intervalo de temperaturas comprendido entre 79° C y 56° C.

En lo que se refiere a las isotermas de cristalización los resultados experimentales se analizaron mediante la ecuación (II-20) que describe aquellas isotermas en función de la constante de velocidad  $k'$  y del exponente  $n$ . Como ya se ha indicado, a grandes subenfriamientos la cristalización era demasiado rápida como para poder ser medida con precisión con técnicas dilatométricas, por lo que se hizo uso de la calorimetría diferencial para temperaturas inferiores a 70° C. Por otro lado a temperaturas demasiado altas, superiores a 79° C, un subenfriamiento tan pequeño daba lugar a una cristalización demasiado lenta como para poder ser estudiada.

Antes de analizar los datos cinéticos hubo que asegurarse de la temperatura y tiempo de fusión previos a la cristalización, para los que no había influencia posterior en el proceso. Se tomaron dos muestras diferentes, entre las obtenidas, y con ellas se fueron variando las condiciones progresivamente hasta encontrar unos valores de temperatura y tiempo de fusión adecuados; tal como puede observarse en la Figura 7 la



reproducibilidad de las isothermas de cristalización es absoluta a partir de 150° C y un tiempo de fusión de 15 minutos.

Es evidente que la aceleración del proceso cuando la temperatura de fusión previa a la cristalización es menor, debe ser consecuencia de la existencia de nucleos en el sistema, bien nucleos estables hasta temperaturas más elevadas, bien a nucleos ficticios debido a impurezas en el sistema. En cualquiera de ambos casos, la cristalización ocurriría como en el caso de una cristalización autosembrada.

Cuando se alcanzan temperaturas por encima de la temperatura de fusión en equilibrio, la existencia de nucleos o cristalitas poliméricos no es posible y el fundido presenta una distribución gaussiana al azar sin ningún tipo de orden. En este caso, la reproducibilidad de las isothermas a una temperatura de cristalización dada, es perfecta, lo que representa la existencia de una nucleación homogénea sin nucleos ficti- - cios en el sistema.

Las típicas representaciones de alturas frente a  $\log t$  conducen para todos los pesos moleculares a isothermas cualitativamente equivalentes a las de otros polímeros ampliamente estudiados (2), como puede verse a modo de ejemplo en la Fig. 1.

Hay en todos los casos un tiempo inicial durante el cual la - - cristalización no se aprecia, seguido de una gran aceleración en el desarrollo del material transformado, para acabar en una etapa de seudoe-equilibrio o proceso adicional que suele llamarse, cristalización secun-daria, y que corresponde a un crecimiento posterior o mejoramiento del grado de cristalinidad; en dicha etapa la cristalización se hace más -- lenta y continúa desarrollándose durante mucho tiempo.

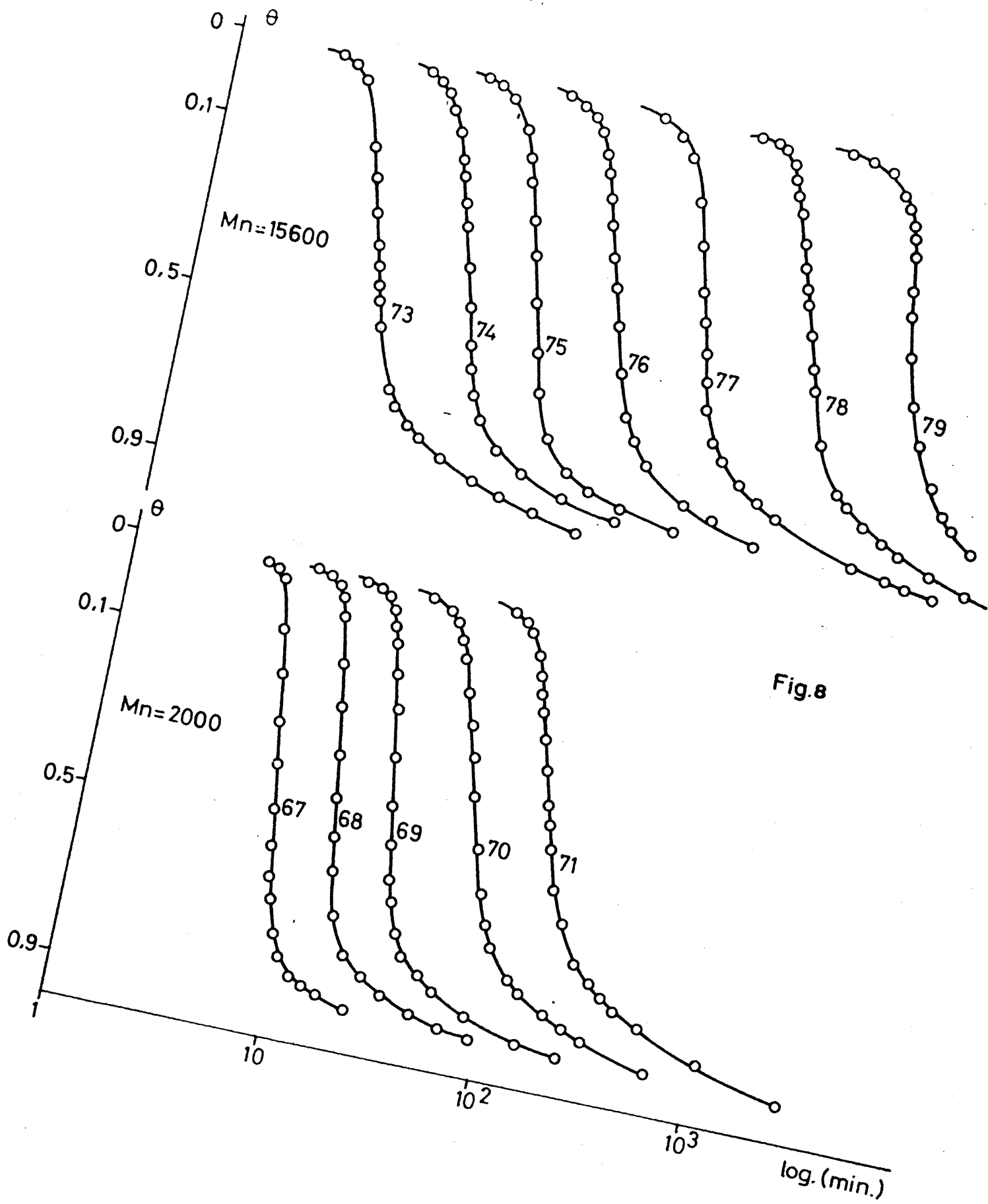
Sin embargo, la gran influencia del peso molecular en la forma de las isothermas, tiempos de cristalización y demás parámetros puede -- verse más claramente mediante los datos siguientes. Representando los -

valores de  $\bar{v}_{\infty} - \bar{v}_t / \bar{v}_{\infty} - \bar{v}_0$  frente a  $\log t$  se observa, que para una determinada fracción las isotermas son completamente reproducibles y pueden superponerse si se desplazan a lo largo del eje de abscisas. Cuando se comparan entre sí las isotermas para fracciones distintas varía la forma de las mismas siendo la diferencia tanto más acusada cuanto mayor es la diferencia de pesos moleculares, aunque las diferencias en lo que a la forma se refiere nunca son muy acusadas. Es mucho más destacable la fuerte dependencia del intervalo de temperaturas en que es medible la cristalización con el peso molecular, así como el hecho de que a medida que se aumenta la temperatura aumentan los tiempos necesarios para alcanzar una misma extensión de cristalización, tal como puede apreciarse en la Fig. 8 para los datos dilatométricos y en la Fig. 9 para los calorimétricos.

Dentro del análisis de los datos cinéticos es de gran importancia contrastar los datos experimentales con las teorías simples ya establecidas. Respecto a la teoría de Avrami, una forma adecuada de observar el ajuste es mediante la representación doble logarítmica de  $\ln(1-\theta)$  frente al tiempo, tal como puede verse en las Figuras 10 y 11.

Es indudable el ajuste a la teoría en parte de la transformación, pero también puede apreciarse la insensibilidad del método a porcentajes de transformación muy altos. Es perfectamente perceptible, en este tipo de representación, la naturaleza autocatalítica del proceso en las etapas iniciales de la cristalización, así como la aparición de un retraso que determina que la velocidad de transformación avance muy lentamente, tal como habíamos señalado anteriormente.

Si se tienen en cuenta las aproximaciones introducidas en la deducción de la ecuación de Avrami, la concordancia entre los datos experimentales y la teoría es excelente hasta el 25-35% de la transformación, como ocurre en otros sistemas poliméricos. Cuando la transforma--



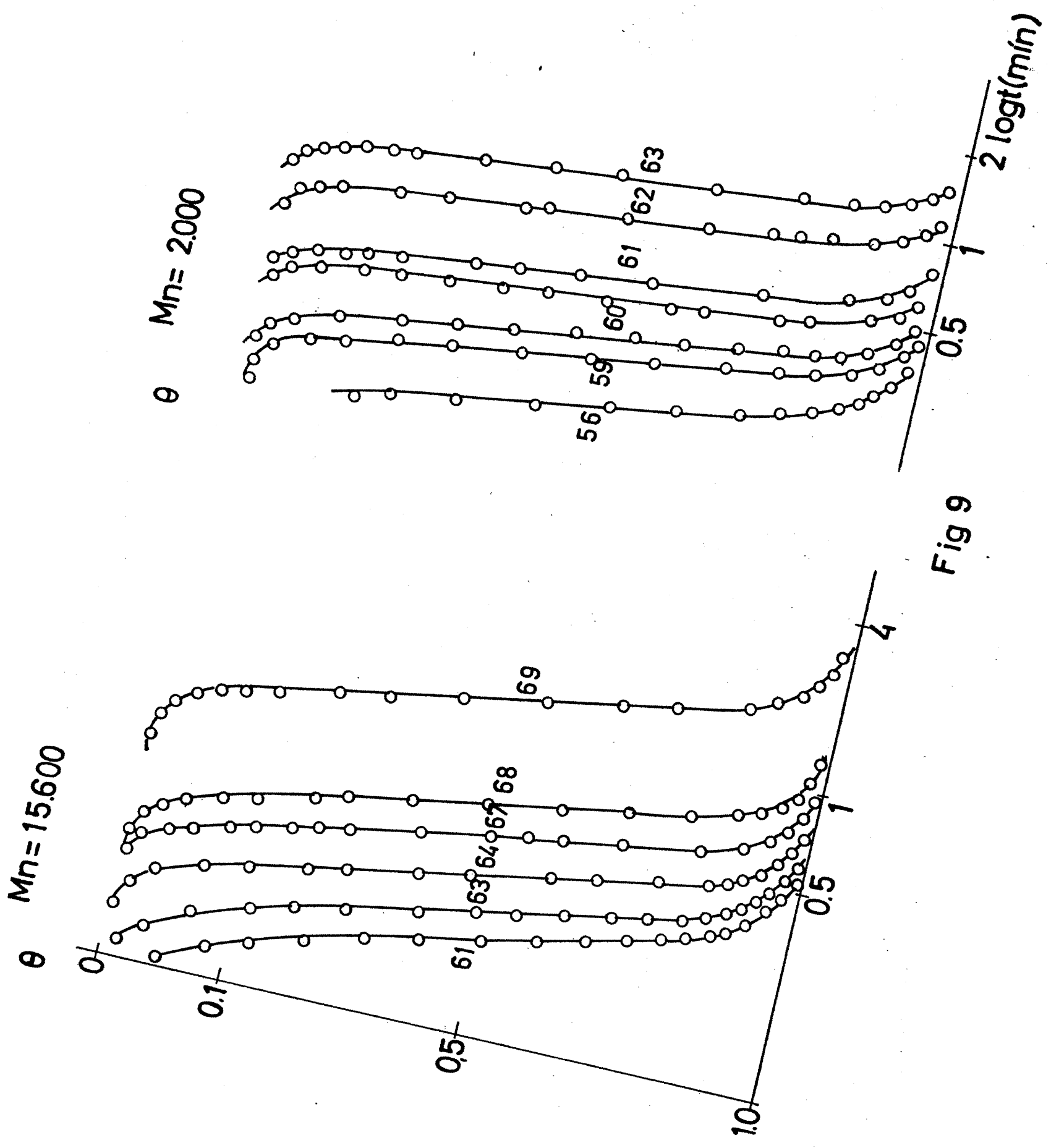


Fig 9

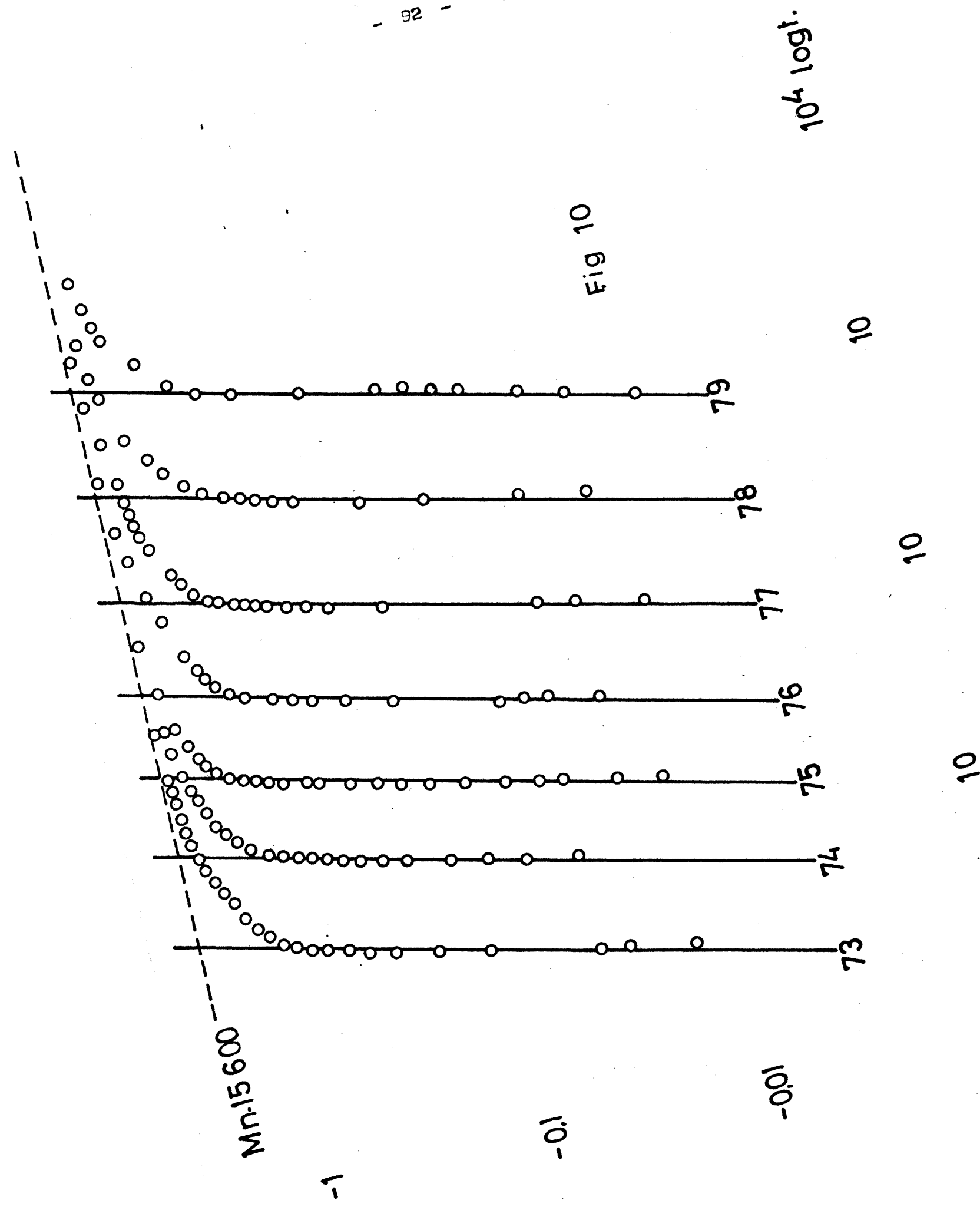


Fig 10

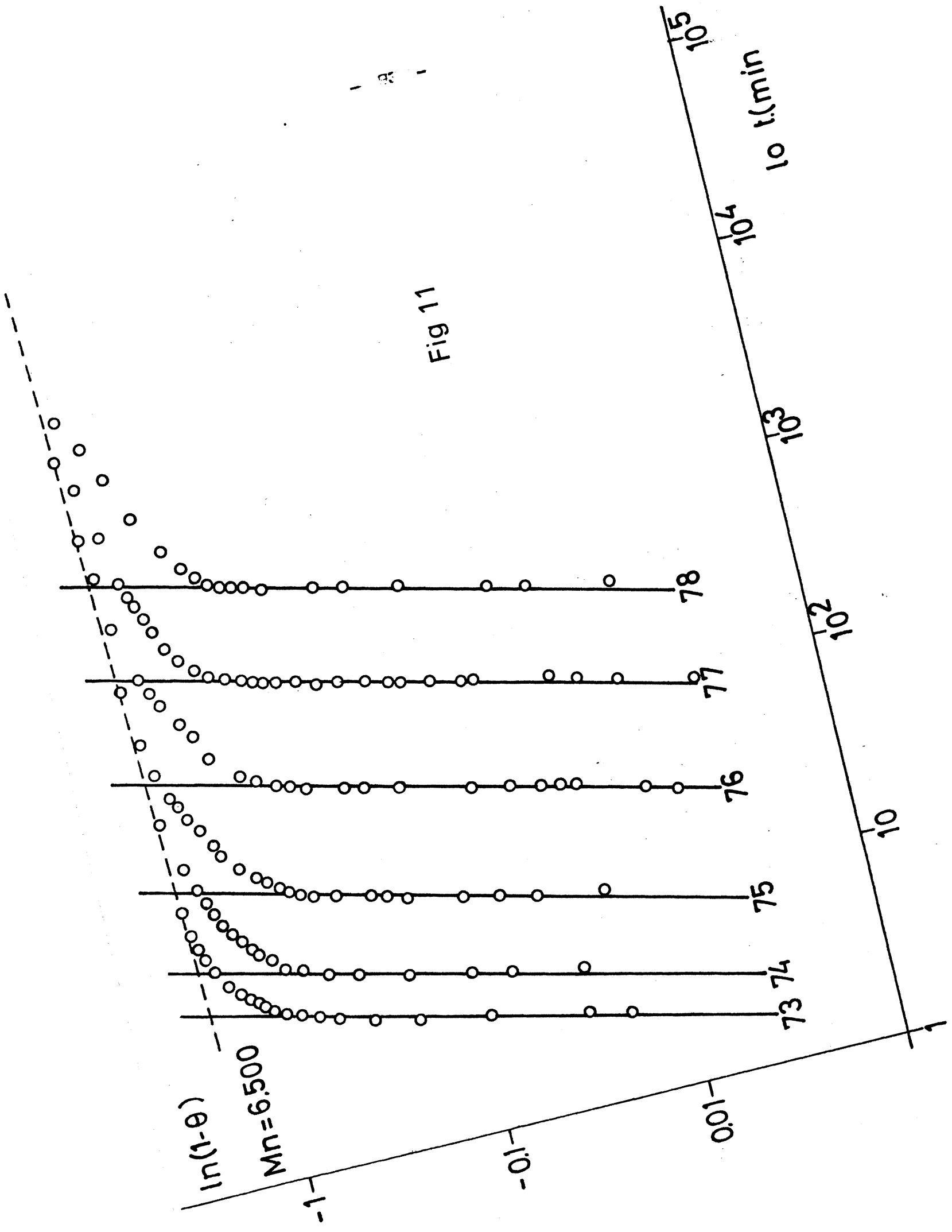


Fig 11

ción sobrepasa estos niveles, como consecuencia de cristalización secundaria, la velocidad experimental es menor que la predicha por la ecuación, y el desarrollo de la cristalinidad no termina tan abruptamente como predice la teoría.

De la gráfica representada en la Fig. 12 puede verse como para una fracción de peso molecular dado, todas las isoterms son superponibles cuando se desplazan a lo largo del eje de tiempos. Al comparar pesos moleculares diferentes varía la gama de temperaturas alcanzables así como la extensión de la transformación.

El exponente de Avrami  $n$ , pendiente de la citada representación doble logarítmica, tal como se ve en las Figs. 13 y 14 a modo de ejemplo, se mantiene en toda la gama de pesos moleculares estudiados en el valor 4, lo que representa una nucleación homogénea con crecimiento tridimensional.

Si el estudio se hace mediante la teoría de "crecimiento libre", puede seguirse la evolución de la cristalización por la representación directa de  $(1 - \lambda_t)$ , calculado según la ecuación (II-18), frente al  $\log t$ , tal como puede verse en la Fig. 15. También en este caso la representación doble logarítmica de  $1 - \lambda_t$  frente al tiempo, Fig. 16, es adecuada para observar el ajuste a la teoría simple, pero las desviaciones de dicha teoría también se ponen de manifiesto claramente.

Lo ya citado en el tratamiento de Avrami puede extenderse al de Göler-Gachs, desde el momento que también en estas gráficas puede observarse la naturaleza autocatalítica del proceso en las etapas iniciales, así como la aparición del retraso en la cristalinidad, a medida que avanza el tiempo.

Para un peso molecular dado, todas las isoterms presentan el mismo aspecto aunque en una escala de tiempos diferentes para cada cristalización.

Mn = 15.600

Fig.12

- 73°C
- ▲ 74
- 75
- △ 76
- 77
- 78
- 79

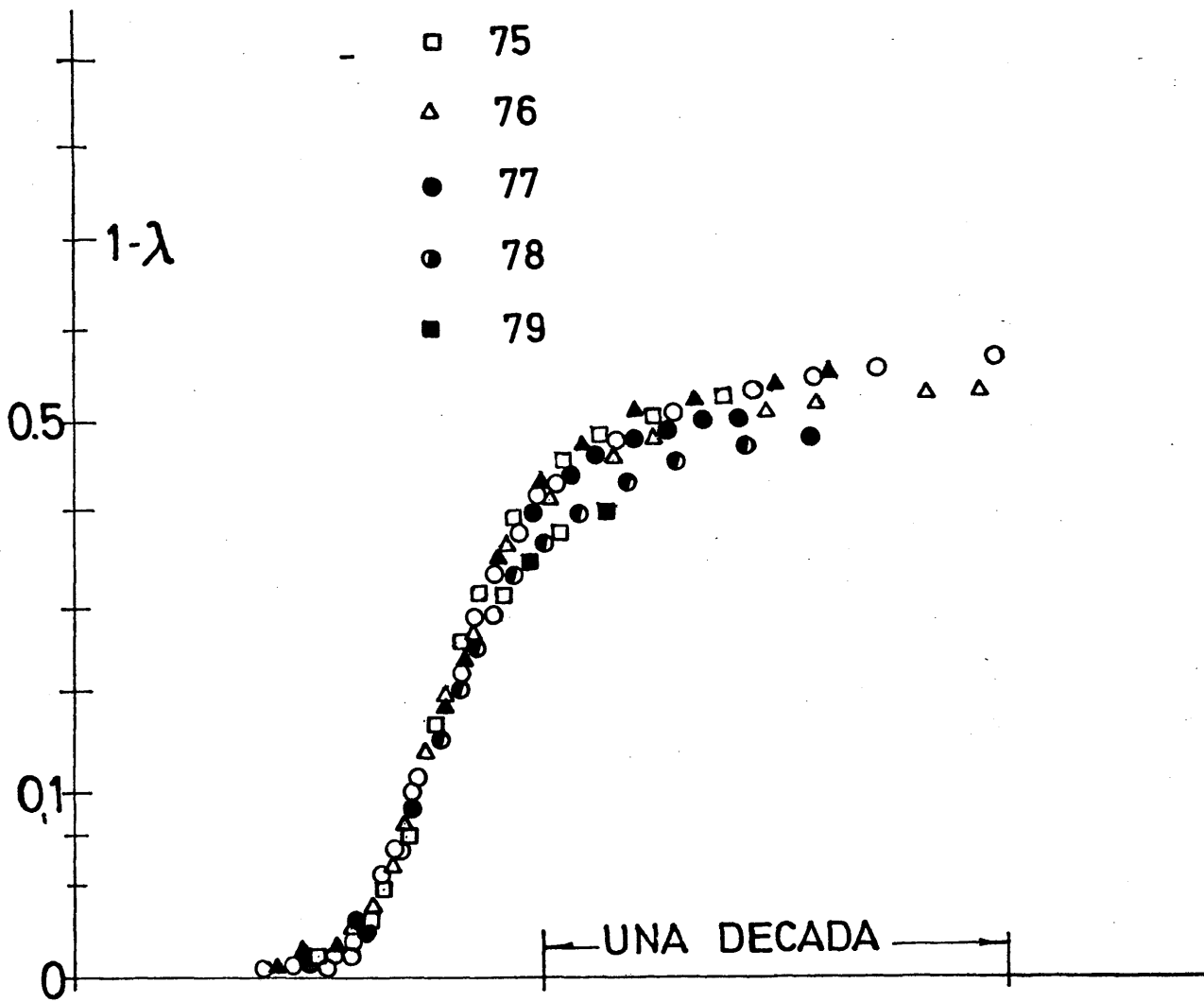
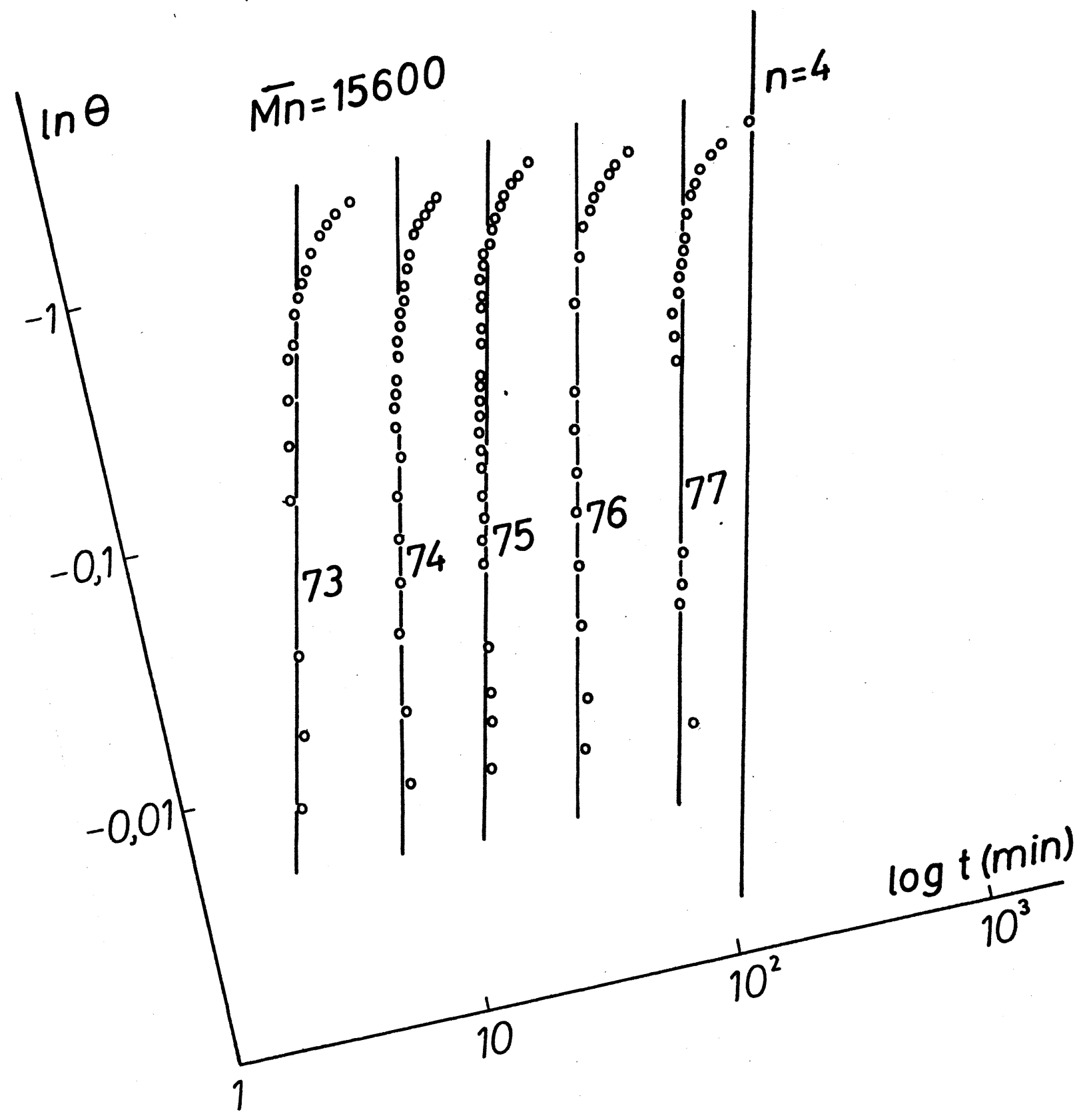


Fig 13



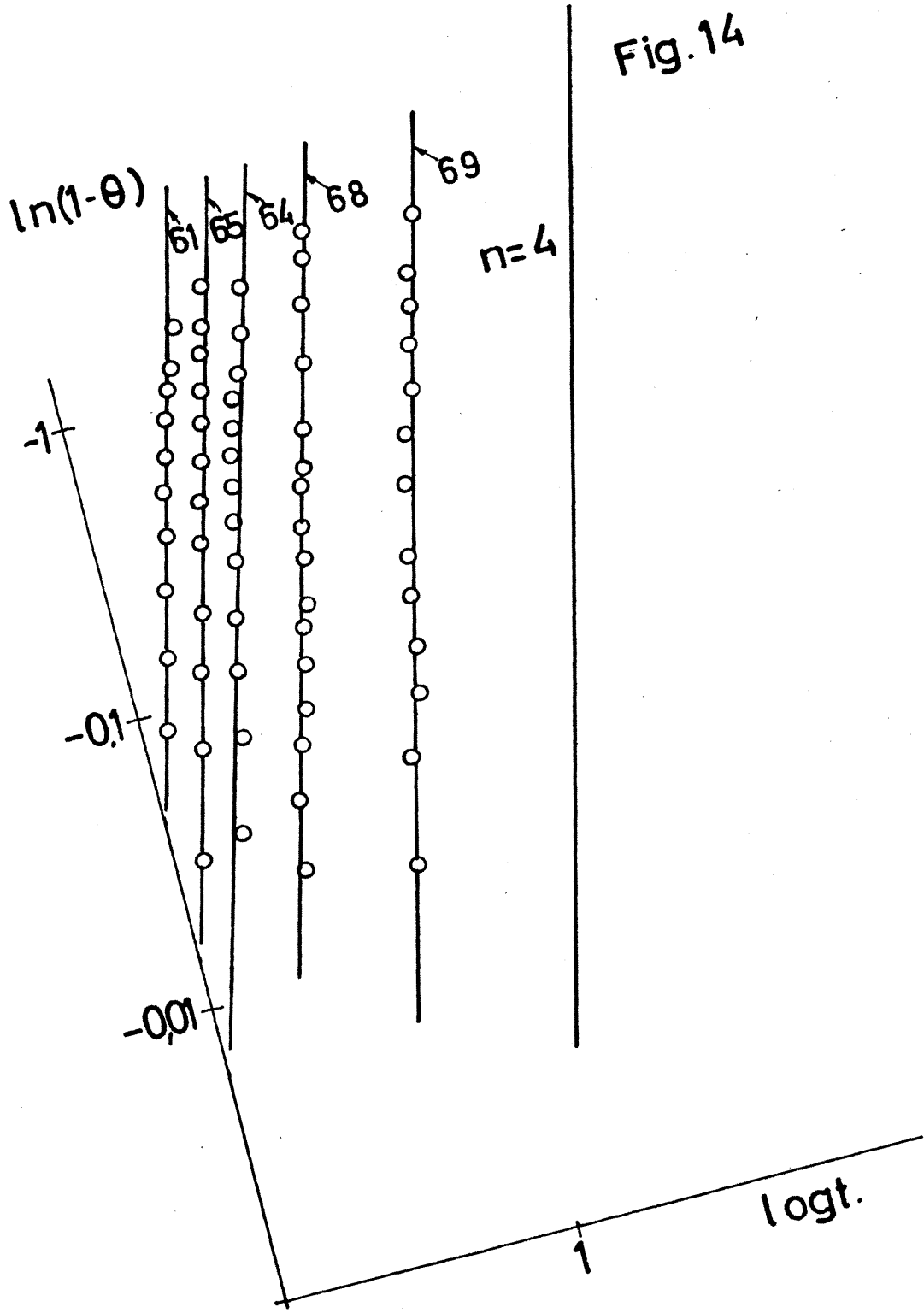


Fig. 14

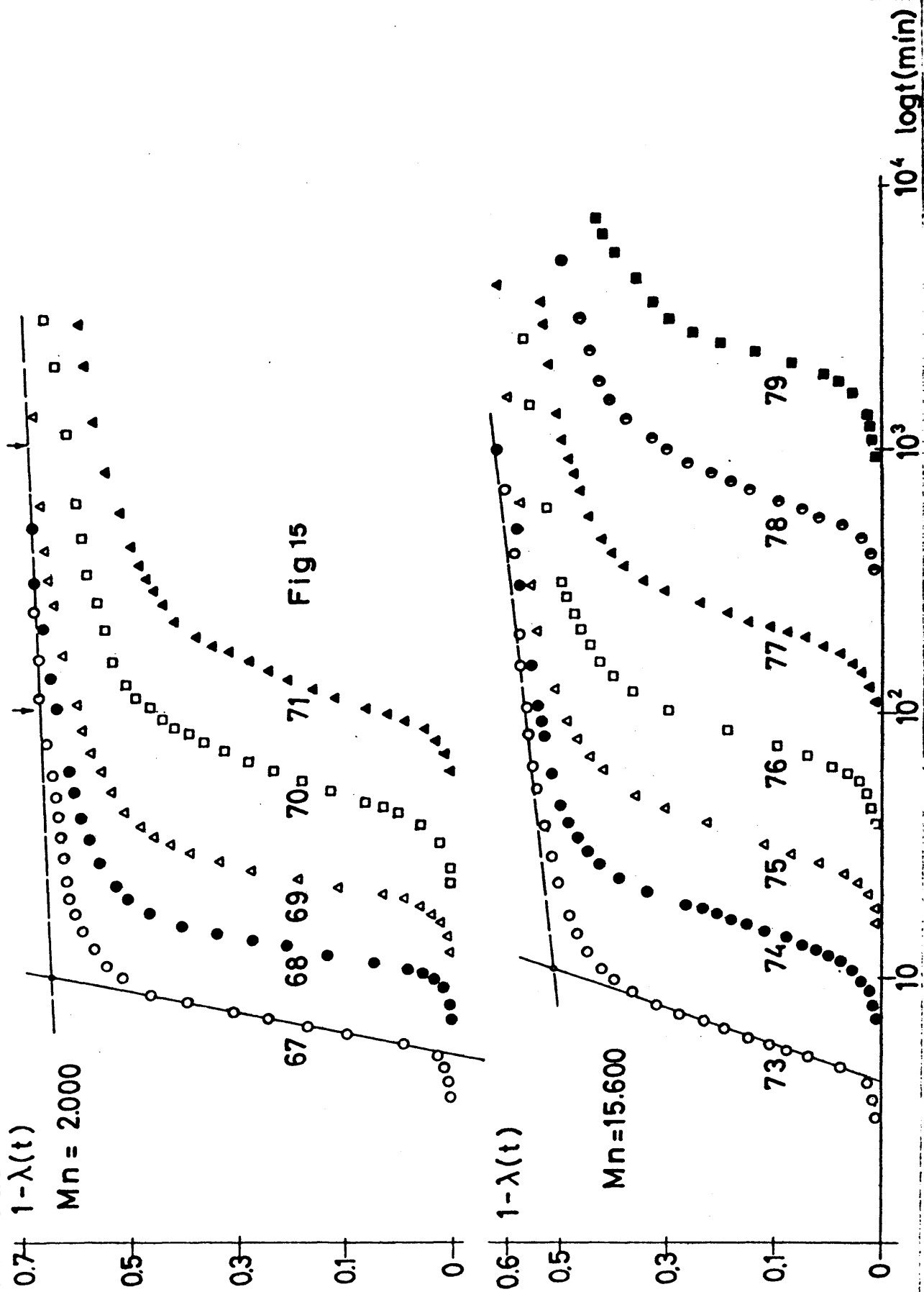
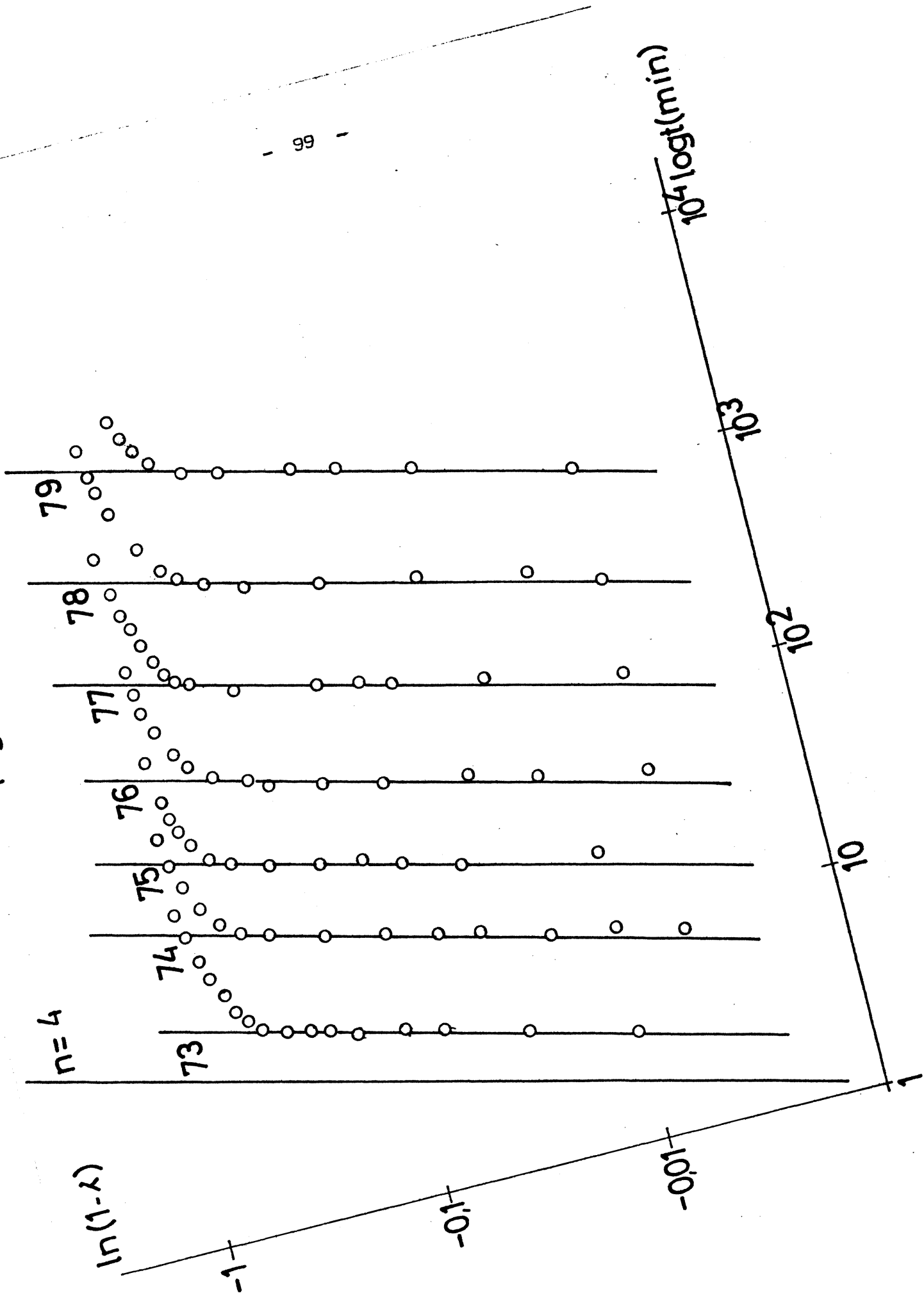


Fig. 16



Sin embargo si comparamos diferentes pesos moleculares el grado de cristalinidad alcanzado depende del peso molecular.

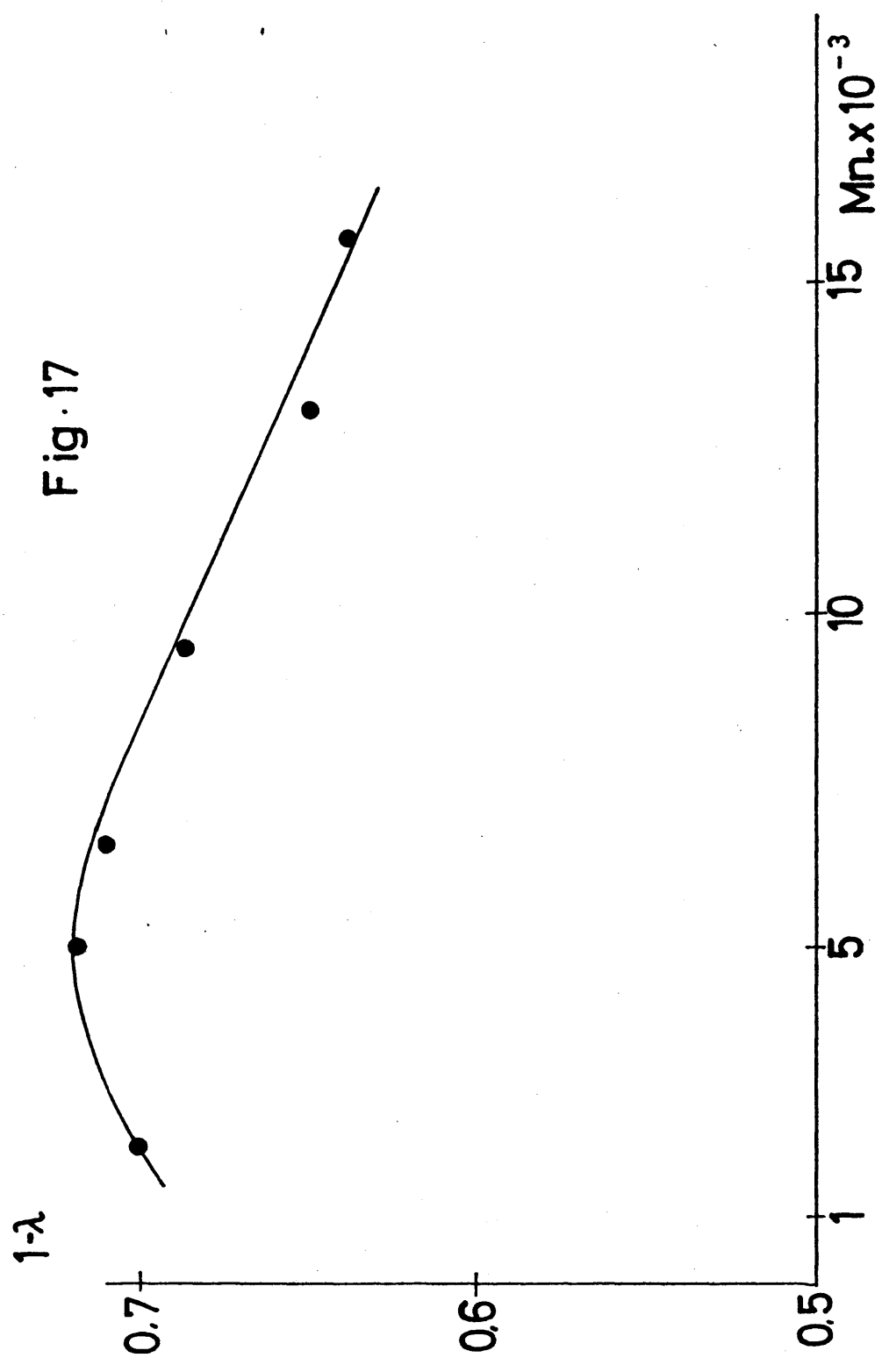
La representación de las isotermas experimentales, para una -- fracción de peso molecular dado, en la que se ha realizado una superposición de unas con otras haciendo coincidir la abcisa ( $\log t$ ) da lugar a una buena concordancia con la teoría, como puede verse a modo de ejem plo en la Fig. 12.

La correlación entre los datos experimentales tanto mediante la ecuación de Avrami como mediante la teoría de crecimiento libre es equi valente y las desviaciones en cada uno de los casos ocurren aproximada mente a los mismos niveles de cristalinidad (25-35%); esto parece demos trar que el factor de impedimento no contribuye de forma importante co mo para delimitar una mejor correlación entre la teoría y los datos ex perimentales.

La cristalinidad alcanzada para cada fracción no depende prácti camente de la temperatura de cristalización, alcanzándose un nivel de-- terminado cuando se extrapolan las isotermas a tiempo infinito Fig. 15. Sin embargo, la cristalinidad es función del peso molecular aumentando al disminuir este en el intervalo de pesos moleculares analizados Fig. 17. La cristalinidad total varía desde un 50% a un 70% en el caso de la fracción de menor peso molecular.

Este comportamiento es general y análogo en otros sistemas (32, 43, 44, 45).

La influencia del peso molecular en la escala de tiempos de un proceso de cristalización, también es muy importante. Un resumen de la escala de tiempos de cristalización puede verse en la Fig. 18. en la -- que se ha representado el tiempo necesario para alcanzar el 10% de cris talinidad ( $\tau_{0,1}$ ) frente al peso molecular, tanto para los valores obte nidos por dilatometría, como para los obtenidos por calorimetría dife--





rencial a temperaturas inferiores a 69° C. Se puede observar la continuidad existente entre los valores obtenidos por ambas técnicas.

Ergoz, Fatou y Mandelkern (3) han realizado un análisis equivalente para el polietileno habiéndose determinado, como en este caso, - que para los pesos moleculares bajos los tiempos de cristalización decrecen varias décadas a medida que el peso molecular va creciendo. Esta variación en la velocidad de cristalización se observa para todas - las temperaturas de cristalización en las que es posible la medida experimental dentro de tiempos razonables. Se llega a alcanzar un mínimo en la escala de tiempos que corresponde a un máximo en la velocidad de cristalización. El peso molecular al que se alcanza este máximo, también depende de la temperatura de cristalización. Para la temperatura de cristalización más elevada alcanzable, 79° C, el mínimo ocurre en - el intervalo de  $M = 12 - 14 \times 10^3$ . La posición del citado mínimo va de creciendo a medida que lo hace la temperatura de cristalización y toma su valor más bajo, dentro del intervalo de temperaturas de cristalización empleadas para la zona de pesos moleculares  $M = 6000$ , llegando incluso a desaparecer totalmente el mínimo.

A la izquierda del mínimo la relación entre  $\tau_{0,1}$  y el peso molecular, dentro de los errores experimentales, parece ser independiente de la temperatura de cristalización mientras que para los pesos moleculares por encima del mínimo la relación citada es claramente dependiente de la temperatura de cristalización.

A temperaturas de cristalización bajas, inferiores a 68° C no hay prácticamente variaciones de  $\tau_{0,1}$  con el peso molecular, mientras que esta dependencia va aumentando a medida que lo hace la temperatura de cristalización. O lo que es lo mismo, para un peso molecular dado, la velocidad aumenta cuando disminuye la temperatura de cristalización.

La variación en la velocidad con respecto al subenfriamiento y al peso molecular presenta dos situaciones completamente distintas, según se consideren los dos intervalos de pesos moleculares a ambos lados del mínimo.

En la zona de pesos moleculares más pequeños la disminución de la velocidad cuando aumenta la temperatura de cristalización es consecuencia del aumento enorme de la energía libre de nucleación, fuertemente dependiente del peso molecular (38). En la zona de pesos moleculares igual o superior a 10.000, la energía libre, de nucleación no depende prácticamente del peso molecular y las variaciones en la velocidad a las más altas temperaturas han de ser asignadas por el término de transporte. Cuando la temperatura disminuye, y la velocidad aumenta, este efecto es muy pequeño también y la velocidad se hace independiente del peso molecular. Efectos similares han sido indicados para otros sistemas (3, 39, 45), y constituyen una confirmación de la influencia del peso molecular en la nucleación y crecimiento en polímeros cristalinos.

#### II-4-2 Coefficiente de temperatura de la cristalización.

Como ya quedó indicado, la cristalización de polímeros presenta un enorme coeficiente negativo de temperatura, que ha de explicarse en función de los dos procesos fundamentales, nucleación y crecimiento, que tienen lugar. Si se considera la nucleación del sistema, la velocidad de nucleación es una función de la energía libre necesaria para formar un núcleo estable, según la ecuación (II-28) y que puede escribirse para el caso de peso molecular infinito según una expresión general

$$\ln \dot{N} = \ln N_0 - K \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n}$$

que corresponde a la ecuación (II-51) en la que n toma el valor 1 o 2

según se postule un proceso de nucleación bidimensional o tridimensional respectivamente. Análogamente, puede obtenerse una expresión equivalente para el crecimiento esferulítico, o para la velocidad total del proceso de cristalización. Esta última expresión en parámetros medibles experimentalmente vendría dada por:

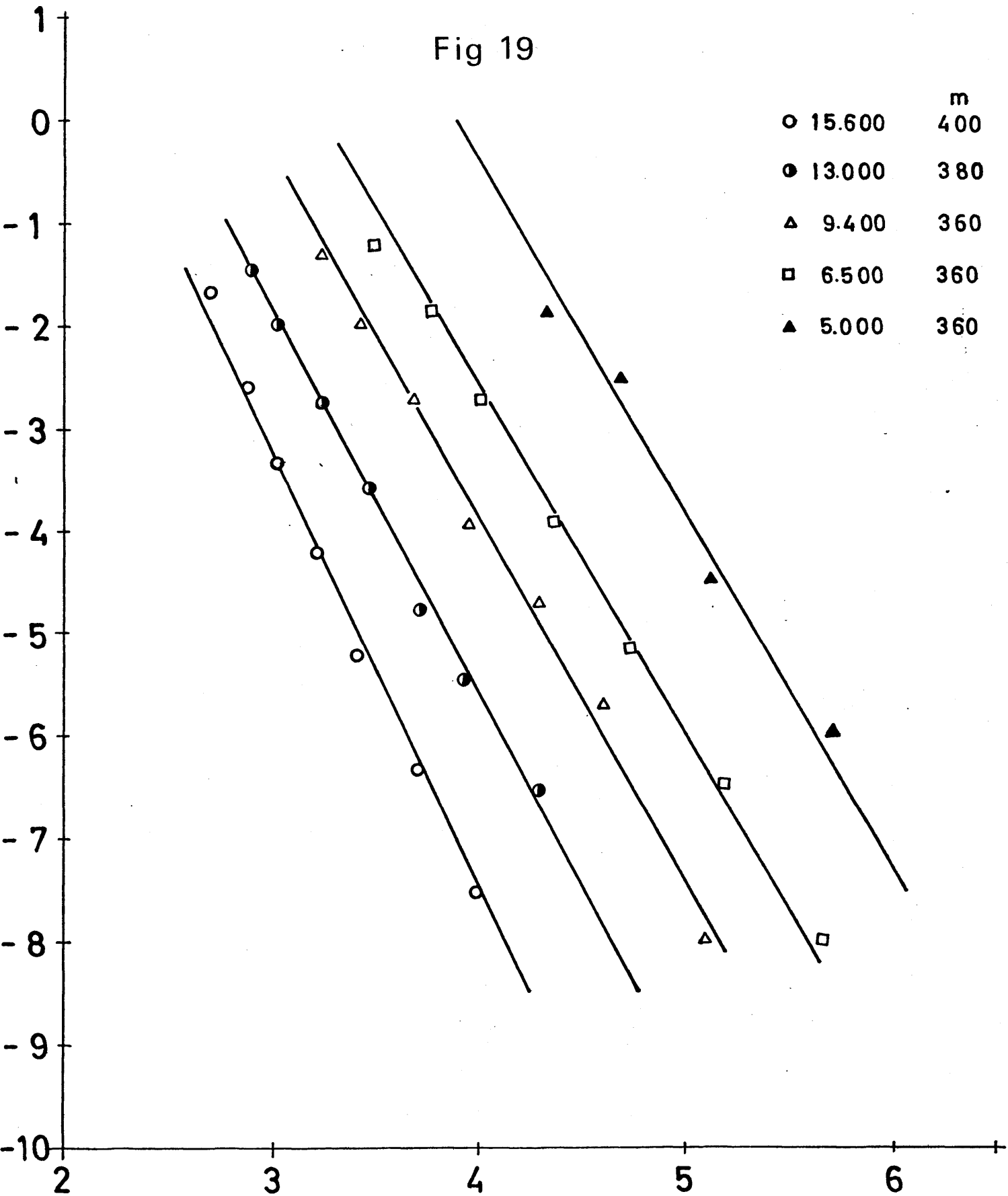
$$\ln (\tau_{0,1})^{-1} = \ln (\tau_{0,1})_0^{-1} - K \frac{(T_m)^n}{T(\Delta T)^n}$$

que se corresponde con la ecuación (II-53). Una representación gráfica de  $\ln (\tau_{0,1})$  frente a  $(T_m/T\Delta T)$  o  $(T_m)^2/T(\Delta T)^2$ , daría lugar a líneas rectas siempre que se estipulase correctamente la temperatura de fusión en equilibrio. Este valor ha eludido la determinación experimental, y se han adoptado métodos de extrapolación que serán comentados en el Capítulo III. Sin embargo ha constituido un análisis más generalizado del coeficiente de temperatura de la cristalización. Sin poder aclarar la naturaleza de la nucleación o crecimiento, a partir de los datos cinéticos. La mayor parte de los sistemas poliméricos -- cumplen estas relaciones, tanto para el caso de nucleación y crecimiento tridimensional como bidimensional (2,47,48).

La dificultad mayor de aplicación reside en el hecho de su -- utilización con pesos moleculares finitos en los que la estipulación de la temperatura de fusión en equilibrio es todavía más problemática. Sin embargo constituye un válido instrumento para comparar la influencia del peso molecular en el coeficiente de temperatura. Si se estipula un crecimiento bidimensional, la representación de  $\ln(\tau_{0,1})^{-1}$  vs  $T_m/T\Delta T$  da lugar a líneas rectas, tal como puede verse en la Fig. 19, con pendientes que varían con el peso molecular desde 400 para 15600 a 360 para 5000.

Fig 19

	m
○ 15.600	400
● 13.000	380
△ 9.400	360
□ 6.500	360
▲ 5.000	360



$$\left(\frac{T_m^\circ}{\Delta T}\right) \frac{1}{RT} \cdot 10^2$$

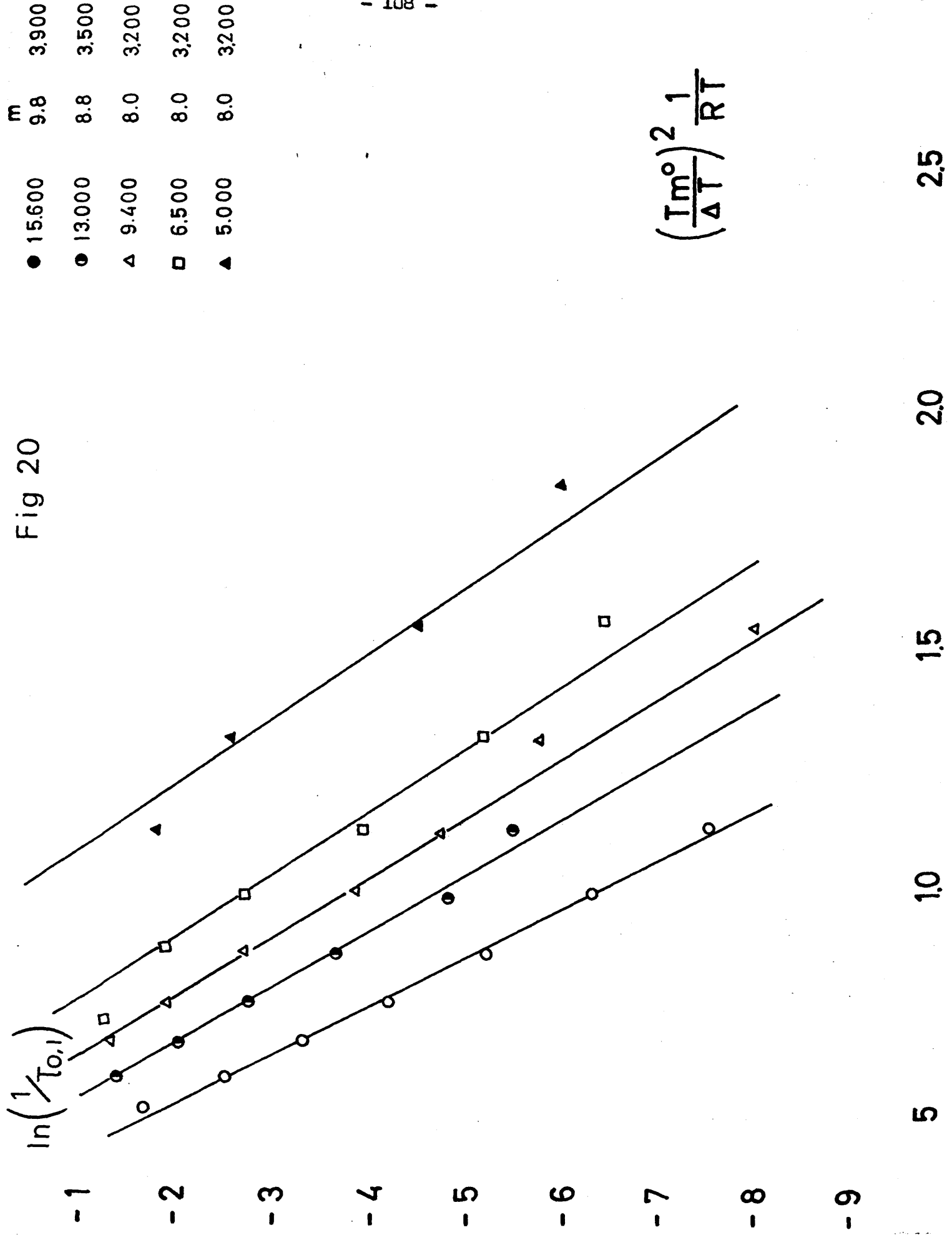
dichas pendientes para el peso molecular mayor, y supuesta válida la -- aproximación de peso molecular infinito corresponden a  $4 \sigma_e \sigma_u / \Delta H_u$  -- siendo  $\sigma_e$  la energía interfacial libre en la cara 001 del cristal y  $\sigma_u$  la energía interfacial libre lateral.

La variación de pendiente con el peso molecular, literalmente -- considerada representa una variación del valor de  $\sigma_e$  o de  $\sigma_u$  o de ambas a la vez. Puesto que  $\sigma_u$  debe ser prácticamente constante e independien-- te del peso molecular, la relación de pendientes debe corresponder a va-- riaciones en la energía interfacial basal. Esta conclusión es indepen-- diente del modo de nucleación adoptado. Supuesto tridimensional, la re-- presentación de  $\ln (\tau_{0,1})^{-1}$  vs  $(T_m)^2 / T (\Delta T)^2$  dará también lugar a lí-- neas rectas cuya pendiente disminuye al hacerlo el peso molecular, tal como se ilustra en la Fig. 20. En este caso, la pendiente de la recta -- correspondiente al peso molecular mayor viene dada por  $8\pi \sigma_e \cdot \sigma_u^2 / (\Delta H_u)^2$  y la variación de las pendientes sugiere como en el caso anterior, va-- riaciones en  $\sigma_e$ , si se atribuye un valor constante a  $\sigma_u$ .

Los productos  $\sigma_e \cdot \sigma_u$  o  $\sigma_e \cdot \sigma_u^2$ , permanecen prácticamente cons-- tantes en la región de peso molecular 2000 - 9000 y aumentan sustancial-- mente entre 9000 y 15600 como puede verse en las Figs. 21 y 22.

La energía interfacial lateral, puede considerarse en principio invariable y de un valor comparativamente mucho más pequeño que el exce-- so de energía libre en la cara 001 del cristal. Experiencias previas, e independientes, con polietileno han establecido un valor para  $\sigma_e$  de -- 4600 cal/mol de metileno, con lo que el valor de  $\sigma_u$  obtenido del análi-- sis cinético tanto en crecimiento esferulítico (49) como dilatometría -- (50) corresponde a un valor entre 10 y 25 cal/mol. Por tanto si se esti-- pula para el poli(óxido de decametileno) una energía interfacial late-- ral del tipo de la que posee el polietileno, es decir  $\sigma_u = 25$  cal/mol. de la relación de pendientes pueden obtenerse los valores de  $\sigma_e$  en fun-- ción del peso molecular.

Fig 20



BIDIMENSIONAL

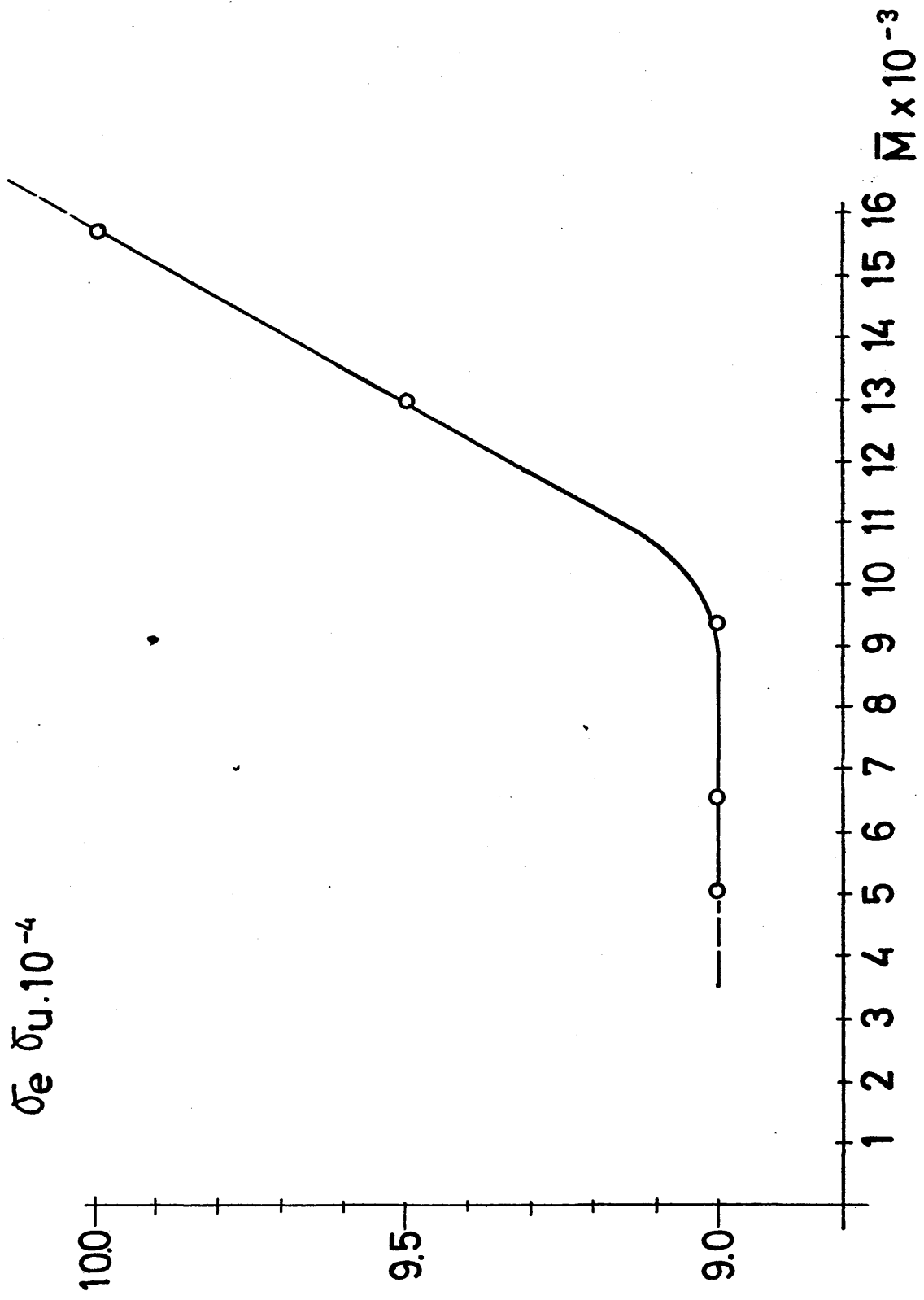
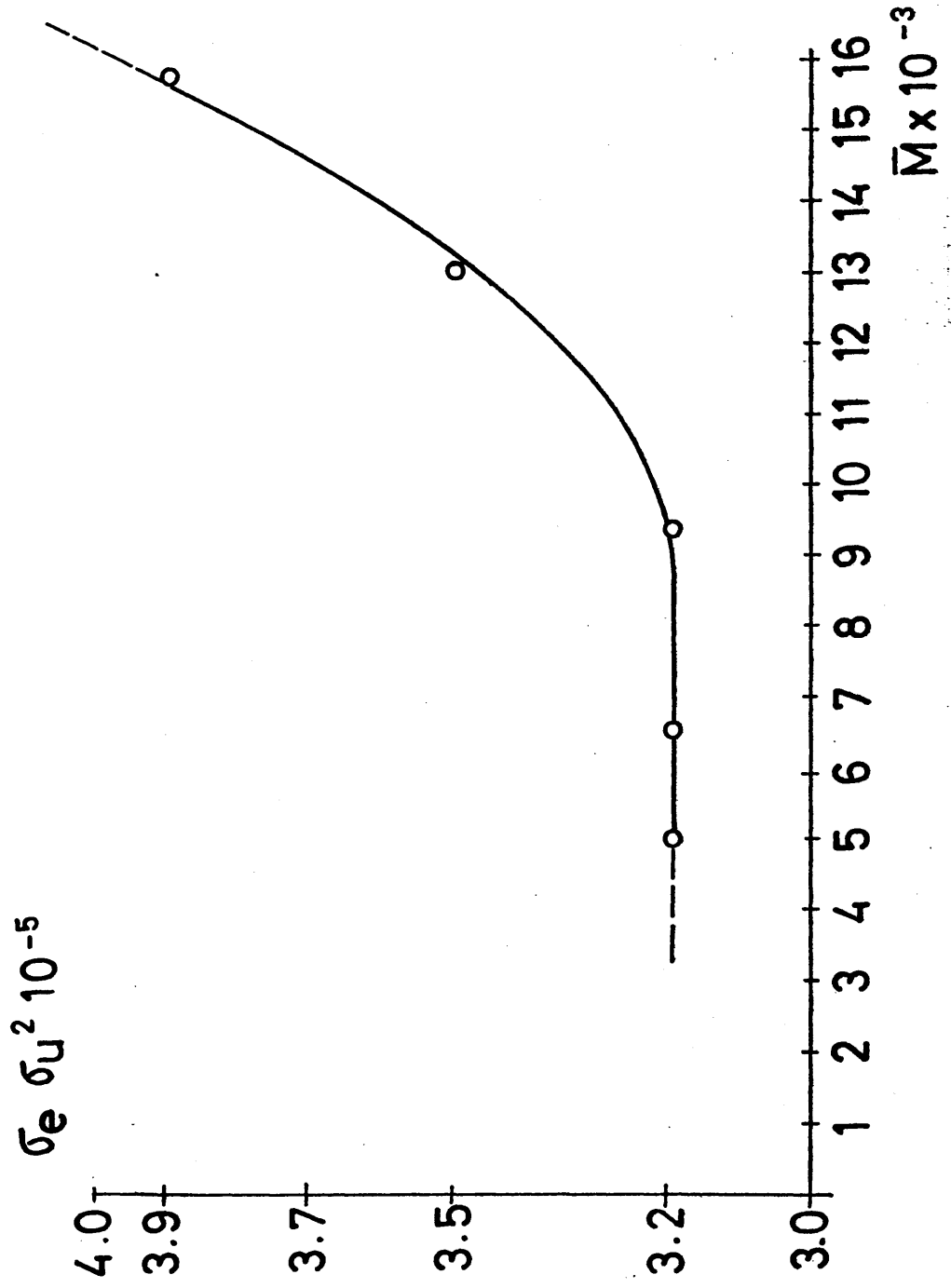


Fig 22

TRIDIMENSIONAL



En el caso de crecimiento bidimensional  $\sigma_e$  cambia de 4000 a -- 3600, en tanto que en el crecimiento tridimensional varía de 3900 a -- 3200. Estos valores coinciden apreciablemente con los establecidos para el polietileno, mostrando que la región de cambio corresponde a la zona comprendida entre 9000 y 15000 de peso molecular. Esta zona es en la que varía la morfología del sistema desde cadenas extendidas en la zona de bajos pesos moleculares, a cadenas plegadas en la zona de altos pesos moleculares, dando lugar a una diferencia sustancial en la interfase del cristal y por consiguiente a los valores de las energías interfaciales puestas en juego.

El análisis directo del coeficiente de temperatura para cadenas de peso molecular finito, debe realizarse de acuerdo con las teorías de nucleación desarrolladas por Mandelkern, Fatou y Howard (38) -- que no exigen la estipulación de temperaturas de fusión en equilibrio para cadenas finitas, y que permiten determinar directamente los valores de la energía libre de nucleación, en función de la temperatura de cristalización y del peso molecular, por un método independiente. Las únicas estipulaciones necesarias son, la asignación de  $T_m^0$  es decir, la temperatura de fusión en equilibrio para el cristal perfecto de tamaño infinito, y la asignación de  $\Delta H_u$  o sea la entalpía de fusión de una muestra cien por cien cristalina. Ambas magnitudes han sido determinadas por experimentaciones independientes en el Capítulo III y sus valores correspondientes a:

$$T_m^0 = 365^\circ \text{ K}$$

$$\Delta H_u = 67 \text{ cal/gr}$$

El cálculo de la energía libre puede ahora realizarse de acuerdo con las ecuaciones (II-42 a II-44) para una nucleación tridimensional y por las ecuaciones (II-48 a II-50) en el caso de nucleación bidimensional

En el caso de crecimiento bidimensional  $\sigma_e$  cambia de 4000 a -- 3600, en tanto que en el crecimiento tridimensional varía de 3900 a -- 3200. Estos valores coinciden apreciablemente con los establecidos para el polietileno, mostrando que la región de cambio corresponde a la zona comprendida entre 9000 y 15000 de peso molecular. Esta zona es en la que varía la morfología del sistema desde cadenas extendidas en la zona de bajos pesos moleculares, a cadenas plegadas en la zona de altos pesos moleculares, dando lugar a una diferencia sustancial en la interfase del cristal y por consiguiente a los valores de las energías interfaciales puestas en juego.

El análisis directo del coeficiente de temperatura para cadenas de peso molecular finito, debe realizarse de acuerdo con las teorías de nucleación desarrolladas por Mandelkern, Fatou y Howard (38) - que no exigen la estipulación de temperaturas de fusión en equilibrio para cadenas finitas, y que permiten determinar directamente los valores de la energía libre de nucleación, en función de la temperatura de cristalización y del peso molecular, por un método independiente. Las únicas estipulaciones necesarias son, la asignación de  $T_m^0$  es decir, la temperatura de fusión en equilibrio para el cristal perfecto de tamaño infinito, y la asignación de  $\Delta H_u$  o sea la entalpía de fusión de una muestra cien por cien cristalina. Ambas magnitudes han sido determinadas por experimentaciones independientes en el Capítulo III y sus valores correspondientes a:

$$T_m^0 = 365^\circ \text{ K}$$

$$\Delta H_u = 67 \text{ cal/gr}$$

El cálculo de la energía libre puede ahora realizarse de acuerdo con las ecuaciones (II-42 a II-44) para una nucleación tridimensional y por las ecuaciones (II-48 a II-50) en el caso de nucleación bidimensional.

mensional, utilizando los valores correspondientes de las energías interfaciales que hemos citado anteriormente. Estipulada una nucleación tridimensional y utilizando  $\tau_{0,1}$  como medida de la velocidad de nucleación, ya que al principio del proceso no existen complicaciones debidas al crecimiento, la representación de  $\ln(\tau_{0,1})^{-1}$  vs  $\Delta F/RT_c$  da lugar a una -- única línea recta de pendiente menos 1 como corresponde a la teoría. Análogamente ocurre si se estipula una nucleación y crecimiento bidimensional tal como podemos ver en las Figs. 23 y 24. Estos resultados son independientes del modelo y de los valores asignados a  $\sigma_e$  y  $\sigma_u$  y demuestra -- inequívocamente que el proceso de cristalización en polímeros está gobernado por el proceso de nucleación del sistema en condiciones próximas al equilibrio, es decir a bajos subenfriamientos y que cuando se estipula -- la variación en la energía libre interfacial en la cara 001 del cristal con el peso molecular, la transformación viene descrita por una función única de la energía libre. Dentro de la misma función y tal como puede -- apreciarse en las Figs. 23 y 24 se han incluido los datos correspondientes a la calorimetría diferencial y que corresponden a los mayores subenfriamientos medibles experimentalmente (aproximadamente  $\Delta T = 35^\circ$ ). La -- continuidad del proceso incluso a estos bajos subenfriamientos es manifiesta en las Figs. citadas, aunque a mayores subenfriamientos cabría esperar una desviación de las previsiones teóricas como consecuencia de la energía de transporte en la interfase líquido-cristal. Todo ello muestra la validez del modelo de nucleación para cadenas de tamaño molecular finito desarrollado por Mandelkern, Fatou y Howard (38), (51).

Fig 23

$\ln(\tau_{0,1})^{-1}$

3  
2  
1  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8

$T_m^0 = 365$

	$\bar{M}_n$	$\sigma_e$
○	15.600	4.000
●	13.000	3.800
△	9.400	3.600
□	6.500	3.600
▲	5.000	3.600

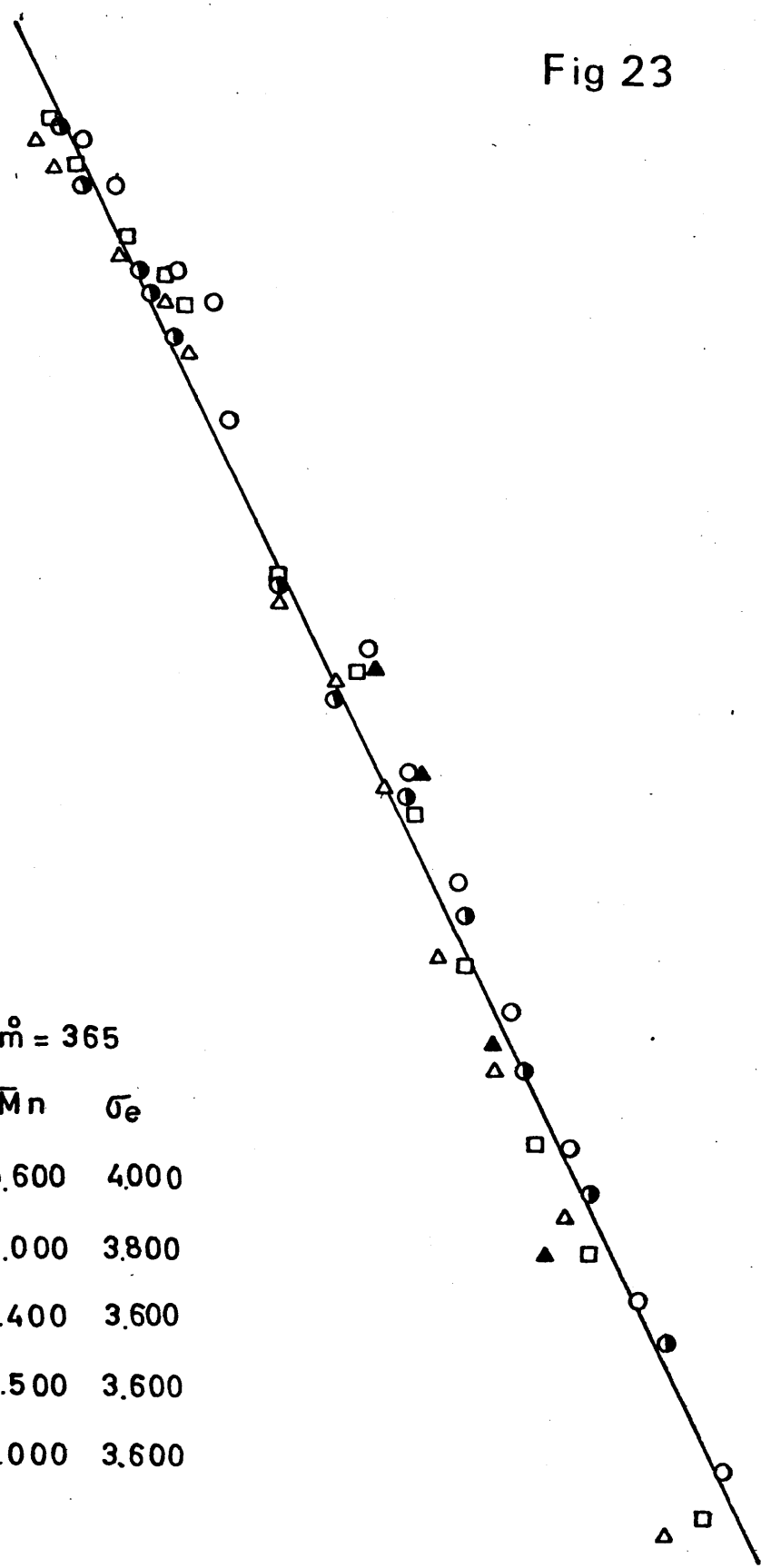
$(\frac{\Delta F^*}{R T_c}) 10^{-1}$

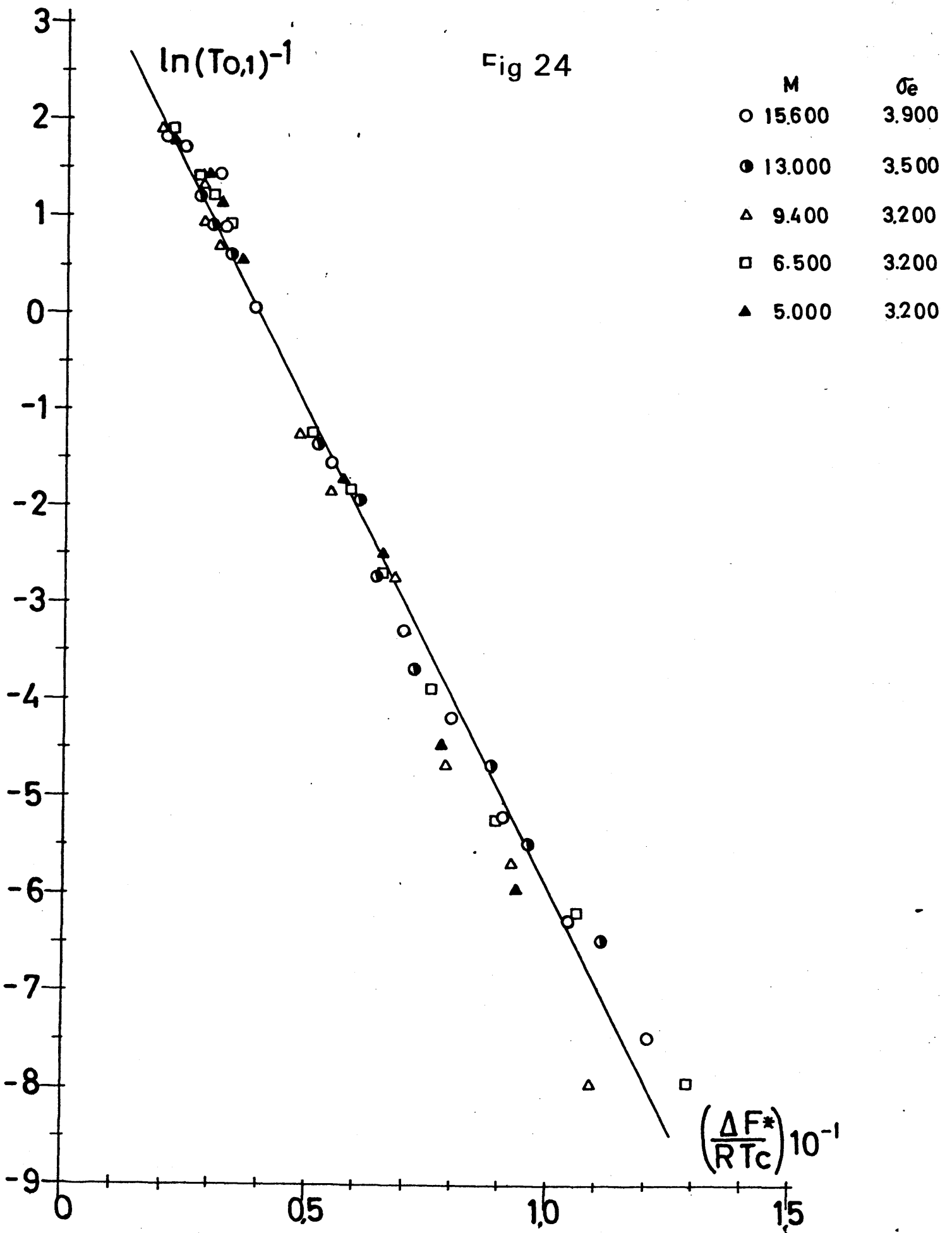
0.3

0.5

1.0

1.5





BIBLIOGRAFIA

- 1.- FLORY, P.J., J. Chem. Phys. 17, 223 (1949)
- 2.- MANDELKERN, L., "Crystallization of Polymers", Mc-Graw Hill  
New York, 1964.
- 3.- ERGÖZ, E., FATOU, J.G. y MANDELKERN, L. Macromolecules 5, 147  
(1972)
- 4.- MANDELKERN, L., QUINN, Jr. F.A. y FLORY, P.J., J. Appl. Phys.  
25, 830 (1954)
- 5.- AVRAMI, M., J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939)  
8, 212 (1940)  
9, 177 (1941)
- 6.- EVANS, R.V., Trans. Faraday. Soc. 41, 365 (1945)
- 7.- MANDELKERN, L., J. Appl. Phys. 26, 443 (1955)
- 8.- GEIL, P.H., "Polymer Single Crystals", Interscience, Pub. John Wiley  
& Sons, New York, 1963
- 9.- GOLER, V., SACHS, F y SACHS, G., Z. Phys. 77, 281 (1932)
- 10.- BEKKEDAHL, N., J. Res. Nat. Bur. Std. 13 411 (1934)
- 11.- WOOD, L.A. y BEKKEDAHL, N., J. Appl. Phys. 17, 362 (1946)
- 12.- MARTIN, G.M. y MANDELKERN, L. J. Appl. Phys. 34, 2312 (1963)
- 13.- FLORY, P.J., MANDELKERN, L. y HALL, H.K., J. Amer. Chem. Soc. 73,  
2352 (1951)
- 14.- BAKER, C.H. y MANDELKERN, L., Polymer 7, 7 (1966)
- 15.- MANDELKERN, L. y FLORY, P.J. J. Amer. Chem. Soc. 73, 3206 (1951)
- 16.- BEKKEDAHL, N., J. Of Research NBS 42 (1949)
- 17.- PRICE, F.P., J. Am. Chem. Soc. 74, 311 (1952)

- 18.- PARRINI, P. y CORRIERI, T., Makromol. Chem. 62, 83 (1963)
- 19.- VIDOTTO, G., LEVY, D. y KOVACS, A.J. Kolloid Z.Z. Polym. 230  
19 (1969)
- 20.- KOBAYASHI, S., TADOKORO, H. y CHATANI, Y. Makromol. Chem. 112  
225 (1968)
- 21.- BEKKEDAH, N., J. Res. Nat. Bur. Std. 42, 17 (1949)
- 22.- FATOU, J.S. y BARRALES, J.M., J. Polym. Sci. (A-2) 7, 1755 (1969)
- 23.- KAMIDE, K. y FUJI, K. Kobunshi Kagaku 25, 155 (1968)
- 24.- PELLA, E. y MEBULONI, M., J. of Therm. Anal. 3, 229 (1971)
- 25.- KEE, B. "Never Methodes of Polymer Characterization",  
Interscience, New York, 1964
- 26.- WATSON, I. S., O'NEILL, M. J., JUSTIN, J. y BRENNER, N.  
Analytical Chem. 36, 1233 (1964)
- 27.- KNOX, J.R. Inst. News (Perkin Elmer) 17, 7 (1967)
- 28.- KNOX, J.R. "Analytical Calorimetry", Porter, R.S. y Jhonson, J.F.,  
Plenum Press 45 (1968)
- 29.- WENDLANT, W.W. "Thermal Methods of Analysis", Interscience,  
New York 1964
- 30.- FATOU, J.S. y MANDELKERN, L. (Resultados sin publicar)
- 31.- FATOU, J.S., European Polym. J. 7, 1057, (1970)
- 32.- MANDELKERN, L., ALLOU, L. y GOPALAN, M., J. Phys. Chem. 72, 309  
(1968)
- 33.- TURNBULL, D. y FISCHER, J.C., J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)
- 34.- FLORY, P.J. y Mc INTYRE, A.D., J. Polym. Sci. 18, 592 (1955)
- 35.- FLORY, P.J. "Principles of Polymers Chemistry", Cornell  
University Press, New York. 1953.

- 36.- FLCRY, P.J. y VRIJ, A., J. Am. Chem. Soc., 85, 3548 (1963)
- 37.- QUINN, F.A. Jr. y MANDELKERN, L., J. Am. Chem. Soc. 80, 3178 (1958)
- 38.- MANDELKERN, L., FATOU, J.S. y HOWARD, C., J. Phys. Chem. 69, 3385 (1964)
- 39.- FATOU, J.S. y MANDELKERN, L., J. Phys. Chem. 69, 417 (1965)
- 40.- TUNG, L.H. y BUKSER, S., J. Phys. Chem. 62, 1530 (1958)
- 41.- CHANG, R. y FLORY, P.J., J. Amer. Chem. Soc. 83, 2857 (1961)
- 42.- BANKS, W., GORDON, M., ROE, R.J. y SHARPLES, A. Polymer 4, 61 (1963)
- 43.- OKADA, T. y MANDELKERN, L., J. Polym. Sci. (A-2), 5, 239 (1967)
- 44.- STEHLING, F.C. y MANDELKERN, L., Macromolecules 3, 242, (1970)
- 45.- MANDELKERN, L., Polym. Eng. Sci., 7, (1967)
- 46.- MASILL, J.H., J. Polym. Sci. B, 6, 853 (1968)
- 47.- MANDELKERN, L., JAIN, N.L. y KIM, H., J. Polym. Sci. (A-2), 6, 165 (1968)
- 48.- DEVCY, C., MANDELKERN, L. y BOURLAND, L. J. Polym. Sci. (A-2), 8, 869 (1970).
- 49.- DEVCY, C., y MANDELKERN, L., J. Polym. Sci. (A-2), 7, 1883 (1969)
- 50.- BARRALES, J.M. y FATOU, J.M.G., Polymer, 13, 407 (1972)
- 51.- MANDELKERN, L., FATOU, J.M.G. y HOWARD, C., J. Phys. Chem. 69, 965 (1965).

CAPITULO III

TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS

### III.- TRANSICIONES TERMICAS EN POLIMEROS

#### III - 1 El Proceso de fusión de polímeros

En el proceso de transformación que sufre un polímero puro desde el estado cristalino o parcialmente cristalino hasta el estado líquido - se producen cambios que afectan tanto a las propiedades físicas y mecánicas como a su estructura morfológica y variables termodinámicas (1). Estos cambios se manifiestan físicamente mediante discontinuidades muy acusadas en los coeficientes de expansión, calores específicos, módulos dinámicos, etc., lo que ha permitido su detección mediante el uso de técnicas experimentales relacionadas con tales magnitudes.

Existen ciertas equivalencias entre estos procesos de fusión y los de cristales de sustancias monoméricas, que como es bien conocido, - se rigen por las leyes de la termodinámica y se describen como transiciones de primer orden. Evidentemente la organización molecular en el estado cristalino de polímeros ha de ser mucho más compleja debido, por un lado, a su carácter policristalino y por otro al gran tamaño molecular.

La ordenación que representa la cristalización exige termodinámicamente que la energía libre de la fase cristalina sea menor que la de la fase líquida. Para un cristal perfecto, el cambio de energía libre en la cristalización, vendrá dada por:

$$\Delta F = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{III-1})$$

en la que  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  son la entalpia y la entropía de fusión respectivamente, expresión que a  $T = T_m$  se reduce a

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (\text{III-2})$$

dado que  $\Delta F = 0$

En el caso de polímeros hay desviaciones de las condiciones ideales que se manifiestan en una ampliación en el intervalo de fusión y en una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada - para un cristal perfecto, como consecuencia de la energía libre debida a las superficies de separación de las fases y los extremos de cadena.

Para que las regiones ordenadas en un polímero cristalino puedan tratarse como una fase deben satisfacerse los criterios termodinámicos usuales, es decir, el potencial químico debe ser uniforme y dependiente exclusivamente de la temperatura y de la presión, condición que no se dará plenamente en sistemas cristalinos pobremente desarrollados, en los que el potencial químico dependerá del grado de cristalinidad y del tamaño de los cristalitas. Por tanto, para analizar la temperatura de fusión en equilibrio de sistemas poliméricos, es de fundamental importancia llevar la cristalización y la subsiguiente fusión en condiciones que conduzcan a la formación de regiones ordenadas lo más perfectas posible. Para asegurarse que las condiciones próximas al equilibrio son alcanzadas, ha de realizarse la transformación lentamente, a temperaturas tan próximas a la de fusión como sea posible, puesto que, en caso contrario, las propiedades de la fase cristalina dependen del modo según el cual se desarrolló la cristalinidad.

Se ha observado en muchos sistemas que, cuando en el proceso de fusión se emplean grandes velocidades de calentamiento, las temperaturas de fusión no son constantes y dependen de la temperatura de cristalización y de la velocidad de calentamiento empleadas (2-5), alcanzándose valores tanto mayores cuanto más altas son las temperaturas de cristalización.

Sin embargo, cuando se emplean condiciones próximas al equilibrio y velocidades muy lentas de calentamiento, particularmente en la región próxima a la fusión, las temperaturas de fusión son independientes

de las condiciones de cristalización y de la historia térmica del polímero. Adoptando estos procedimientos, se obtiene un proceso de fusión bastante agudo, pues gran parte de la misma transcurre en un intervalo estrecho y la temperatura a la cual desaparecen las últimas trazas de cristalinidad está bien definida, produciéndose un cambio brusco en la magnitud a medir lo que indica que el proceso de fusión ha terminado.

Las primeras aproximaciones al problema de la interpretación molecular de la fusión de polímeros, fueron realizadas por Frith, Tuckett (6) y Richards (7). Estos autores no tuvieron en cuenta en su tratamiento teórico, que los extremos de los cristalitas están unidos a segmentos amorfos, ni que los extremos de cadena podían ser tratados como irregularidades estructurales y ser excluidas del retículo cristalino. Estas consideraciones fueron introducidas posteriormente por Flory (8, 9) y han sido de una utilidad enorme en la comprensión de la cristalización y fusión de polímeros.

Cuando se establecen condiciones próximas al equilibrio termodinámico la fusión de polímeros de alto peso molecular es relativamente aguda y puede ser tratada como una transición de primer orden, considerando como condiciones óptimas aquellas, en que la concentración de cade-nas unidas a regiones amorfas sea muy limitada, la fracción de material cristalino, elevada, y el tamaño de cristal próximo a la longitud de la molécula extendida. Experimentalmente, estas condiciones son muy difíciles de obtener, por lo que la longitud del cristal es finita reduciéndose la estabilidad del sistema y existiendo una depresión en la temperatura de fusión.

El cambio de energía libre que acompaña a la fusión puede representarse por (8).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_f}{xN} = & (1 - \lambda) (\Delta H_u - T \Delta S_u) + RT \left\{ \left[ \left( \frac{V_u}{V_1} \right) \left( \frac{1 - V_2}{V_2} \right) + \frac{1}{x} \right] \right. \\ & \times \left[ \frac{1 - \lambda}{\zeta} \right] \cdot \left[ \ln(V_2 D) + \ln \left( \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \right] + \\ & \left. + \mu (1 - V_2)^2 \left( \frac{1 - \lambda}{1 - V_2 - V_2 \lambda} \right) \right\} \end{aligned} \quad \text{(III-3)}$$

en donde los símbolos presentes son:

- N, número de moléculas de polímero.
- x, número de unidades estructurales por molécula.
- $\lambda$ , fracción de polímero en estado amorfo.
- $V_u$ , volumen molar de la unidad polimérica que se repite
- $V_1$ , volumen molar del diluyente.
- $V_2$ , volumen molar de polímero
- $\zeta$ , número de unidades repetidas en la dirección de la cadena.
- $\mu$ , parámetro debido al calor de mezcla.

El valor máximo de  $\Delta F_f$  corresponde a la condición de equilibrio  $\lambda = \lambda_e$  y  $\zeta = \zeta_e$ , siendo

$$- \ln(V_2 D) = \frac{\zeta_e}{x - \zeta_e + 1} + \ln \left( \frac{x - \zeta_e + 1}{x} \right) \quad \text{(III-4)}$$

con lo que la temperatura de fusión viene dada en muestras homogéneas a una concentración  $V_2$ , por la relación.

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left\{ \frac{(V_u/V_1)(1 - V_2) + V_2/x}{1 - V_2(1 - \lambda)} + \frac{1}{x - \zeta + 1} + \mu \left[ \frac{1 - V_2}{1 - V_2(1 - \lambda)} \right]^2 \right\} \quad (\text{III-5})$$

Para el caso de polímeros puros en ausencia de diluyentes  $V_2 = 1$ , la ecuación (III-5) queda reducida a la expresión

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^0} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left[ \frac{1}{x \lambda_c} + \frac{1}{x - \zeta_c + 1} \right] \quad (\text{III-6})$$

Para  $T = T_m$  y  $\lambda = 1$  se obtiene la conocida relación de Flory

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left\{ \left( \frac{V_u}{V_1} \right) (1 - V_2) + \frac{1}{x} \left[ V_2 + \frac{x}{x - \zeta_c + 1} \right] - \mu (1 - V_2)^2 \right\} \quad (\text{III-7})$$

que en ausencia de diluyentes ( $V_2 = 1$ ) se reduce a

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left( \frac{1 + b}{x} \right) \quad (\text{III-8})$$

siendo

$$b = \left[ 1 - \frac{(\zeta_e - 1)}{x} \right]^{-1} \quad (\text{III-9})$$

Esta ecuación expresa el efecto de la longitud de cadena sobre la temperatura de fusión de polímeros homogéneos e indica que los valores límites de la temperatura de fusión para los cuales esta se hace independiente del peso molecular se alcanzan a grados de polimerización al rededor de 100.

Las predicciones teóricas involucradas en estas ecuaciones que expresan la depresión de la temperatura de fusión en función del tamaño finito del cristal o de la concentración de diluyente serán analizadas posteriormente en relación con los resultados experimentales obtenidos.

### III - 2 PARAMETROS TERMODINAMICOS DE LA FUSION

Los dos parámetros termodinámicos de la fusión más importantes son la temperatura de fusión en equilibrio del cristal perfecto de tamaño infinito,  $T_m^0$  y el calor o entalpia de fusión.

El primero ha eludido toda determinación experimental directa. Esta dificultad reside en su propia definición y en el hecho experimental de que las dimensiones de los cristalitos poliméricos son mucho menores que la longitud de la cadena polimérica aún en las condiciones de cristalización más próximas al equilibrio que pueden obtenerse experimentalmente. Como consecuencia del tamaño finito del cristal y de la naturaleza semicristalina de estos sistemas, la temperatura de fusión depende de la temperatura de cristalización y aún en los sistemas cristalizados a los más pequeños subenfriamientos posibles, existe una depresión de  $T_m$  con respecto a la que le correspondería al cristal perfecto.

Por otro lado la predicción teórica de  $T_m^0$  sólo ha sido posible en el caso del polietileno y fué recientemente desarrollada por Flory y Vrij (10).

La forma experimental de determinación ha sido la extrapolación de las temperaturas de fusión en función de la temperatura de cristalización a la línea que representa la relación  $T_m = T_c$  (11) (12). Los valores de  $T_m^0$  así obtenidos para una gran variedad de polímeros son sustancialmente más altos (10 a 20° C) que las temperaturas de fusión observadas. Posteriormente, Gopalan y Mandelkern (13) han demostrado que cuando la cristalización alcanza valores relativamente altos, los valores de  $T_m^0$  son erróneamente bajos y que la determinación de  $T_m^0$  debe hacerse a partir de los valores de  $T_m$  que se obtienen después de cristalización isotérmica a bajos niveles de cristalización.

La relación entre  $T_m$  y  $T_c$  viene dada por:

$$T_m = \frac{a}{2n} T_c + T_m^0 \left( 1 - \frac{a}{2n} \right) \quad (\text{III-10})$$

en donde  $a = \frac{\sigma_{ec}}{\sigma_{en}}$  y  $n = \frac{\xi}{\xi^*}$

$\sigma_{ec}$  es el exceso de energía interfacial por unidad de cadena emergiendo de la cara 001 del cristal.

$\sigma_{en}$  es la energía libre interfacial por cadena asociada al proceso de nucleación.

$\xi$  es el número de unidades repetidas en la dirección de la cadena -- cristalina.

$\xi^*$  es la dimensión crítica del núcleo.

La ecuación (III-10) puede simplificarse para el caso particular en que el peso molecular es relativamente grande y cuando  $\xi = \xi^*$  y  $\sigma_{ec} = \sigma_{en}$  que sólo se cumplirá para niveles muy bajos de cristalización en los que no existan las complicaciones inherentes al crecimiento de los cristallitos. Para este caso particular, la ecuación (III-10) queda reducida a:

$$T_m = \frac{1}{2} (T_m^0 + T_c)$$

que justifica la extrapolación que comentamos inicialmente.

Por otro lado, el calor de fusión de un polímero semicristalino puede determinarse a partir de datos calorimétricos o a partir del efecto de los diluyentes sobre la temperatura de fusión.

El primer método requiere la determinación del calor de fusión experimental de una muestra de cristalinidad conocida por otro método - absoluto (rayos X, volúmenes específicos), determinándose  $\Delta H_u$  (100) por la relación

$$\Delta H_u \text{ (100\% cristalino)} = \frac{\Delta H_u \text{ (exp)}}{1 - \lambda} \quad \text{(III-11)}$$

en la que  $1 - \lambda$  corresponde a la cristalinidad de la muestra. Otra modificación es representar la función  $\Delta H_u \text{ exp vs. } 1 - \lambda$  (o  $\bar{v}$ ) para diferentes muestras y extrapolar el valor de  $\Delta H_u$  al valor  $1 - \lambda = 1$  (o  $\bar{v} = \text{volumen específico de la celdilla unidad}$ ).

El segundo método requiere el análisis de la depresión de la temperatura de fusión en sistemas polímero-diluyente. Como indicamos anteriormente, la ecuación (III-7), describe esta depresión y puede formularse de acuerdo con la relación:

$$1/T_m - 1/T_m^0 = (R/\Delta H_u) (V_u/V_1) \left[ v_1 - x_1 v_1^2 \right] \quad \text{(III-12)}$$

que expresa la dependencia de la temperatura de fusión  $T_m$  de una mezcla polímero-diluyente con el tipo y concentración de diluyente. En esta ecuación  $\Delta H_u$  es el calor de fusión por mol de unidad química que se repite,  $V_u$  y  $V_1$  son los volúmenes molares de la unidad que se repite y diluyente, respectivamente,  $v_1$  es la fracción en volumen de diluyente y  $x_1$  es un parámetro de interacción termodinámica (14). La ecuación (III-12) es muy similar a la expresión usual obtenida para la fusión de un sistema binario, donde solo uno de los componentes es cristalino, habiéndose comprobado su validez ampliamente en muchas mezclas de polímeros

-diluyentes (14-16) y ofrece la posibilidad de determinar  $\Delta H_u$  para la -  
unidad repetida de un polímero dado.

La adición de diluyente provoca una depresión de la temperatura de fusión fácilmente apreciable, pero en cualquier caso, la depresión -  
depende marcadamente del tipo y concentración del diluyente añadido. --  
Cuando se trata de un disolvente pobre, que se caracteriza por un alto  
valor de  $\chi_1$ , o por poseer un anormalmente elevado volumen molar, se en-  
cuentra que para una concentración de polímero crítica, el fundido con-  
siste en dos fases de líquidos inmiscibles, en vez de ser una fase homog-  
génea, por lo que la ecuación (III-12) no es adecuada en tales condicio-  
nes.

Si se establece que

$$\chi_1 = BV_1/RT \quad \text{(III-13)}$$

en donde B representa la densidad de energía de interacción para el par  
soluta-disolvente la ecuación (III-12) puede escribirse en la forma:

$$(1/T_m - 1/T_m^0) / v_1 = (R/\Delta H_u) (V_u/V_1) \left[ 1 - (BV_1/R) v_1/T_m \right] \quad \text{(III-14)}$$

La representación de  $(1/T_m - 1/T_m^0) / v_1$  frente a  $v_1/T_m$ , conduce  
a una línea recta cuya ordenada en el origen es  $R/\Delta H_u (V_u/V_1)$ , de donde  
puede deducirse el valor de  $\Delta H_u$ . Del valor de la pendiente

$$m = 1/\Delta H_u (V_u B)$$

se puede determinar también el valor del parámetro B.

Haciendo la suposición de que  $\chi_1$  es inversamente proporcional a  
la temperatura absoluta, la contribución entrópica del parámetro de in-  
teracción termodinámica puede considerarse despreciable. La exclusión -  
de este término podría conducir a un error en la determinación de  $\Delta H_u$  -  
mediante este método, porque el intervalo de temperaturas utilizado en  
los datos experimentales es pequeño. Sin embargo los valores de B calcu-  
lados para diversos sistemas (15) han demostrado que el valor es sola-  
mente de varias calorías por cm.

### III - 3 TRANSICIONES DE SEGUNDO ORDEN

Como es sabido, todos los polímeros amorfos presentan una temperatura de transición de segundo orden principal o transición vítrea, en la que se observan discontinuidades en el coeficiente de expansión, calor específico, conductividad térmica, propiedades dieléctricas, etc. y que corresponde al cambio de un sólido vítreo rígido a un sistema blando, flexible y elástico. Esta temperatura de transición vítrea corresponde con la posibilidad de rotación de segmentos de la cadena polimérica, habiéndose considerado como una transición que ocurre cuando se alcanza un cierto volumen libre (17). Frente a las primeras consideraciones acerca de la citada transición, considerada como un estado isoviscoso (18), el estado de isovolumen libre es actualmente más aceptado (19-21).

Los polímeros cristalinos además de la temperatura de transición de primer orden, que corresponde a la fusión de las entidades cristalinas, pueden presentar (junto a otras) una transición de segundo orden principal, como consecuencia de las regiones amorfas coexistentes en los citados sistemas semicristalinos. Habiéndose establecido relaciones empíricas entre la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la transición vítrea ( $T_g$ ) en función de la estructura del polímero (22-25). Para polímeros simétricos dicha relación corresponde a  $T_m = 2 T_g$ . en tanto que para polímeros asimétricos o fuertemente impedidos en la rotación, como consecuencia de sustituyentes o grupos polares  $T_m = 1,4 T_g$ .

Como consideración general, la cristalinidad provoca un efecto restrictivo del movimiento de segmentos de cadena lo que origina un aumento considerable de la temperatura de transición vítrea, función a su vez del grado de cristalinidad impuesto al sistema. Esto dificulta la determinación de la citada transición de segundo orden en el caso de polímeros en los que experimentalmente no es posible obtenerlos en estado --

amorfo y exige la determinación de la transición vítrea a diversos grados de cristalinidad, extrapolando los diversos valores obtenidos a cristalinidad cero.

Además de estas transiciones, pueden considerarse otras, de tipo isofásico o interfásico, que corresponden a movimientos localizados de segmentos de la cadena, de grupos laterales o transiciones cristal - cristal, dentro de un polímero semicristalino. La utilización de técnicas -- muy refinadas como la espectroscopía mecánica o la resonancia magnética nuclear, están permitiendo un conocimiento mucho más profundo de la naturaleza de dichas transiciones, analizando las regiones de dispersión o las dispersiones viscoelásticas en que estas aparecen y que comentaremos más ampliamente en el Capítulo IV.

### III-4 TRANSICIONES EN EL POLI(OXIDO DE DECAMETILENO)

No existe ningún estudio generalizado de las transiciones térmicas en el poli(óxido de decametileno); ni sobre la influencia sobre dichas transiciones de la historia térmica del sistema ni del peso molecular. Es evidente que para el estudio del estado sólido de este polímero y particularmente para el análisis de la cristalización, es necesaria la determinación de tales parámetros de una forma inequívoca.

Refiriéndonos en primer lugar a la temperatura de fusión, es necesario el establecimiento de la temperatura de fusión en equilibrio -- ( $T_m^0$ ) y de la relación entre el peso molecular y la temperatura de fusión. Para este análisis es necesario, como se comentaba en el apartado (III-2), utilizar métodos de extrapolación sobre muestras cristalizadas en condiciones lo más próximas al equilibrio como sea posible experimentalmente, y con grados de cristalinidad suficientemente bajos, para evitar cualquier complicación inherente al crecimiento.

Por otro lado, la determinación del calor de fusión para una muestra totalmente cristalina  $\Delta H_u (100)$  exige utilizar los dos métodos indirectos ya citados, con sistemas polímero-diluyentes en lo que este último sea preferiblemente un disolvente relativamente pobre y para lo cual hemos utilizado tetralina y decalina.

Finalmente el estudio de las otras transiciones isofásicas de este sistema, no realizado hasta la fecha, se ha abordado mediante dilatometría descrita en este capítulo y se ha complementado por medidas dinámicas que serán descritas en el capítulo siguiente.

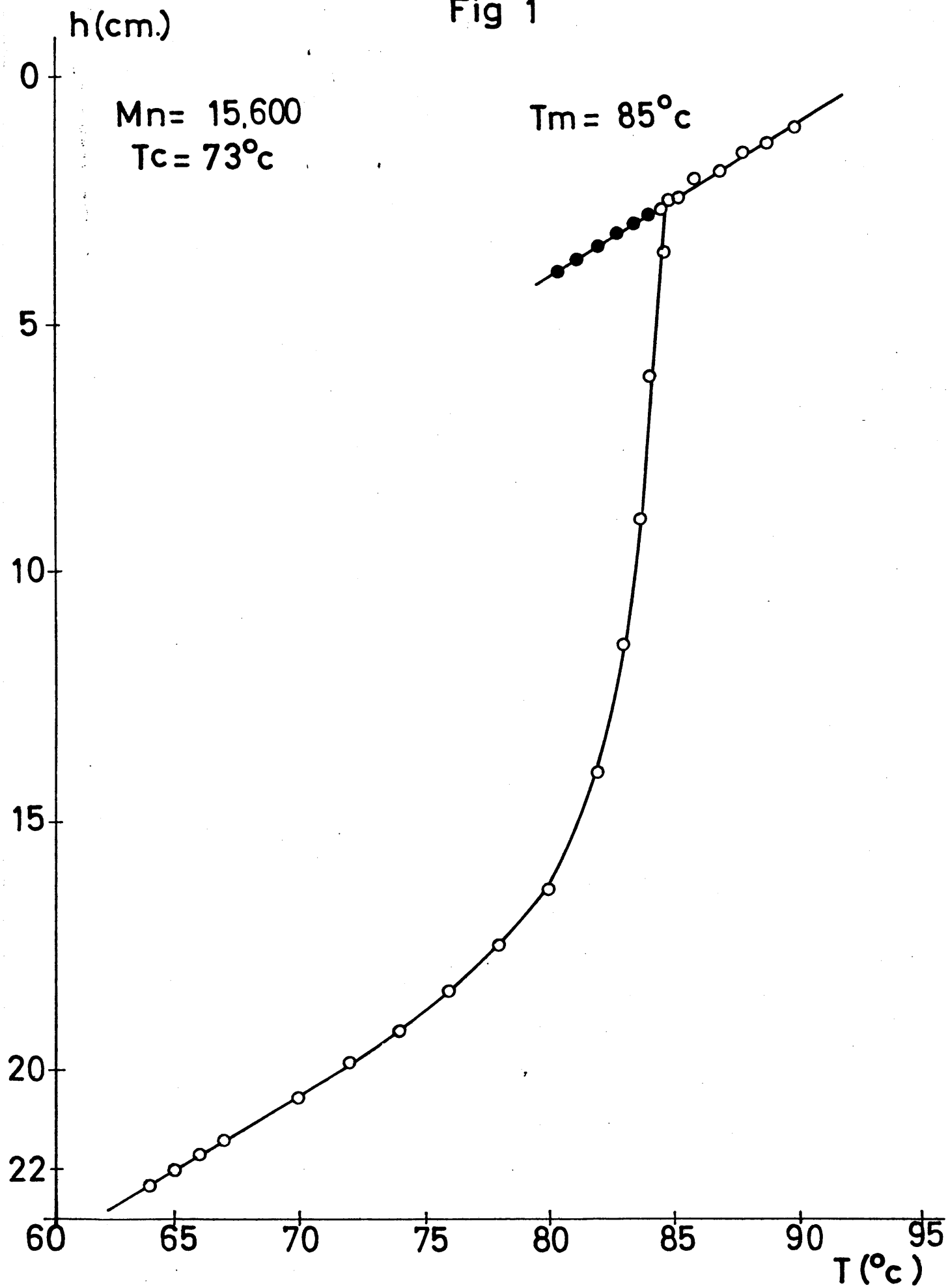
### III - 5 PARTE EXPERIMENTAL

#### III-5-1 Fusión por dilatometría

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas en la determinación de la temperatura de fusión de polímeros es la dilatometría, por la facilidad que representa analizar el cambio del volumen específico de las muestras con la temperatura. Por ello las curvas de fusión de las fracciones fueron obtenidas dilatométricamente. Las muestras fueron fundidas después de cristalizadas a 73° C hasta un noventa por ciento de transformación y la elevación de la temperatura desde la de cristalización isotérmica hasta la de fusión, se realizó con un programa de calentamiento semejante para todas ellas y de forma que se pudieran alcanzar las condiciones de equilibrio; para ello el programa utilizado era de 1° C cada 24 horas y en los últimos grados, próximos a la fusión, aún menor. La temperatura a la cual desaparecían las últimas trazas cristalinas se apreciaba claramente por un cambio brusco en la curva, alcanzado la cual se seguía elevando la temperatura durante un cierto intervalo para comprobar la relación lineal del volumen específico del polímero líquido con la temperatura. En todos los casos y tal como puede verse, a modo de ejemplo en la Fig ( 1 ), el volumen específico del polímero aumentaba tras cada elevación de la temperatura, pero debía tenerse la precaución de no mantener la temperatura estacionaria durante mucho tiempo, pues a temperaturas bastante alejadas de la de fusión en las condiciones citadas, ocurren recristalizaciones que perturbarían la exactitud del resultado final.

Tomando la fracción de peso molecular más elevado se realizaron las fusiones, tras cristalización isotérmica hasta cristalinidad alta a noventa por ciento de transformación, en un intervalo de temperaturas de cristalización comprendidas entre 73 y 80° C. Con la misma muestra -

- 132 -  
Fig 1



se realizaron las fusiones, en condiciones equivalentes pero utilizando cristalinidades de sólo el diez por ciento. En este caso el intervalo de temperaturas utilizado fué más alto, entre 76 y 82° C, pues a temperaturas de cristalización inferiores por muy rápidamente que quiera elevarse la temperatura siempre se producían recristalizaciones indeseables que alterarían los resultados experimentales. Al mismo tiempo el intervalo fué más limitado debido a los larguísimos tiempos de inducción necesarios para producir la cristalización isotérmica a temperaturas tan próximas a la de fusión.

### III-5-2 Fusión por calorimetría diferencial

Tal como ha sido descrita en el Capítulo II-2-4 la Calorimetría Diferencial es una de las técnicas más valiosas para el análisis térmico de polímeros (26, 27), tanto por la posibilidad de determinar las temperaturas de fusión como la energía necesaria para dicho proceso en relación con el peso molecular y las condiciones de cristalización.

Por otra parte, es muy frecuente que los sistemas poliméricos presenten en la fusión picos múltiples como consecuencia de heterogeneidades del peso molecular o de microestructuras, lo que hace necesario comparar las curvas de transición obtenidas por técnicas dilatométricas y calcular la entalpia de fusión correspondiente al cristal perfecto.

Las condiciones en las que se registraron las gráficas de las fusiones fueron:

Pendiente: 485

Recorrido: 16

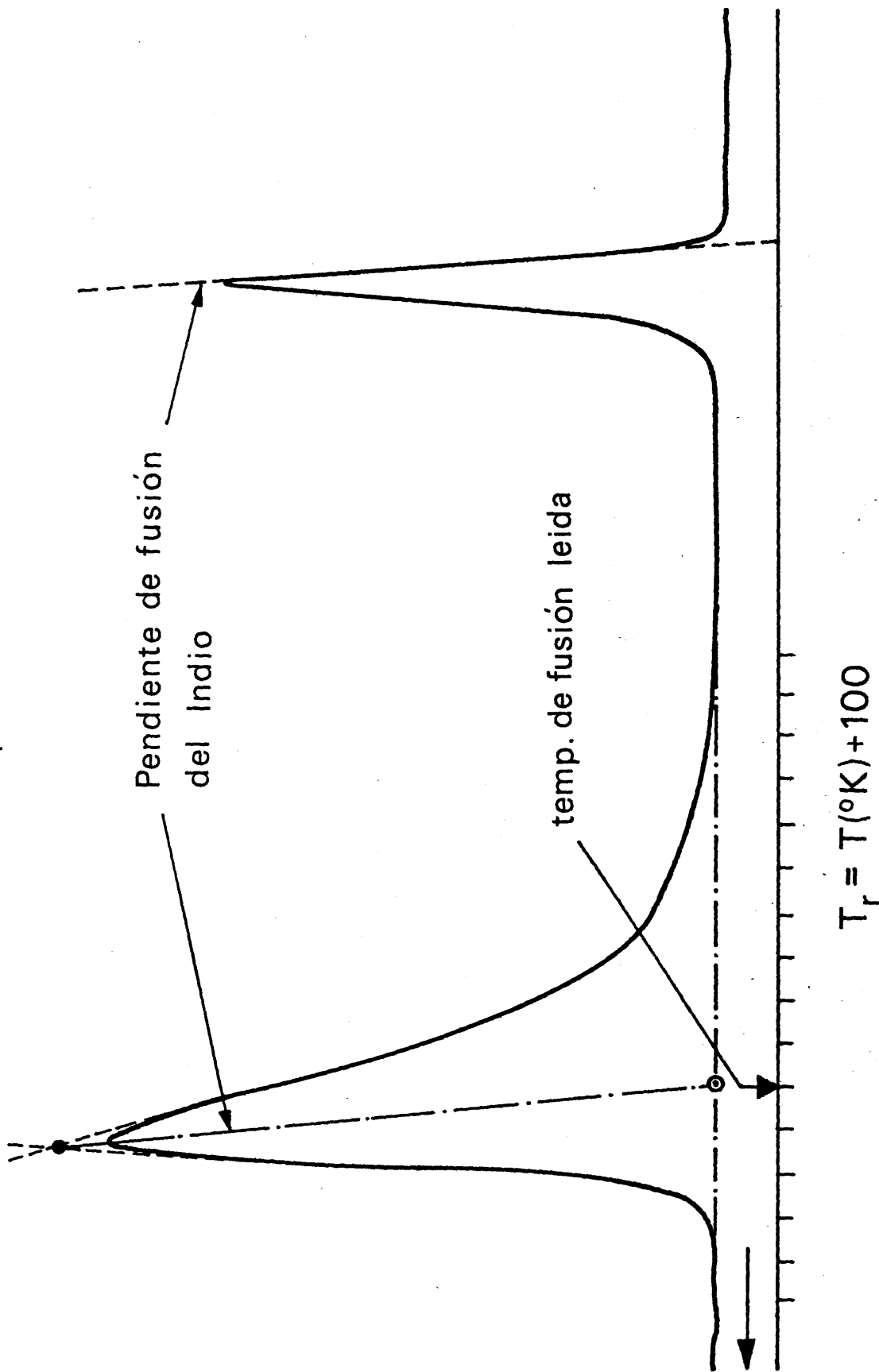
Intensidad: 10 mV

Velocidad de Registro: 60 mm/min.

Con una velocidad de calentamiento de 8° C/min, resultan termogramas como el presentado en la Fig ( 2 ) a modo de ejemplo, en el que -

Pendiente 485  
Velocidad 8°C/min  
Rango 16  
R<sub>r</sub> 10 mV

Fig 2



se pone de manifiesto el criterio utilizado para asignar la temperatura de fusión.

### III-5-3 Determinación de la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ )

Como ha quedado indicado anteriormente la determinación experimental de esta temperatura no es posible directamente y se ha recurrido a los métodos de extrapolación ( 13 ) ( 28 ).

Para la determinación de la  $T_m^0$  del poli(óxido de decametileno) se utilizó la fracción de mayor peso molecular que fué cristalizada a partir del fundido a temperaturas entre 76 y 82° C y bajos niveles de cristalinidad (10 por ciento), realizando la posterior fusión mediante técnicas dilatométricas según se indicó en el apartado (5-1). La Fig 3 muestra una curva de fusión después de cristalización isotérmica. Los resultados se representaron mediante la relación lineal entre  $T_m$  y  $T_c$  con una pendiente igual a 0,5 y por extrapolación con la relación  $T_m = T_c$  pudo deducirse el valor de  $T_m^0$  tal como puede verse en la Fig 4

### III-5-4 Determinación de la entalpia de fusión

Para la determinación de la entalpia de fusión de la muestra totalmente cristalina ( $\Delta H_u$ ) se han utilizado dos métodos:

a) El primero de ellos corresponde a la determinación de  $\Delta H_u$  mediante las entalpias aparentes de diversas fracciones, método que ha conducido a buenos resultados en otros sistemas (28).

Se hizo uso de una serie de fracciones de pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 15.600 con las que se prepararon muestras de tamaño adecuado para ser introducidas en cápsulas. Cada una de las cápsulas se introducía en un tubo de vidrio en el que se hacía vacío y posteriormente cada uno de los tubos se introducía en un baño termostático de fusión a 160° C durante 15 minutos; transcurridos los mismos, se transpasaban los tubos de vidrio a otro baño en el que se producía

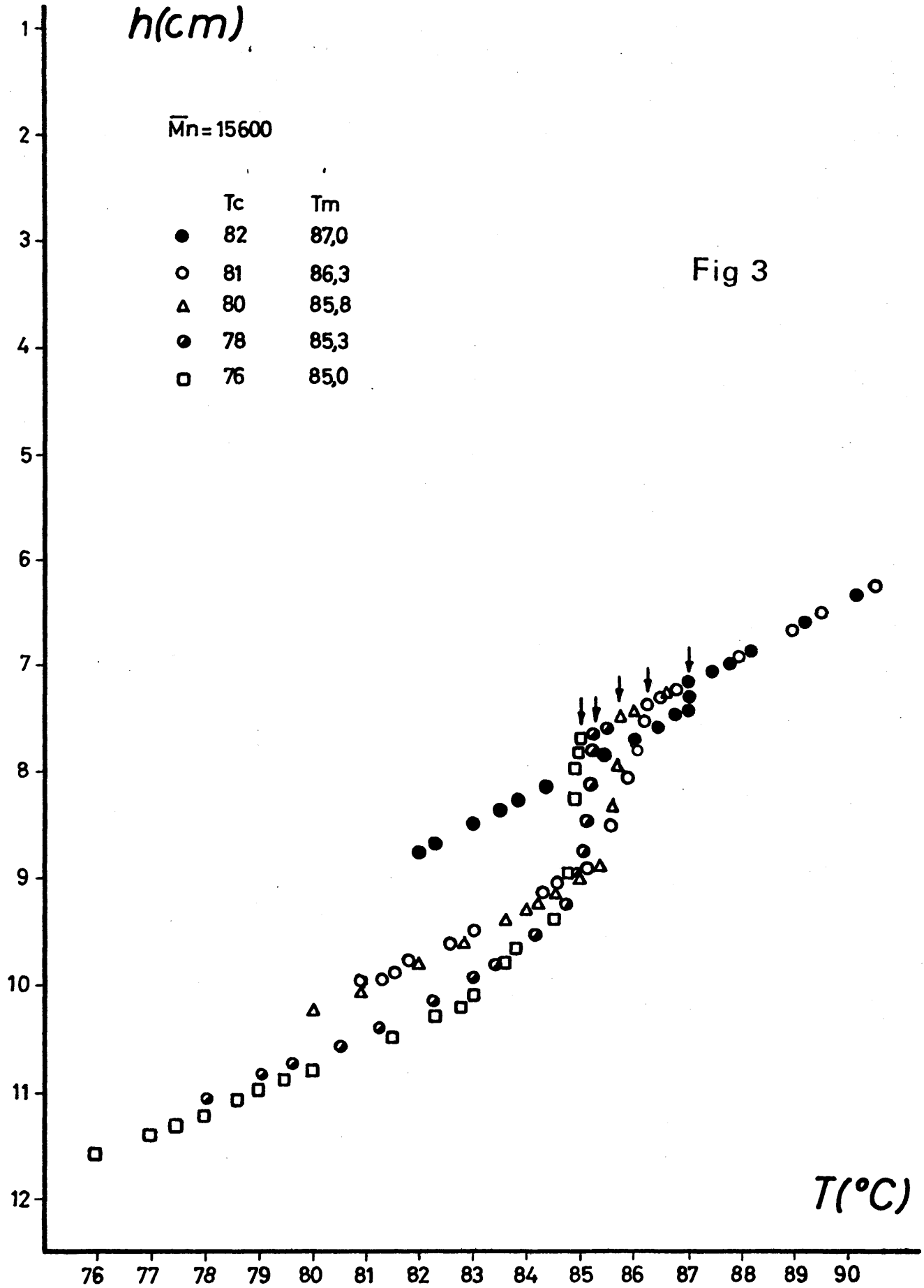
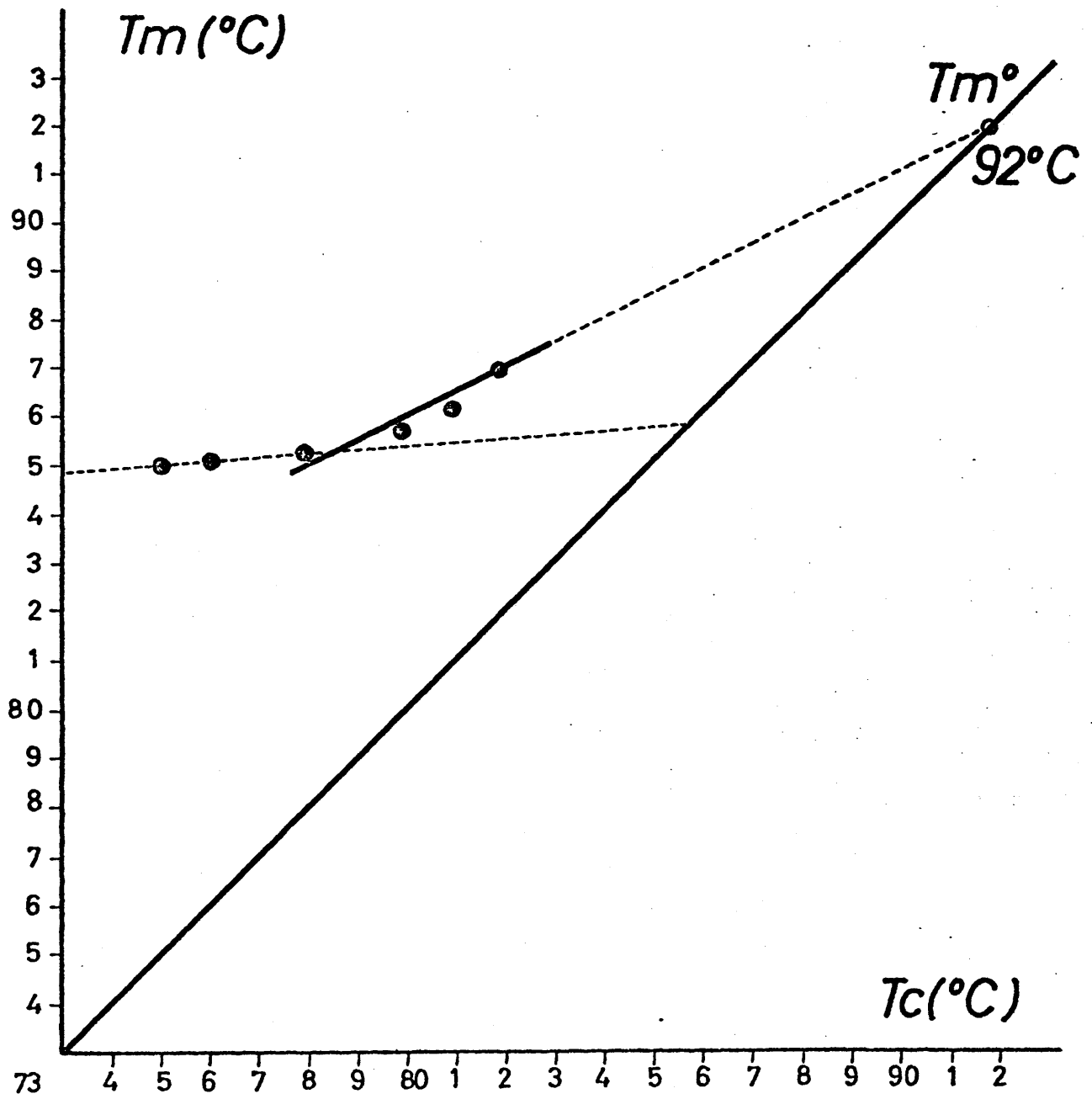


Fig 4



la cristalización isotérmica de las muestras a 73° C, durante el tiempo necesario para alcanzar el 90 por ciento de la transformación. Dicho tiempo se conocía para cada fracción por las isotermas de cristalización. Posteriormente se enfriaban a temperatura ambiente, se extraían y se determinaba sus densidades por picnometría.

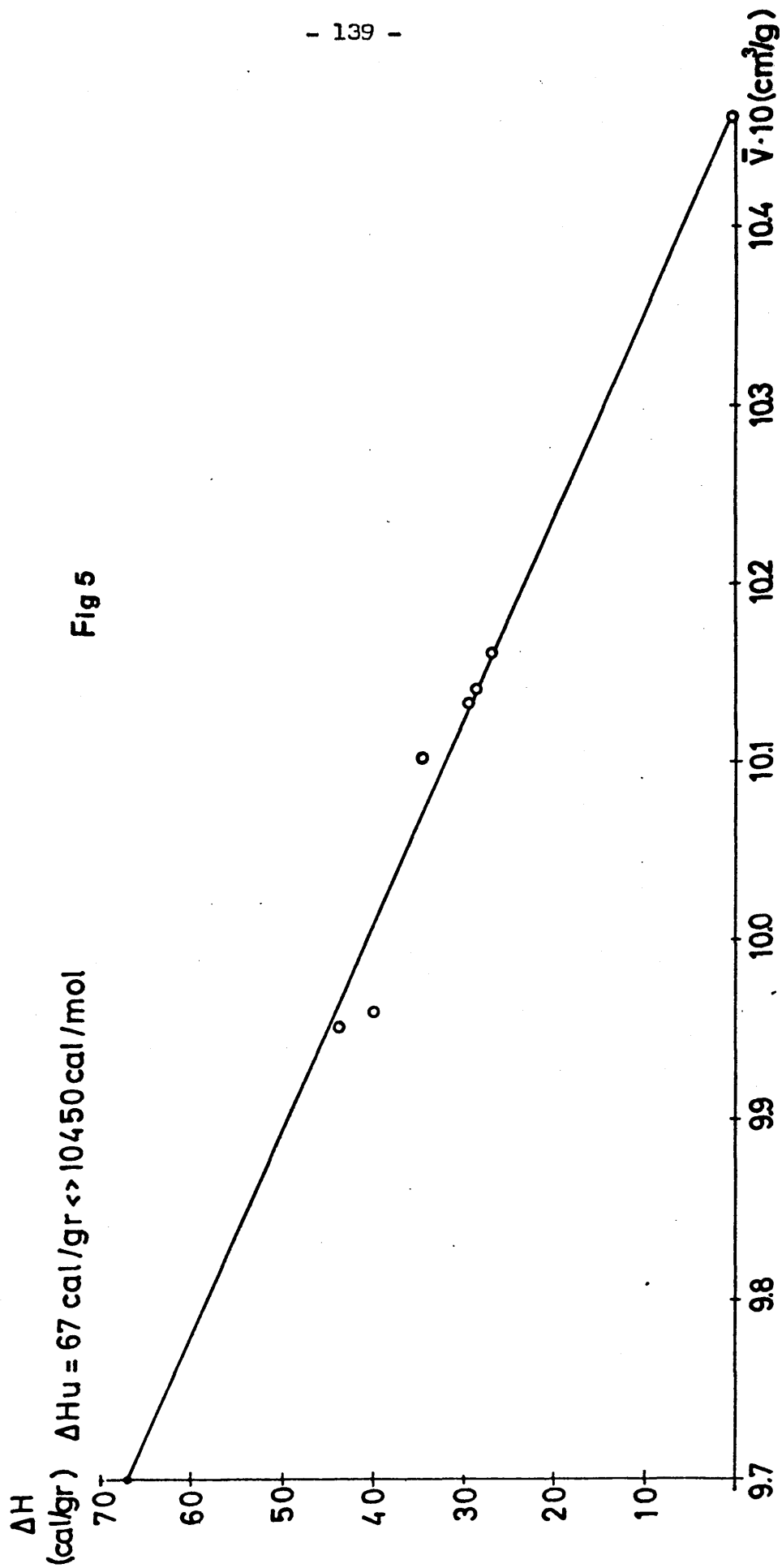
Las muestras estudiadas presentaban una gama de volúmenes específicos comprendidos entre 0,995 y 1,014 (cc/g). Realizada la correspondiente fusión con el calorímetro DSC-1B se determinaron sus entalpías de fusión aparentes según la ecuación (II-26) y estos estaban comprendidos entre 27 cal/g y 44 cal/g.

Como era conocido el valor del volumen específico de la celda unitaria cien por cien cristalina, determinado por rayos X, pudo establecerse la relación entre las entalpías aparentes  $\Delta H$  (ap) y los volúmenes específicos, tal como puede apreciarse en la Fig. 5

b) El segundo método utilizado es la medida de temperaturas de fusión en mezclas polímero-diluyente. A partir de la ecuación (III-12) que nos delimita la dependencia de la temperatura de fusión  $T_m$  de una mezcla polímero-diluyente en función del tipo y concentración del diluyente pudo calcularse el valor de  $\Delta H_u$ .

Para las medidas se utilizaron muestras de la fracción de peso molecular 15.600 y como diluyentes se emplearon decalina y tetralina -- previamente estabilizadas.

Pequeñas cantidades de polímero comprendidas entre 0,7 y 30 mg. fueron introducidas en una serie de cápsulas de líquidos para medidas calorimétricas, previamente pesadas; tras pesar cápsula y polímero se añadía a cada cápsula mediante una aguja hipodérmica muy fina cantidades variables del diluyente utilizado, se cerraba la cápsula con la prensa adecuada a tal efecto y se volvía a pesar el conjunto. Previamente se habían determinado por picnometría las densidades del polímero, -



decalina y tetralina a temperatura ambiente, siendo éstas 0,958; 0,997 y 0,970 (gr/cc) respectivamente.

Se obtuvieron las rectas de calibrado de densidades de los diluyentes entre 20 y 90° C y la del polímero fundido mediante la ecuación (II-22<sup>a</sup>); con todo ello podía determinarse la fracción en volumen del diluyente en cada mezcla ( $v_1$ ), así como los volúmenes molares,  $V_u = \bar{M}_0 / \rho_u$  y  $V_1 = M_1 / \rho_1$  en donde  $\rho_u$  es la densidad de polímero fundido,  $\bar{M}_0$  el peso molecular de la unidad estructural (156),  $\rho_1$  y  $M_1$  la densidad y peso molecular del diluyente respectivamente.

Para determinar la depresión de la temperatura de fusión por la presencia del diluyente se realizaron las fusiones en un calorímetro Du Pont con una velocidad de calentamiento constante de 10° C/min. Las cápsulas previamente habían sido sometidas a un templado constante durante 24 horas con objeto de homogeneizar la mezcla y someterlas a todas a un historial térmico, previo a la fusión, equivalente. Cada muestra era sometida a varias fusiones hasta que la temperatura obtenida permaneciera constante, tal como puede verse a modo de ejemplo en la Fig. 6. De este forma se obtenían las temperaturas de fusión para cada una de las mezclas preparadas, con los diluyentes utilizados.

Se adoptó como  $T_m^0 = 358^{\circ} \text{K}$  correspondiente a la temperatura de fusión del polímero puro y de la representación de  $1/T_m - 1/T_m^0 / v_1$  frente a  $v_1 / T_m$ , para cada uno de los diluyentes, pudo determinarse el valor de  $\Delta H_u$ , tal como puede verse en la Fig. 7

### III-5-5 Transiciones de segundo orden

La determinación de las posibles transiciones de segundo orden se realizó dilatométricamente y siguiendo las condiciones más idóneas posibles se utilizó la fracción de mayor peso molecular que tras fusión a 150° C durante 15 min. se subenfrió rápidamente por debajo de -

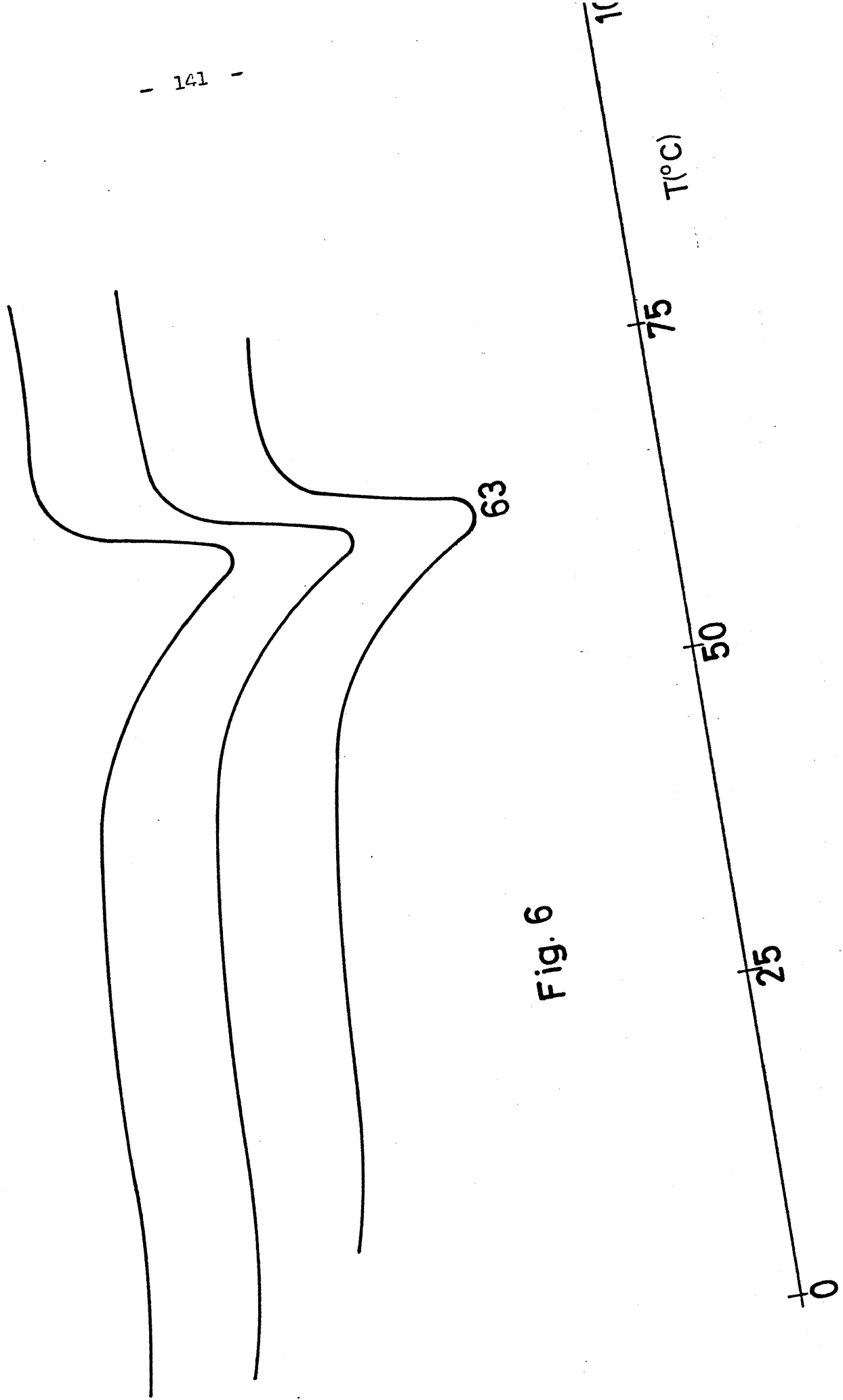


Fig. 6

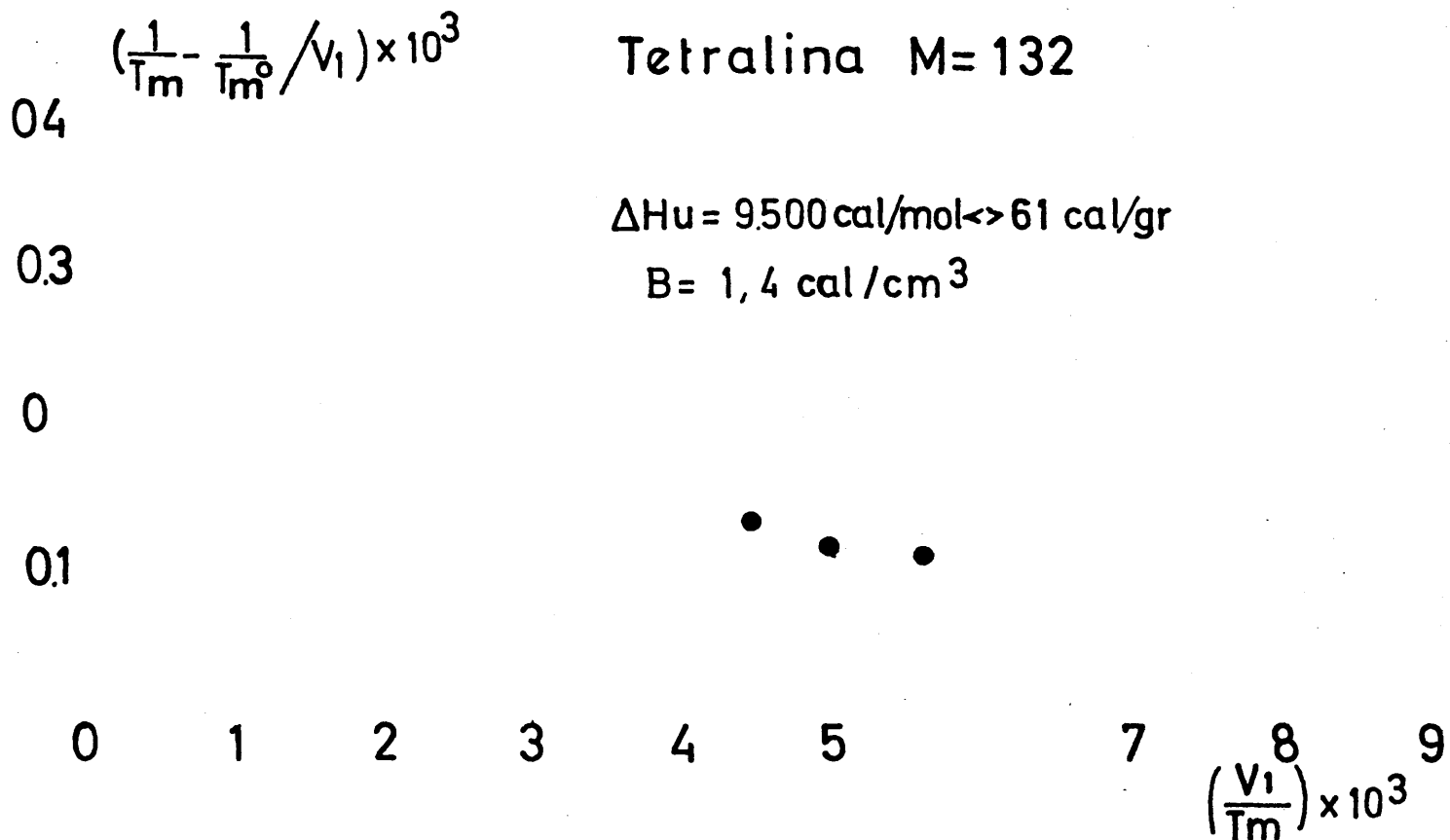
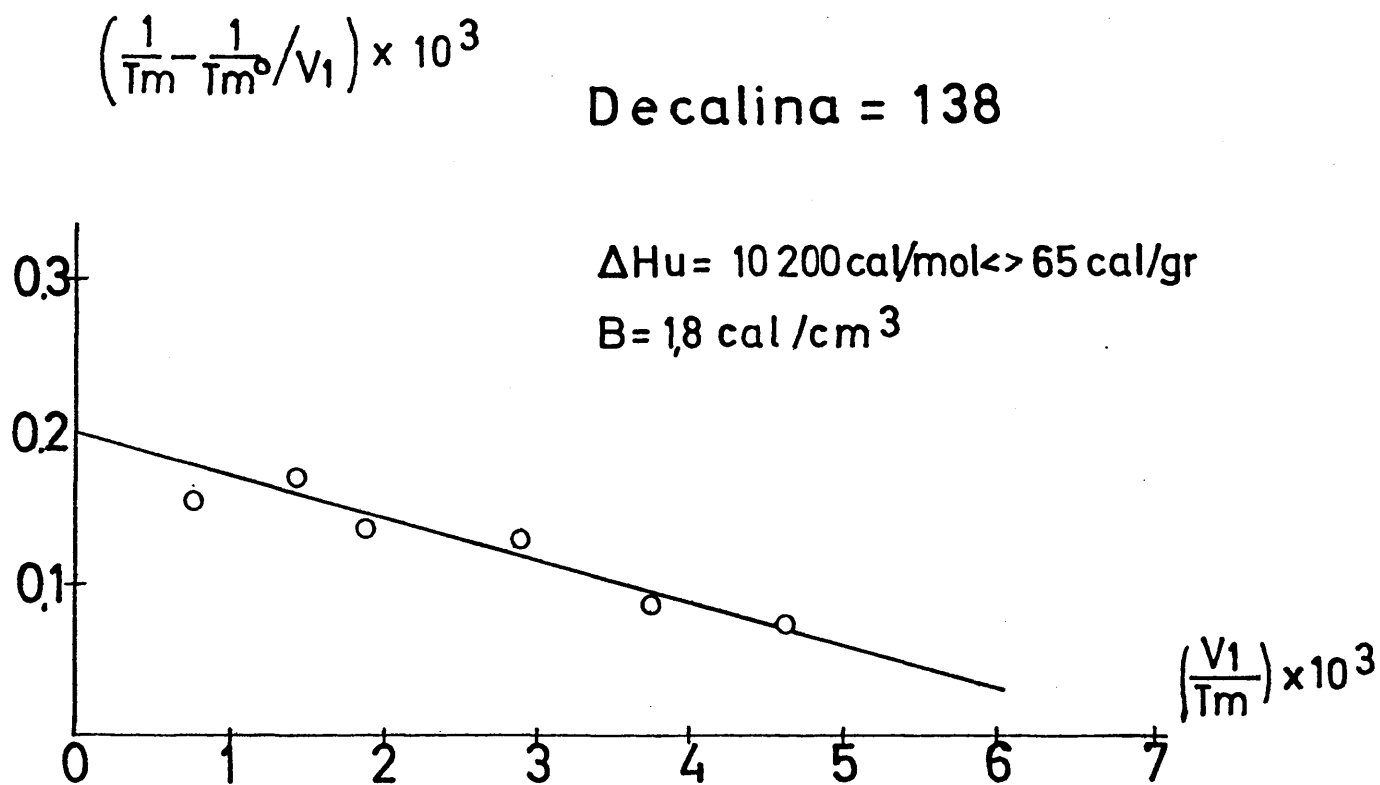


Fig 7



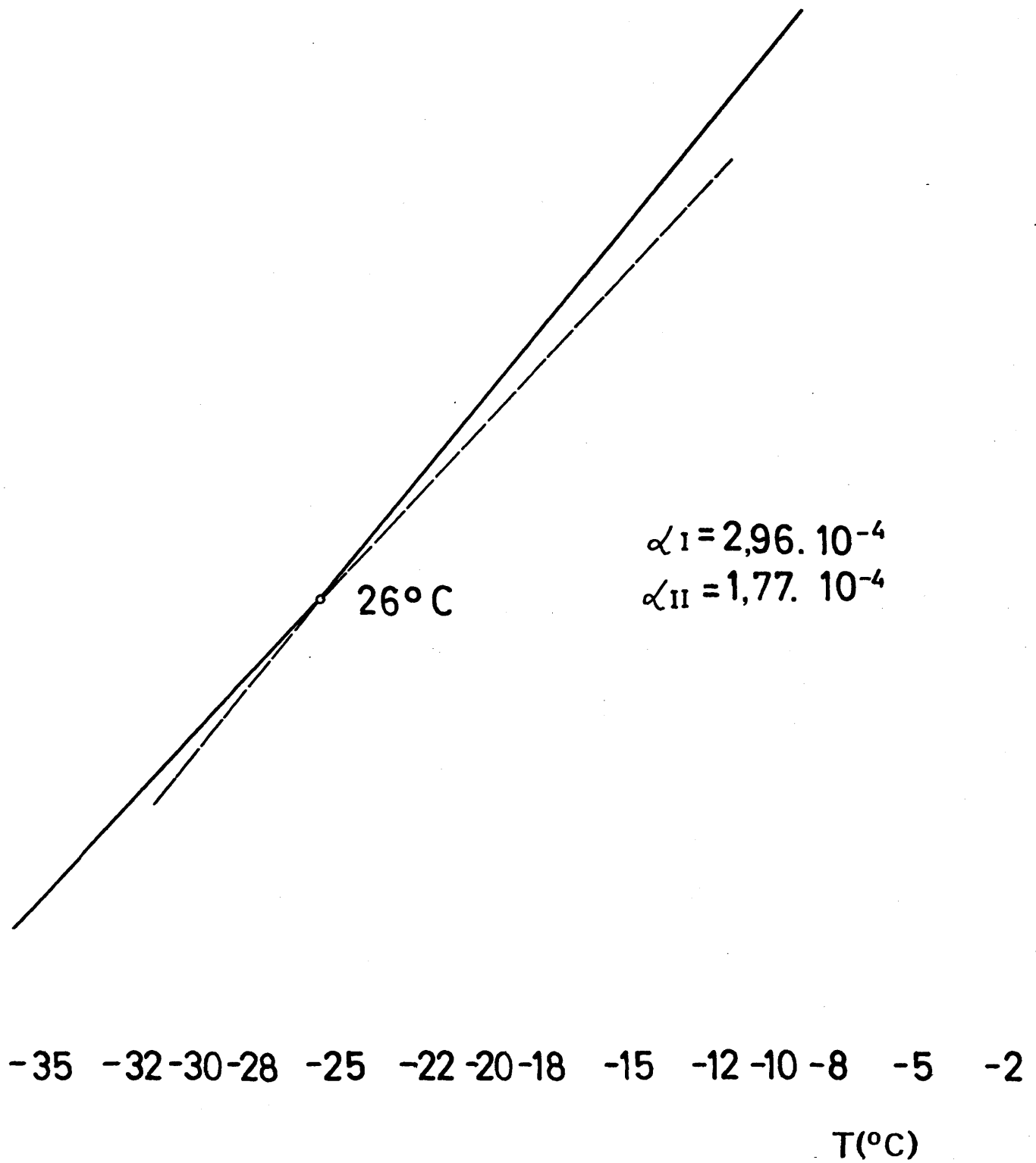
0° C para obtener bajos niveles de cristalinidad. Las medidas se hicieron con el intervalo de temperaturas más bajo posible, considerando las limitaciones existentes al emplear como fluido dilatométrico el mercurio.

El dilatómetro se introdujo en un recipiente de vidrio especialmente diseñado, de forma que pudiera ser sometido a un programa amplio de enfriamiento, mediante un baño termostático criogénico, y al mismo tiempo la altura de la columna de mercurio perfectamente observable.

Se comenzó la lectura a - 35° C y se fué subiendo lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, pudiéndose observar en un intervalo estrecho de temperatura aproximadamente a 26° C. una discontinuidad en el volumen específico pero no excesivamente marcada, tal como puede verse en la Fig. 8. Los valores de los coeficientes de expansión de la transición, son  $\alpha_I = 2,96 \times 10^{-4}$  y  $\alpha_{II} = 1,77 \times 10^{-4}$  respectivamente.

$\bar{V}$

Fig 8



### III-6 RESULTADOS Y DISCUSION

Para el análisis dilatométrico de las temperaturas de fusión se adoptó, como tratamiento previo, la cristalización isotérmica a 73° C, como temperatura adecuada para todas las fracciones; ésta temperatura es la más elevada posible a la que podía seguirse la cristalización de la fracción de peso molecular 2.000 (aunque el alcanzar altos niveles de cristalización ya supone tiempos superiores a 10.000 minutos) y constituye la temperatura inferior a la que podía seguirse la cristalización mediante dilatometría para la fracción de peso molecular 15.600.

Como puede observarse de la Fig. 9, para pesos moleculares superiores a 6.000 apenas existe variación en la temperatura de fusión, para una temperatura de cristalización dada y en el intervalo de pesos moleculares considerado.

Realizado el análisis de la variación en la temperatura de fusión con la de cristalización para la fracción de peso molecular más elevado (15.600), pudo comprobarse, según puede verse en la Fig. 10, que la variación existente entre la temperatura de cristalización más baja alcanzable dilatométricamente (73° C), y la más alta (79° C) era solamente de un grado de diferencia en la  $T_m$ .

Como consecuencia de la invariabilidad en la  $T_m$  para la misma temperatura de cristalización y de la poca diferencia existente para diferentes temperaturas de cristalización, se optó por realizar el análisis dilatométrico solamente con la fracción de peso molecular más elevado.

Se realizaron las fusiones a alta cristalinidad, hasta un 90 por ciento de transformación (el tiempo necesario para alcanzar el citado valor se conocía mediante las isoterms de cristalización); tras alcanzar ese punto se comenzaba la fusión en las condiciones más próximas

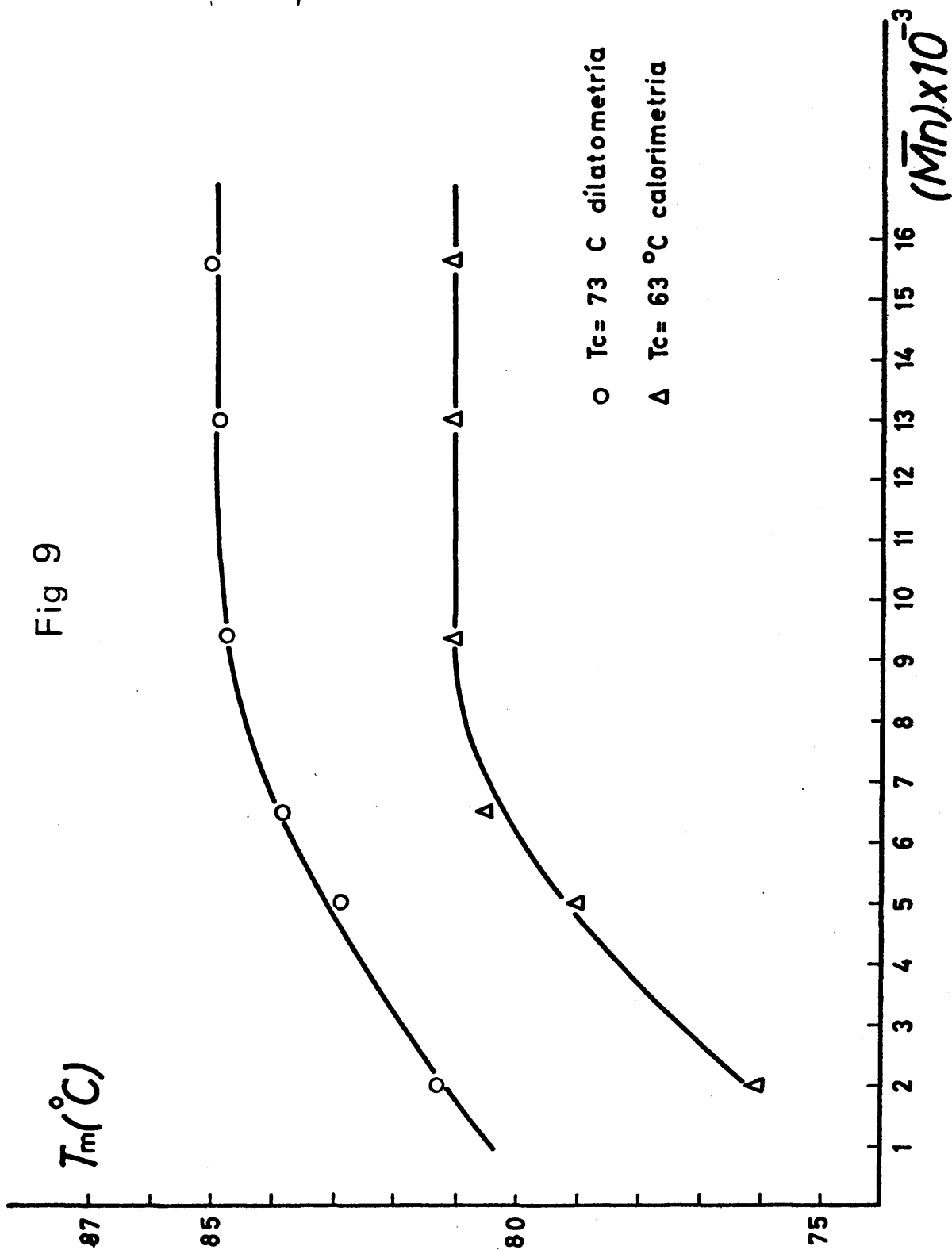
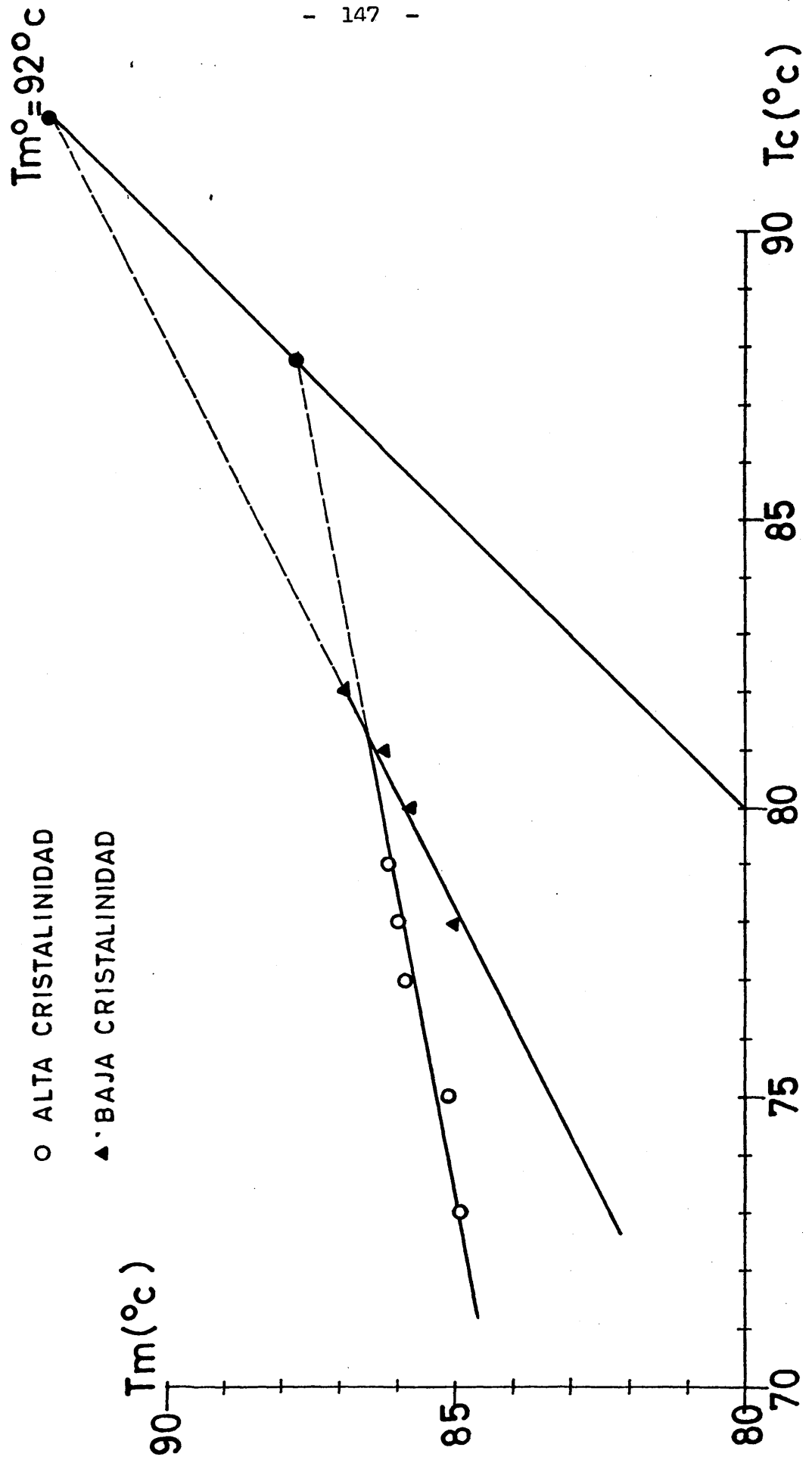


Fig 10



al equilibrio posibles, descritas en el apartado (5-1). Se obtuvieron - las temperaturas de fusión correspondientes, tras cristalizar a las temperaturas indicadas en la Tabla I

Tabla I

Fusiones dilatométricas para  $M = 15.600$

<u>Alta cristalinidad</u>		<u>Baja cristalinidad</u>	
<u><math>T_c</math> (°C)</u>	<u><math>T_m</math> (°C)</u>	<u><math>T_c</math> (°C)</u>	<u><math>T_m</math> (°C)</u>
73	85	76	85,0
75	85,1	78	85,3
77	85,9	80	85,8
78	86	81	86,3
79	86,1	82	87,0

Conocida la influencia del tanto por ciento de cristalinidad en la temperatura de fusión en otros sistemas (16,13) se optó por realizar las fusiones tras cristalización a bajos niveles de cristalinidad (5 - por ciento). El tiempo necesario para alcanzar dicho nivel de cristalinidad podía determinarse aproximadamente, ya que se conocían las isotermas para varias temperaturas de cristalización y el hábito de las mismas permanecía constante al variar la temperatura. Al tratarse de subenfriamientos pequeños los tiempos de inducción de la cristalización eran extremadamente prolongados lo que determinaba un intervalo de temperaturas alcanzables muy limitado. Las fusiones realizadas pueden apreciarse en la Fig. 3 y las temperaturas de fusión obtenidas están reflejadas en la Tabla I.

Para la determinación de la temperatura de fusión en equilibrio  $T_m^0$  se representaron los valores de las temperaturas de fusión a baja -- cristalinidad frente a las correspondientes temperaturas de cristalización, obteniéndose una recta de pendiente 0,5 que extrapolada a la de  $T_m = T_c$  conduce a una  $T_m^0$  de 92° C, tal como puede verse en la Fig. 4.

Para el estudio a grandes subenfriamientos se hizo uso de la calorimetría diferencial, realizando las fusiones tras previa cristalización a altos niveles de cristalinidad. Para realizar el estudio de la -- influencia de la temperatura de cristalización en la de fusión se realizaron las fusiones de todas las muestras tras cristalizar a tantas temperaturas como era posible, dentro de la sensibilidad del calorímetro -- DSC - 1B y como puede verse en la Fig. 11 a modo de ejemplo, y en la tabla II, las diferencias existentes en las temperaturas de fusión en el intervalo posible, son de a lo sumo dos grados centígrados.

De estos datos puede deducirse, de la misma forma que en el análisis dilatométrico que en el intervalo de pesos moleculares estudiado, la influencia de la temperatura de cristalización sobre la de fusión corresponde a 1,5° C.

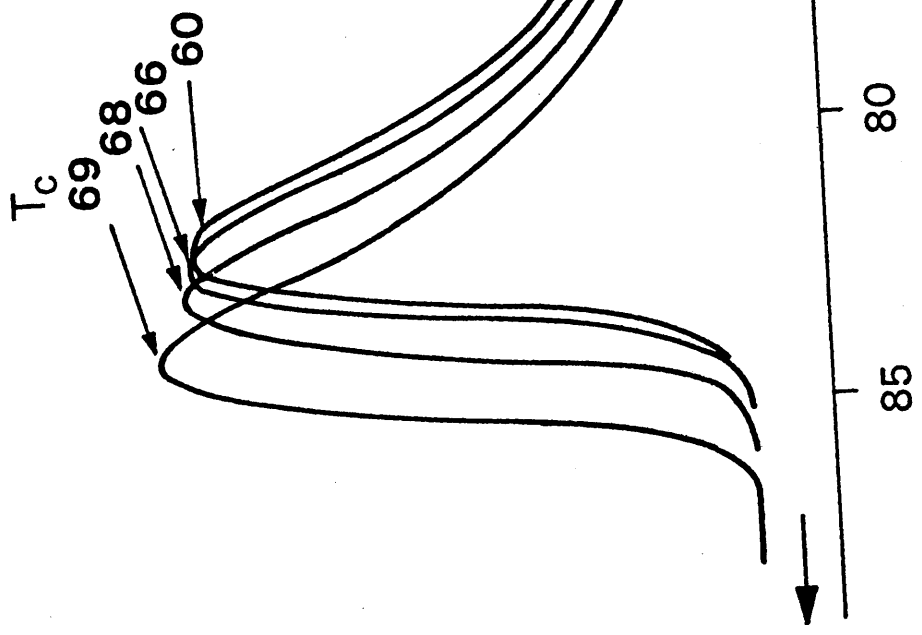
Se ha estudiado la variación de la temperatura de fusión calorimétrica con el peso molecular tras cristalización a la única temperatura asequible para todas las fracciones, que era 63° C. y los picos de -- fusión obtenidos pueden verse en la Fig. 12. La representación de las -- citadas temperaturas de fusión frente al peso molecular adopta un com-- portamiento absolutamente equivalente al obtenido dilatométricamente, -- tal como puede verse en la Fig. 9.

De la representación de las temperaturas de fusión (tanto calorimétricas como dilatométricas) a altos niveles de cristalinidad, frente a las temperaturas de cristalización y extrapolando a  $T_m = T_c$ , puede

Fig 11

Velocidad 8°C/min  
Pendiente 485  
R<sub>r</sub> 10 mV

Mn = 15600



Mn = 2000

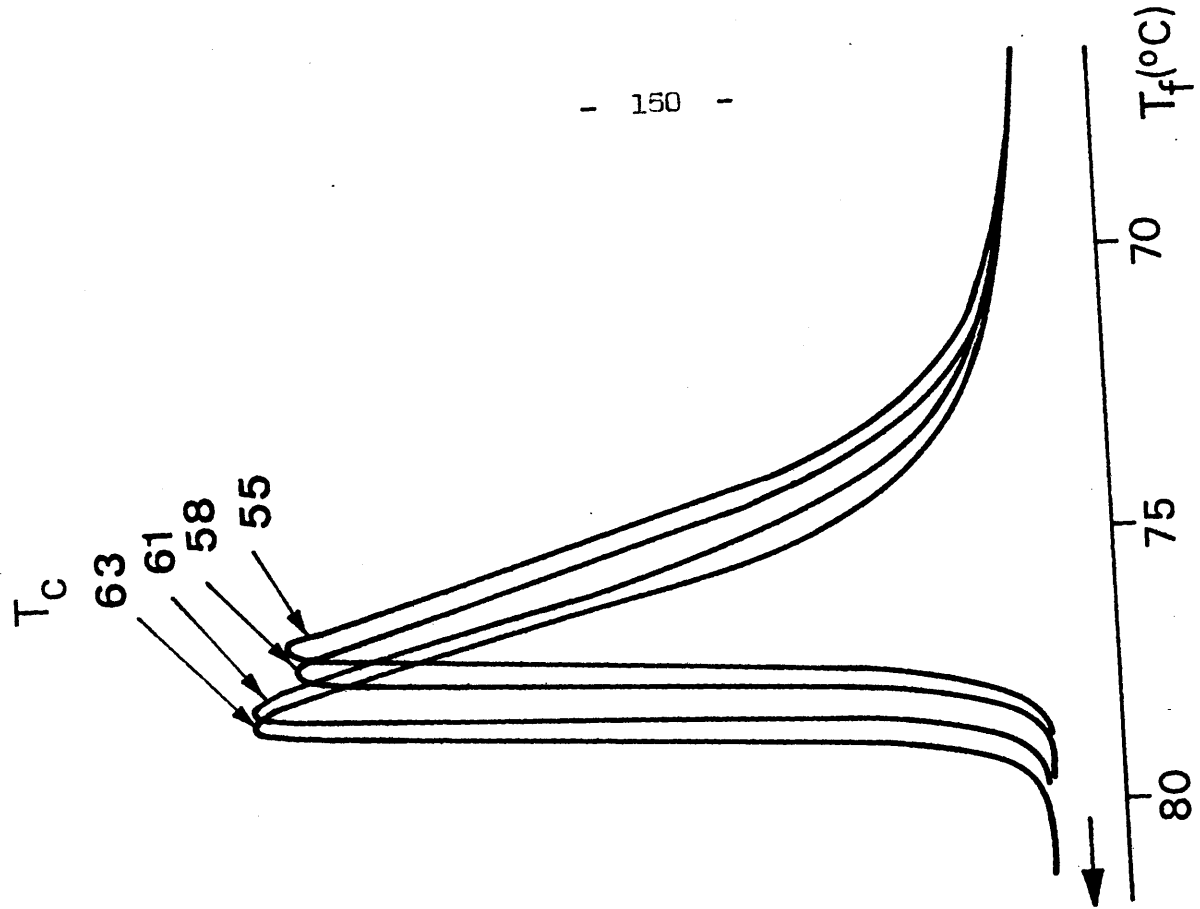
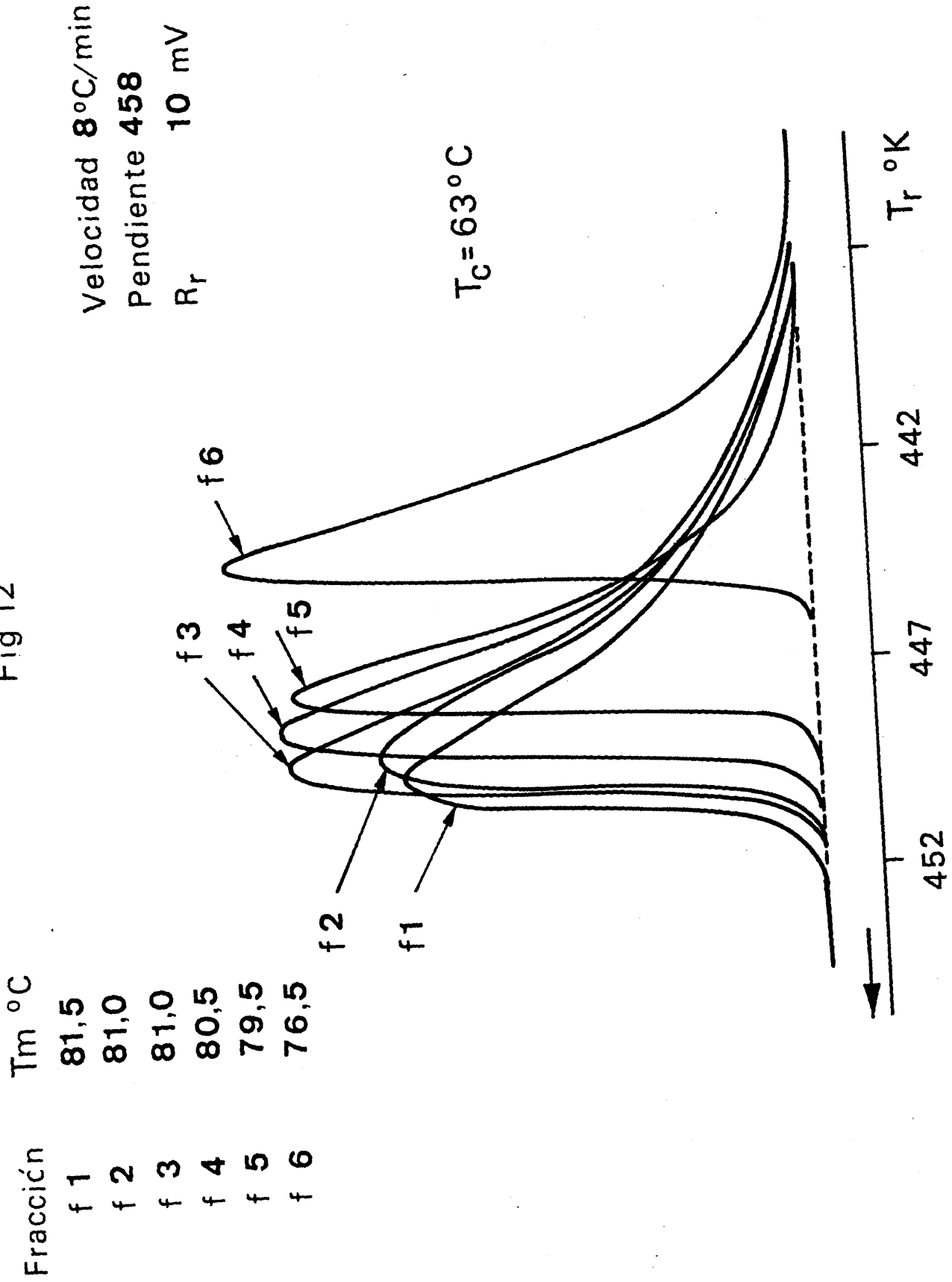


Fig 12



observarse en la Fig. 13 que el valor de  $T_m^0$  obtenido, sería inferior al adoptado por extrapolación de la recta de pendiente 0,5, determinado de los datos a bajos niveles de cristalinidad.

Otra magnitud importante determinada para el poli(óxido de decametileno), mediante las dos técnicas independientes descritas en el apartado (III-5-4), ha sido el valor de la entalpía de fusión para cien por cien de cristalinidad.

Representados los valores de las entalpías aparentes para cada fracción frente a sus volúmenes específicos, y considerando que el polímero completamente amorfo presentaría una entalpía de fusión igual a cero que corresponde al volumen específico 1,046 (cc/g), es posible extrapolar el valor de la entalpía de fusión correspondiente a la celdilla - unidad (cien por cien cristalina) cuyo volumen específico determinado mediante rayos X por Tadokoro y col. (29) es igual a 0,970 (cc/g).

Ajustando por mínimos cuadrados la recta correspondiente a los valores reseñados se obtiene un valor extrapolado de  $\Delta H_u$  igual a 67 cal/g. equivalente a 10460 cal/mol por unidad estructural de poli(óxido de decametileno), tal como puede verse en la Fig. 5.

Es adecuado contrastar los valores obtenidos de  $\Delta H_u$  por dos métodos diferentes e independientes. Por ello, junto al método ya citado, se ha hecho uso de otro basado en la depresión de la temperatura de fusión por acción de los diluyentes.

Determinadas las temperaturas de fusión de diversas mezclas de polímero diluyente utilizando la fracción de peso molecular más alto y como diluyentes decalina y tetralina, pueden representarse según la ecuación (III-14) los valores correspondientes a cada una de las mezclas, tal como se ve en la Fig. 7.

Fig 13

● BAJA CRISTALINIDAD  
○ ALTA CRISTALINIDAD

○ dilatometria  
● calorimetria

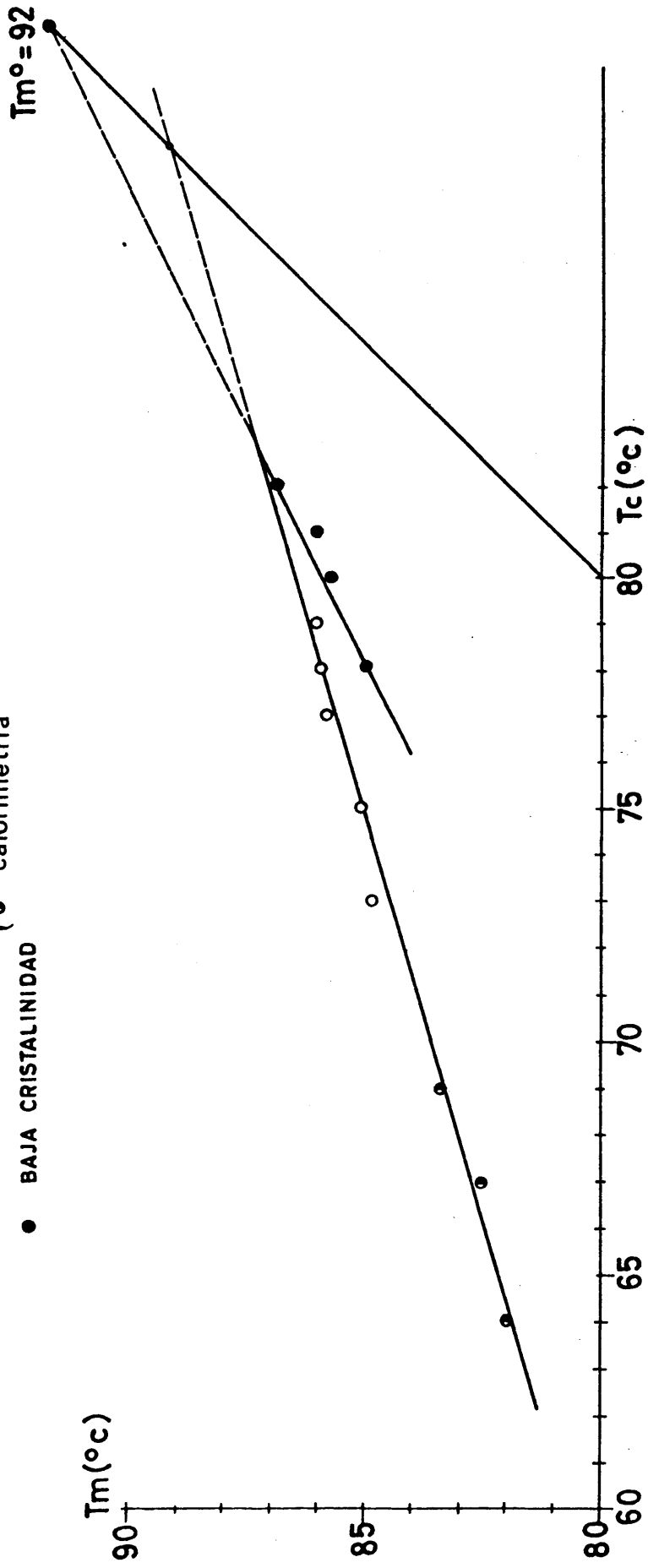


Tabla II

Fusiones calorimétricas tras cristalización isotérmica

<u>M = 15.600</u>		<u>M = 12.000</u>		<u>M = 9.400</u>	
<u>T<sub>c</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>m</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>c</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>m</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>c</sub> (°C)</u>	<u>T<sub>m</sub> (°C)</u>
67	93,5	69	83,5	69	82,0
68	82,5	68	83,0	68	81,5
65	82,0	67	82,0	66	81,5
64	81,5	66	81,5	64	81,0
63	81,5	63	81,0	63	81,0
60	81,5	60	81,0	61	80,5
<u>M = 6.500</u>		<u>M = 5.000</u>		<u>M = 2.000</u>	
69	81,5	69	81,0	63	76,5
67	81,0	68	80,5	62	76,5
64	80,5	67	80,5	61	76,0
63	80,5	66	79,5	58	76,5
61	80,5	63	79,5	55	75,0

El valor de la ordenada en el origen es igual a  $R/\Delta H_u (V_u/V_1)$  de donde se deduce el valor de  $\Delta H_u$ .

Se ha adoptado como temperatura de fusión la del polímero puro y los valores de  $\Delta H_u$  obtenidos con cada uno de los diluyentes son del mismo orden, adoptando valores de 61 y 65 cal/gr. respectivamente a -- partir de tetralina y decalina.

Del valor de la pendiente de las rectas y según la expresión

$$m = \frac{1}{\Delta H_u} V_u B$$

puede deducirse la densidad de energía de interacción B, para el par - soluto-disolvente. Los valores obtenidos para los disolventes citados han sido de 1,4 y 1,8 cal/cm<sup>3</sup> respectivamente.

La temperatura de fusión en equilibrio  $T_m^0$  corresponde a 365,2°K y es relativamente más pequeña que la que corresponde al polietileno - ( $T_m^0 = 415,5^\circ \text{K}$ ) y más alta que la de los dos términos de la serie, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de hexametileno), cuyos valores se conocen ( $T_m^0 = 349,2$  y  $T_m^0 = 353,2$  respectivamente).

Este valor para  $T_m^0$  debe considerarse como límite mínimo. Puesto que el peso molecular más alto en el que se han realizado las medidas corresponde a 15.600 no puede excluirse la posibilidad de que la temperatura de fusión en equilibrio para peso molecular infinito sea - 4 - 5 grados más alta.

Por otro lado, los valores obtenidos para el calor de fusión, tanto por medida directa como por el método de los diluyentes, corresponden a un valor del orden de 65 cal/g <> 10.140 cal/mol.

El calor de fusión para polietileno (10,30) corresponde a 960 cal/mol CH<sub>2</sub>. Si se compara con él, el valor obtenido para el poli(óxido de decametileno) corresponde por grupo CH<sub>2</sub> al mismo que el del polietileno.

La entropía de fusión puede calcularse a partir de  $\Delta H_u$  y  $T_m^0$ . Para el poli(óxido de decametileno) dicha entropía corresponde a 275 - cal. grado<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, que por enlace es igual a 2,75. Este valor es comparable con la del poli(óxido de etileno) (2,68 u.e./enlace) y ligeramente superior a la correspondiente al polietileno (2,34 u.e./enlace) como consecuencia de la mayor flexibilidad del enlace -O-.

Finalmente, la transición de segundo orden que se ha obtenido a - 26° C. no puede atribuirse a la transición vítrea principal como - será discutido en el Capítulo IV.

Los valores de los coeficientes de expansión son:

$a_{\text{I}} = 2,96 \times 10^{-4}$  y  $a_{\text{II}} = 1,77 \times 10^{-4}$  y su diferencia corresponde a  $\Delta a = 1,18 \times 10^{-4}$  mucho más pequeña que la correspondiente a los valores encontrados en otros sistemas ( $\Delta a = 4 \times 10^{-4}$ ),

Por otro lado, ha sido establecido por Simha y Boyer (31) que el producto  $\Delta a T_g$  para un polímero corresponde a un valor universal -- igual a 0,113, cuando en nuestro caso es inferior a 0,03. Dicha transición, en consecuencia, debe tener su origen en algún modo de relajación local.

CAPITULO IV

PROPIEDADES DINAMICAS

BIBLIOGRAFIA

- 1.- MANDELKERN, L., "Crystallization of Polymers", Mc Graw Hill, New York, 1964.
- 2.- WOOD, L.A. y BEKKEDAHL, H. J. Appl. Phys., 17, 362 (1946)  
J. Res. Natl. Bur. Std. 36, 489 (1946)
- 3.- EVANS, R.D., MIGHTON, H.R. y FLORY, P.J. J. Am. Chem. Soc. 72, 2018 (1950)
- 4.- FLORY, P.J., MANDELKERN, L y HAEL, H.K., J. Am. Chem. Soc. 73 2532 (1951)
- 5.- MOCHEL, W.E. y MAYNARD, J.T., J. Polym. Sci. 13, 235 (1954)
- 6.- FRITH, E.M. y TUCKETT, R.F., Trans. Faraday, Soc., 40, 251 (1944)
- 7.- RICHARDS, R.B., Trans. Faraday. Soc., 41, 127 (1945)
- 8.- FLORY, P.J., J. Chem. Phys., 17, 223 (1949)
- 9.- FLORY, P.J., J. Am. Chem. Soc., 84, 2857 (1962)
- 10.- FLORY, P.J. y VRIJ, A., J. Am. Chem. Soc. 85, 3548 (1963)
- 11.- HOFFMAN, J.D. y LAURITZEN, J.L., J. Res. Natl. Bur. Std. (A-64) 73 (1960)
- 12.- MANDELKERN, L., J. Polym. Sci., 47, 494 (1960)
- 13.- GOPALAN, M. y MANDELKERN, L., J. Phys. Chem., 71, 3833 (1967)
- 14.- FLORY, P.J. "Principles of Polymers Chemistry", Cornell University Press, New York, 1953
- 15.- FLORY, P.J., GARRETT, R.R. y NEWMAN, S., J. Polym. Sci. 12, 97 (1954)
- 16.- MANDELKERN, L., Chem. Rews., 56, 903 (1956)

- 17.- BOYER, R.F. y SPENCER, R.S., "Advances in Kolloid Science" Mark, H, y Whitby, G.S., Interscience, Pub. Inc., 1946
- 18.- FOX, T.G. y FLORY, P.J., J. Appl. Phys. 21, 581 (1950)
- 19.- SAITO, H. "Solid State Physics", Seitz, F. y Turnbull, D., Academic Press, New York. 1963
- 20.- GIBBS, J.H. y DI MARZIO, E.A., J. Chem. Phys. 28, 373 (1958)
- 21.- WILLIAMS, M.L., LANDEL, R.F., y FERRY, J.D., J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955)
- 22.- BOYER, R.F., "Changements de Phases", Sc. de Chimie Physique, Paris (1952)
- 23.- JENCKEL, E., Kolloid. Z., 130, 64 (1953)
- 24.- HOFF, E.A.W., ROBINSON, D.W. y WILLBOURN, A.H., J. Polym. Sci. 18, 161 (1955)
- 25.- SANER, J.A. y WOODWARD, A.E., Rev. Mod. Phys. 32, 88 (1960)
- 26.- SCHAEERER, A.A., BAYLE, G.G. y MAZEE, W.M., Rec. Trav. Chim., 75, 529 (1956)
- 27.- BIELMEYER, F.W., J. Appl. Phys., 28, 1114 (1957)
- 28.- FATOU, J.G., European Polymer, J., 7, 1057 (1971)
- 29.- KOBAYASHI, S., TADOKORO, H. y CHATANI, Y., Makromol. Chem., 112, 225 (1968)
- 30.- QUINN, F.A. Jr. y MANDELKERN, L., J. Am. Chem. Soc. 80, 3178 (1958)
- 31.- SIMHA, R. y BOYER, R.F., J. Chem. Phys., 37, 1003 (1962)



las regiones amorfas, aumentando el módulo con la cristalinidad. A medida que ésta aumenta, el módulo crecerá más rápidamente de lo esperado como consecuencia de que los segmentos de cadena en la zona amorfa no pueden considerarse ovillos gaussianos. Cuando el sistema es altamente cristalino, los módulos son mucho más grandes y las dispersiones viscoelásticas encontradas residen en las vibraciones de la cadena principal o en modos de relajación locales.

Como consecuencia de estos hechos, la mayor parte de los polímeros cristalinos analizados hasta la fecha presentan un espectro dinámico, en el que aparecen varios modos de relajación cuya identificación y asignación resulta de una dificultad considerable, pero que aportan una información fundamental sobre la textura cristalina.

Por ejemplo, un sistema estructuralmente tan simple como el polietileno muestra diferentes procesos de relajación, denominados  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  -- que ocurren de mayor a menor temperatura. La transición  $\alpha$  corresponde a movimientos en la fase cristalina y ha sido relacionado con la morfología cristalina; la transición  $\beta$  está relacionada con la fase amorfa y ha sido asociada a puntos de ramificación; finalmente, la transición  $\gamma$  ha sido considerada como la correspondiente al movimiento de largas secuencias de grupos metileno en la fase amorfa.

Analizadas las transiciones térmicas y la cristalización en poli(óxido de decametileno) se ha considerado de gran interés el estudiar el comportamiento dinámico del poli(óxido de decametileno) sobre el que no existe antecedente ninguno en la bibliografía. El análisis de su espectro dinámico no sólo ha permitido el establecimiento de sus dispersiones viscoelásticas y su correlación con la estructura sino que presenta un gran interés tecnológico porque revela el comportamiento mecanodinámico del material.

#### IV-2 MEDIDAS DINAMICAS EN POLIMEROS

Como es sabido, en los polímeros existen importantes fuerzas in termoleculares que condicionan su comportamiento mecánico y delimitan -- el comportamiento viscoelástico de estos materiales. Del estudio del -- comportamiento viscoelástico de los polímeros puede deducirse muchas ve ces su comportamiento mecánico, e incluso su estructura. Aunque las re- laciones entre comportamiento viscoelástico y estructura molecular, só- lo se conocen de forma bien definida para el caso de polímeros totalmen- te amorfos, en los que los agregados moleculares pueden considerarse -- uniformes al no existir dos fases, amorfa-cristalina, que puedan confe- rir heterogeneidad al polímero. Cuando se mide el cambio de tensión de sustancias poliméricas bajo una deformación constante durante periodos de tiempos cortos y largos, en la tensión, o preferiblemente en el lla- mado "módulo de relajación", es decir el cociente entre la tensión y la deformación constante, se aprecia un acusado descenso, en un tiempo muy limitado. Independientemente del tiempo, cuando se aplica una deforma- ción sinusoidal estacionaria a la muestra, con diferentes frecuencias, la respuesta de tensión a las vibraciones sinusoidales o la razón de -- tensión-amplitud multiplicada por el coseno del ángulo de fase (módulo de almacenamiento o elasticidad), manifiesta casi el mismo descenso de valor, cuando se representa frente al recíproco de la frecuencia, que en el caso del "módulo de relajación".

A este fenómeno se le ha llamado dispersión del módulo de elas- ticidad, y se debe a la participación de fricciones internas en el -- transcurso de la deformación.

Los experimentos que utilizan excitaciones sinusoidales tales -- como tensión o deformación, se denominan, medidas dinámicas.

En la región de frecuencias que se produce la dispersión del módulo de almacenamiento o elasticidad, la parte imaginaria del módulo complejo, que es, el módulo de pérdida, presenta un máximo. A la frecuencia de dicho máximo la energía que la muestra absorbe de la oscilación mecánica y disipa como calor exotérmico puede ser muy grande.

Si se representa el valor del módulo de pérdida frente al logaritmo de la frecuencia, puede obtenerse una curva que presenta una o más zonas convexas, a las que denominamos picos de absorción viscoelástica. Del valor de la frecuencia, en el pico de absorción, puede evaluarse el tiempo de relajación medio, característico del mecanismo viscoelástico. Es decir, cuando las medidas de frecuencia corresponden al tiempo de relajación, se ha producido un mecanismo viscoelástico o una absorción. Esto va a permitirnos detectar el mecanismo molecular específico interno del material polimérico, a través de la absorción o la dispersión.

Otro modo de operar interesante sería estudiar la influencia del cambio de temperatura a frecuencia constante, en vez de cambiar la frecuencia a temperatura constante. El tiempo de relajación que caracteriza dicho mecanismo, decrece al crecer la temperatura y crece al decrecer ésta, de forma que el tiempo de relajación presenta un comportamiento frente a las variaciones de temperatura equivalente al de la viscosidad. Al variar el tiempo de relajación  $t_r = (2\pi f)^{-1}$  con la temperatura también lo hace su "frecuencia característica", y es posible alcanzar un valor de esta que iguale al de la frecuencia de la excitación sinusoidal utilizada en las medidas dinámicas.

A la temperatura en que se igualan dichos valores, aparece una absorción en la curva del módulo de pérdida y una dispersión del módulo de almacenamiento. Y así, es posible ver que en las curvas de - -

dispersión y absorción obtenidas por cambios de temperatura, la intensidad y amplitud de la absorción son el utensilio para conocer el mecanismo molecular, de forma equivalente a lo obtenido de las curvas de frecuencia, aunque debe compararse la absorción obtenida mediante el cambio de frecuencias y el de temperaturas. Cuando la temperatura es una variable, la relación entre la temperatura y el tiempo de relajación es a menudo complicada y no da un valor directo. Por esto, es más ventajoso el caso en que la frecuencia es una variable, pues en él se describe directamente el mecanismo de relajación.

Sin embargo desde un punto de vista de las mediciones, el cambio de temperatura a frecuencia constante es más fácil que el cambio de frecuencias en un amplio rango. El primer método es posible realizarlo con un solo instrumento, mientras que el segundo frecuentemente necesita de varios tipos de instrumentos que cubran todo el intervalo de frecuencias. Además, de la variación de temperaturas, se obtiene la ventaja de detectar la existencia de diferentes tipos de relajaciones, desde altos a bajos valores del tiempo de relajación; dado que la temperatura es muchísimo más efectiva a las variaciones de los tiempos de relajación que la frecuencia. Para un mejor conocimiento de los detalles de un mecanismo molecular, es más adecuado hacer medidas de las frecuencias características a varias temperaturas, en un amplio intervalo. Puede evaluarse la energía de activación del mecanismo de relajación, a partir de su dependencia de la temperatura o de la frecuencia, en el máximo de absorción, y con este valor obtener una idea del grado de movimiento unitario.

Hay varios tipos de absorciones viscoelásticas en los materiales poliméricos, que frecuentemente se denominan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  empezando por la temperatura más alta y descendiendo. Los mecanismos moleculares de estas absorciones se han discutido por muchos investigadores. De mo

mento solamente se ha estudiado tanto experimental como teóricamente la dispersión o absorción primaria de polímeros amorfos, dentro de los fenómenos debidos a la transición vítrea. Los mecanismos de absorción de otras transiciones no están aún resueltos, existiendo diferentes puntos de vista; este es un tema en el que hay gran interés en clarificar, con objeto de aplicar el conocimiento de esos mecanismos de absorción al de los movimientos moleculares dentro de la textura polimérica, lo que difícilmente podría obtenerse por otros métodos.

La razón por la que se denomina a este método de "Absorción Viscoelástica" es debido a la intención de adquirir un único conocimiento de los materiales, mediante la obtención de curvas de dispersión y absorción viscoelástica. En algunos casos estos conocimientos se complementan con estudios estructurales y morfológicos que permitan construir un modelo más completo del polímero (2).

#### IV-2-1 Medida del módulo dinámico

Para caracterizar el comportamiento de los polímeros se utiliza el módulo dinámico (3). Dicho módulo se representa frecuentemente mediante un número complejo, para poder estudiar separadamente la parte real e imaginaria, de forma que el módulo de Young  $E$  adopta la forma

$$E = E' + i E'' \quad (\text{IV-1})$$

y el factor de pérdida  $\text{tg } \delta$  puede definirse como

$$\text{tg } \delta_E = E''/E', \quad (\text{IV-2})$$

en donde

$$E' = \frac{\text{tensión en fase con la deformación}}{\text{deformación}}$$

$$E'' = \frac{\text{tensión desfasada } 90^\circ \text{ con la deformación}}{\text{deformación}}$$

Si se representa la deformación como  $\gamma = \gamma_0 \cos \omega t$  y la tensión como  $\theta = \theta_0 \cos (\omega t + \delta)$  podemos obtener las siguientes relaciones:

$$E' = [E^*] \cos \delta = (\theta_0 / \gamma_0) \cos \delta \quad (\text{IV-3})$$

$$E'' = [E^*] \sin \delta = (\theta_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (\text{IV-4})$$

$$\text{tg } \delta_E = E'' / E' \quad (\text{IV-5})$$

Las magnitudes de interés físico, son entonces, la tensión, la deformación y el ángulo de fase entre ambas. La mejor forma de estudiar las propiedades mecánicas será determinando las variaciones del llamado "módulo de relajación", es decir el cociente entre la tensión y la deformación constante; con estas medidas se observa un descenso muy acusado del módulo de relajación para un intervalo de temperatura muy pequeño, que suele denominarse "Zona de relajación".

Las macromoléculas poliméricas al ser sometidas a una acción mecánica externa necesitan de un cierto tiempo para reagruparse, esto provoca un desfase entre la tensión (o deformación) aplicada a la muestra y la deformación (o tensión) producida en las cadenas poliméricas. Es precisamente tal desfase el que nos permite determinar los distintos modos de relajación de las cadenas, fundamentalmente porque si la deformación aplicada es sinusoidal, la acción producida también lo será, aun--

que con el desfase ya indicado.

Haciendo uso de la forma matemática establecida en las ecuaciones (IV-3) y (IV-4), en la zona de relajación de un polímero la parte real del módulo complejo (módulo de almacenamiento) presentará un descenso apreciable, mientras que la parte imaginaria (módulo de pérdida) mostrará un máximo más o menos acusado según sea la intensidad de la relajación. Cada una de estas componentes del módulo complejo, determina la correspondiente fracción de energía que el polímero retiene y disipa en cada periodo.

Si se mantiene constante la frecuencia y se va variando la temperatura se producen alteraciones en las partes real e imaginaria de los módulos, debidas a las variaciones que sufren los tiempos de relajación de las macromoléculas, ya que dichos tiempos varían de forma inversamente proporcional a la temperatura. Así se alcanza un máximo en la curva de variación del módulo de pérdida con la temperatura y un descenso en la curva correspondiente al módulo de almacenamiento en un intervalo de temperatura denominado "zona de relajación".

Todo ello hace que las medidas viscoelásticas más frecuentes sean las de variación de los módulos y su desfase,  $\text{tg } \delta$ , con la temperatura a una frecuencia dada constante.

#### IV-2-2 El espectro dinámico en polímeros cristalinos

En el caso de polímeros cristalinos la existencia de dos fases o agregados moleculares determinan modos de relajación diferentes, por lo que el comportamiento viscoelástico es más complejo y para su estudio son necesarios modelos que establezcan la máxima aproximación con los resultados experimentales (3-4).

La dispersión primaria (absorción  $\beta$ ) correspondiente a la transición vítrea ( $T_g$ ) que aparece en estos polímeros, puede atribuirse a la iniciación de movimientos micro-Browianos en las regiones amorfas.

Después de completarse la dispersión primaria del estado vítreo con un módulo del orden de  $10^{10}$  a  $10^{11}$  ( $\text{din cm}^{-2}$ ) decrece el valor del mismo hasta  $10^9$  ( $\text{din cm}^{-2}$ ).

La aparición del estado elástico se debe de hecho a que los movimientos micro-Browianos de las regiones no cristalinas llegan a ser activos, bajo los impedimentos estructurales de las cadenas moleculares de la región cristalina. Debido a esto cuando un polímero está -- cristalizado, hay una tendencia general a que la temperatura de absorción primaria se desvie de la zona de altas temperaturas.

En la zona de altas temperaturas se observa la dispersión  $\alpha_a$ , una dispersión asociada con la región cristalina, y  $\text{tg } \delta$  crece rápidamente hacia la temperatura de fusión. En esta zona se pierde la reproducibilidad de los datos y las medidas, frecuentemente estables, no pueden hacerse por encima de una temperatura crítica en la que aparece el cambio permanente de la textura cristalina. Por debajo de esta temperatura, existe una absorción de gran interés, que está asociada a la región cristalina, esta absorción se encuentra entre la  $\alpha_a$  y la concierne a la fusión. Refleja el estado de la región cristalina su intensidad está regulada por el grado de cristalinidad y perfección del -- cristal, hasta el punto de sólo apreciarse bien para valores del 80 -- 90% de cristalinidad.

Cuando la difracción de rayos X muestra que la regularidad -- del cristal está distorsionada o hay presente baja cristalinidad, la situación del pico de absorción se desplaza de la zona original. Se le llama a esta absorción cristalina, absorción  $\alpha_c$  para diferenciarla de la  $\alpha_a$ . Los subíndices c y a representan las zonas cristalinas y no cristalinas respectivamente. Existe la opinión de que el mecanismo de absorción  $\alpha_c$  se debe a la fusión de la región cristalina. Aunque otros autores (2) opinan que esto no es posible, debido a que dicha absorción no está localizada en la región de temperaturas en la que la fu-

sión progresa acusadamente, como se evidencia por dilatometría, por --  
ello suponen que la absorción cristalina se debe a la viscosidad fric-  
cional entre los planos cristalinos o las moléculas, dentro del cris--  
tal.

A temperaturas inferiores a la de la absorción  $\alpha_a$  aparecen en  
ciertos casos otras absorciones  $\beta$  y  $\gamma$  .

Estas absorciones están asociadas con las regiones no cristali-  
nas o defectos en las regiones cristalinas y se deben a movimientos lo-  
calizados de partes de las cadenas moleculares.

Respecto a los caracteres de esas absorciones se ha encontrado  
que la existente a temperatura más alta está asociada con el movimien-  
to de gran cantidad de unidades y corresponde a una gran energía de ac-  
tivación.

#### IV-3 PRINCIPIO DEL METODO

Para la determinación en un intervalo de frecuencias y a una temperatura fija de la variación de los módulos y del desfase,  $\text{tg } \theta$ , de forma que puedan construirse espectros y mapas de relajación, es necesario disponer de un aparato adecuado que permita las medidas en un amplio intervalo de frecuencias y temperaturas.

Un aparato que reúne tales condiciones es el Rheovibron DDV-II-3 (4) que permite la medida de módulos de Young entre  $10^{-6} - 10^{12}$  dinas/cm<sup>2</sup> en un intervalo de valores de  $\text{tg } \theta$  comprendido entre 0,001-1,7. El principio y partes esenciales de dicho aparato pueden verse en la Fig. 1. El Rheovibron consta de un generador de ondas sinusoidales, que se transmiten a una probeta, designado por T1, y un analizador de las tensiones que generan dichas deformaciones en la probeta, designado por T7.

El desplazamiento se expresa como  $x = x_0 \exp(i\omega t)$  y la fuerza por  $F = F_0 \exp(i\omega t + \alpha)$ , en donde  $\alpha$  es el ángulo de desfase entre la fuerza y el desplazamiento. Cuando la fuerza y el desplazamiento permanecen constantes vienen descritos por la impedancia mecánica del sistema de la siguiente forma:

$$Z_M = R_M = i X_M \quad (\text{IV-6})$$

$$F = Z_M x^0 = i\omega Z_m x \quad (\text{IV-7})$$

lo que conduce a:

$$R_M = (F_0 / \omega x_0) \text{ sen } \alpha \quad (\text{IV-8})$$

$$X_M = - (F_0 / \omega x_0) \text{ cos } \alpha \quad (\text{IV-9})$$

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{R_M}{X_M} \quad (\text{IV-10})$$

Si se supone que la contribución de la impedancia mecánica del aparato es despreciable, las ecuaciones para la tensión son las siguientes:

$$E' = (L F_0 / S x_0) \cos \alpha \quad (\text{IV-11})$$

$$E'' = (L F_0 / S x_0) \operatorname{sen} \alpha \quad (\text{IV-12})$$

$$\operatorname{tg} \delta_E = E'' / E' = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{IV-13})$$

en donde L es la longitud de la probeta y S la sección de la misma.

El transductor de fuerza (T1) va acoplado a un medidor de ganancia que en la figura se representa por el dial D, el desplazamiento procedente de (T7) también se regula mediante un divisor de tensión. En ambos casos la regulación se hace de forma que la aguja del voltímetro de tubo de vacío llegue a fondo de escala, de forma que los vectores fuerza y desplazamiento quedan igualados a la unidad y pueden restarse para dar el valor del desfase  $\operatorname{tg} \delta$ , que se medirá en dicho voltímetro.

Las medidas experimentales se realizan con una probeta de longitud L y la sección S que una vez fijada mediante las mordazas (m) se somete a una deformación sinusoidal de amplitud A en uno de los extremos, como consecuencia de tal deformación en el otro extremo de la probeta - también aparece una tensión sinusoidal pero desfasada, de amplitud T. - El módulo complejo de elasticidad viene dado según la expresión:

$$[E^*] = \left( \frac{A}{T} \right) \left( \frac{L}{S} \right) \quad (\text{IV-14})$$

Determinadas las constantes operativas (4) puede calcularse el módulo complejo y por tanto sus partes real e imaginaria, según las expresiones

$$E' = [E^*] \cos \delta \quad (\text{IV-15})$$

$$E'' = [E^*] \sin \delta = E' \operatorname{tg} \delta \quad (\text{IV-16})$$

Como los vectores tensión y deformación se habían ajustado a la unidad de sustracción vectorial de los mismos adopta la forma de un triángulo isósceles y por tanto:

$$(\vec{T} - \vec{A}) / 2 = \sin (\delta / 2) \quad (\text{IV-17})$$

en donde

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \sin \delta / \cos (\delta / 2) \right] = \sin \delta \simeq \operatorname{tg} \delta \quad (\text{IV-18})$$

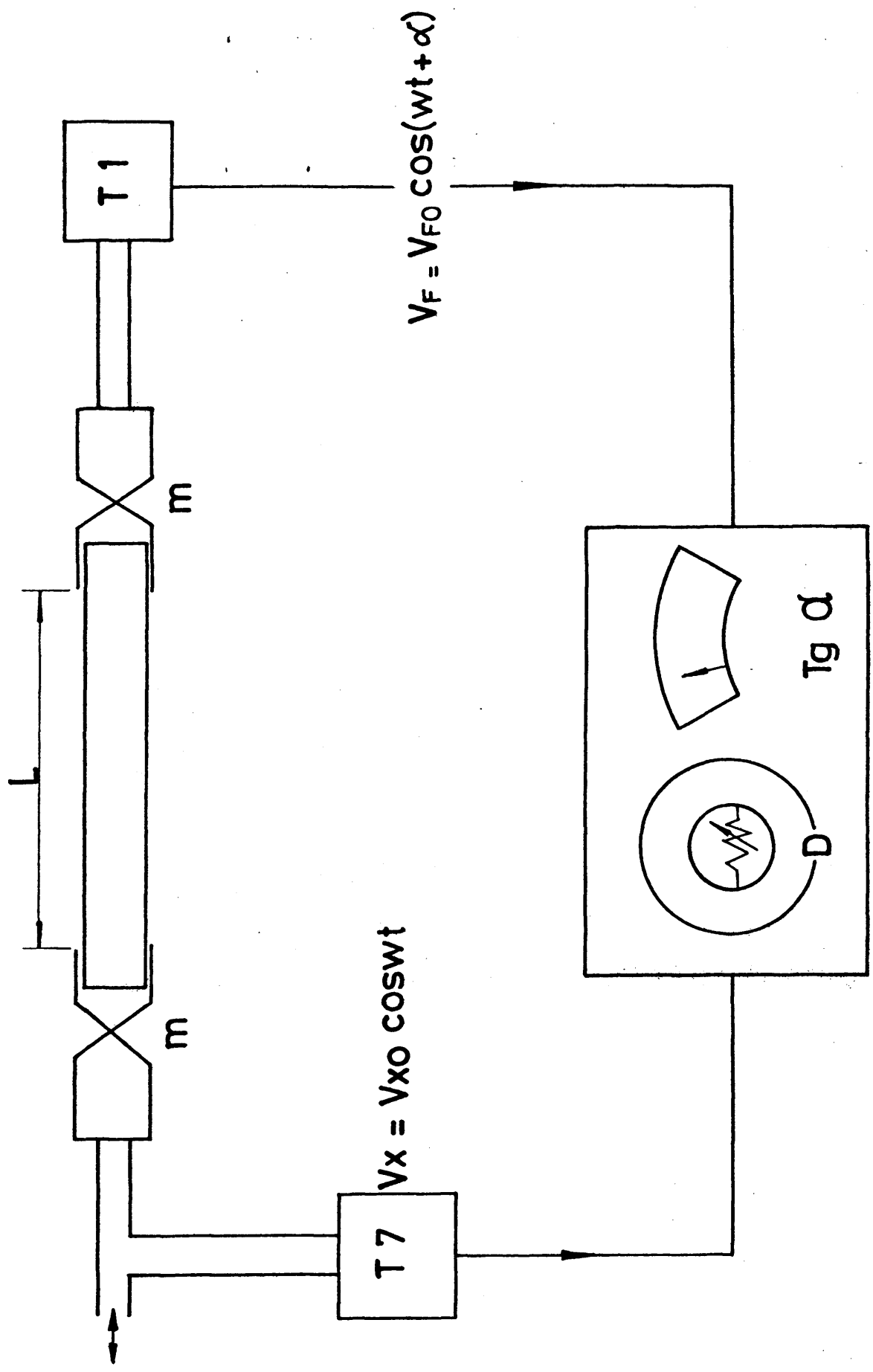
y por tanto

$$\vec{T} - \vec{A} \simeq \operatorname{tg} \delta \quad (\text{IV-19})$$

lo que determina que el Rheovibron suministra directamente aunque de forma aproximada el valor del desfase  $\operatorname{tg} \delta$ .

Según se ha comprobado (5) con caucho de gran amortiguamiento, el error máximo por defecto cometido por el aparato es del 1,5% que es el orden de precisión con el que puede leerse en la escala del voltímetro de tubo de vacío. También se ha podido comprobar la influencia que sobre los resultados tienen: la temperatura, frecuencia, dimensiones, y homogeneidad de la probeta y tipo de polímero.

Fig 1



RHEOVIBRON DDV-I-B

#### IV-4 PARTE EXPERIMENTAL

##### IV-4-1 Preparación de las muestras

Para este estudio se utilizaron dos muestras fraccionadas de pesos moleculares 15.600 y 9.400. Por tratarse de fracciones, se poseían muy pequeñas cantidades de muestra lo que representaba una gran dificultad a la hora de preparar filamentos adecuados para las medidas dinámicas.

Los monofilamentos se prepararon mediante la introducción de una pequeña cantidad de muestra en el interior de un cilindro metálico perforado, especialmente diseñado, Fig. 2, que era introducido a su vez en un calentador eléctrico cilíndrico, en donde todo el conjunto se calentaba a una temperatura suficiente para el reblandecimiento del polímero. Alcanzado dicho punto se extraía el cilindro metálico del calentador y se presionaba sobre la muestra, lentamente, con el pistón, que hasta ese momento se había mantenido separado. Mediante este proceso de extrusión se obtuvieron una serie de filamentos. Una vez despreciadas las partes extremas que presentaban irregularidades, se medía su diámetro en distintos puntos de su longitud para comprobar su regularidad, y elegir de entre ellos los más homogéneos para las medidas posteriores.

##### IV-4-2 Medida de módulos dinámicos

Los módulos dinámicos se midieron mediante el Rheovibron DDV-II-B ya descrito, en el que los valores de  $\text{tg } \delta$  eran de lectura directa y los de  $[E^*]$  podían determinarse a partir de los valores numéricos del aparato y las dimensiones del filamento utilizado.

Las frecuencias utilizadas fueron 110, 35, 11, y 3,5 c/s., realizándose las medidas en un intervalo de temperaturas comprendido

desde temperatura ambiente hasta  $-150^{\circ}\text{C}$ . Para conseguir temperaturas tan bajas se colocó el filamento en un compartimento aislado al que -- llegaba una corriente de aire frío, procedente de un compresor y tras haber sido secado en su paso a través de dos tubos de gel de sílice y otros dos de zeolitas. El aire se enfriaba a su paso por un conducto -- envolvente de un dewar, en el que había nitrógeno líquido. Una válvula adecuada permitía la mezcla de ambas corrientes de aire, frío y caliente de forma que podía controlarse la temperatura de la cámara en la -- que se encontraba el filamento. El programa de enfriamiento se realizó a una velocidad que permitía obtener cada lectura a cada una de las -- frecuencias, manteniendo la temperatura constante, con un error de --  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  durante todo el tiempo necesario para realizar las medidas.

En principio se determinaron los espectros de relajación en el intervalo total de temperatura, a la frecuencia de 110 c/s y posteriormente con el mismo filamento se realizaron las medidas a las cuatro -- frecuencias ya indicadas. En el segundo caso los filamentos ya habían estado sometidos a una historia térmica durante todo el tiempo que duró el enfriamiento hasta  $-150^{\circ}\text{C}$  para obtener las medidas iniciales.

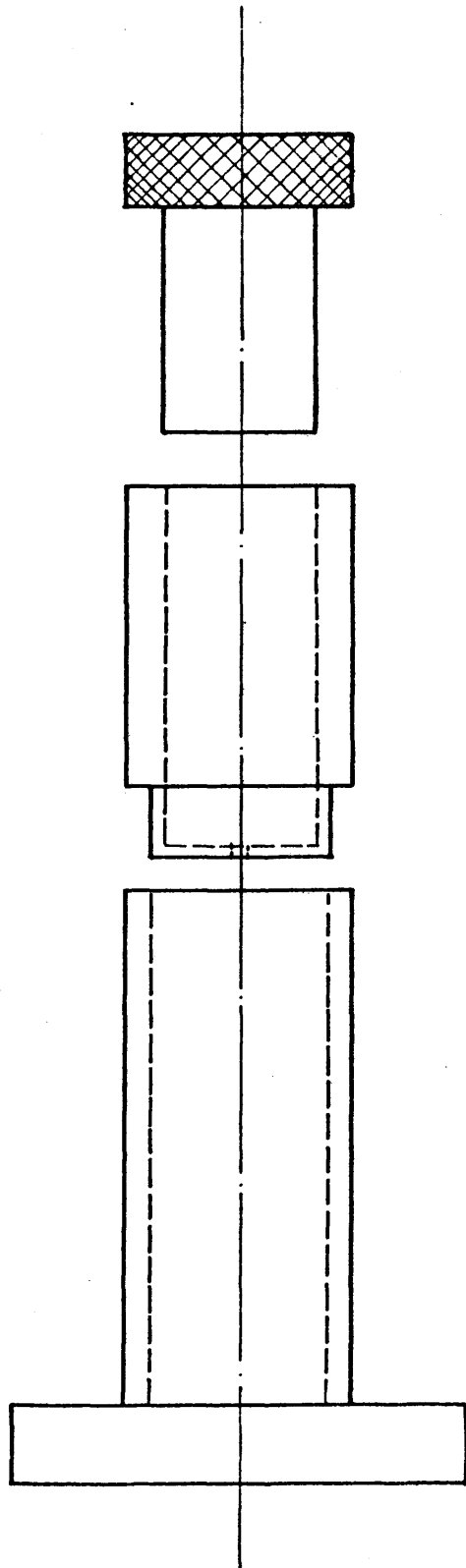


Fig 2

#### IV-5 RESULTADOS Y DISCUSION

Para el análisis de los resultados se han empleado los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y pérdida ( $E''$ ), calculados a partir de las dimensiones del filamento y de los datos numéricos obtenidos en las medidas experimentales de  $\text{tg } \delta$ , mediante la utilización de un programa de cálculo, para la aplicación correcta de las aproximaciones correspondientes a las ecuaciones (IV-15) y (IV-16) (6).

De los diversos filamentos preparados, para distintos pesos moleculares, se ha comprobado la imposibilidad de realizar medidas con aquellos que corresponden a pesos moleculares inferiores a 9.000, dada su alta fragilidad. Esto es consecuencia de la elevada cristalinidad que se obtiene aún en las condiciones descritas para la preparación de las probetas. Cuando el peso molecular aumenta y como ha sido descrito en el Capítulo II, la cristalinidad total de la muestra disminuye. Para el análisis del espectro dinámico se ha utilizado la fracción de peso molecular 15.600. Dicha fracción fué moldeada en forma de filamento con las siguientes dimensiones:

$$\begin{aligned} \text{diámetro: } & 3,65 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \\ \text{sección: } & 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Las medidas se realizaron en dos condiciones:

a).- Una serie de ellas se median después de la extrusión del filamento sin más historia térmica que la descrita en la preparación de la muestra.

b).- Otra serie se medía después de una historia térmica de enfriamiento desde temperatura ambiente hasta  $-150^{\circ} \text{C}$ .

En ambos casos aparecen siempre, independientemente de la frecuencia, dos relajaciones principales que en principio definiremos por relajación I y II, en orden decreciente de temperatura. Como puede apreciarse en la Fig. 3 las temperaturas a que aparecen los máximos varían por efecto de las distintas historias térmicas en ambas relajaciones. La muestra sin subenfriar, medida a 110 c/s da lugar a una relajación  $T_I = - 25^\circ \text{C}$  y  $T_{II} = - 123^\circ \text{C}$ , en tanto que las relajaciones I y II en las muestras subenfriadas medidas a las distintas frecuencias son las que se indican en la tabla I.

TABLA I

<u>frecuencia en Hz</u>	<u><math>T_{II} (^{\circ}\text{C})</math></u>	<u><math>T_I (^{\circ}\text{C})</math></u>
110	- 117	- 19
35	- 125	- 20
11	- 131	- 22
3,5	- 139	- 23

La representación de los módulos de almacenamiento ( $E'$ ) y pérdida ( $E''$ ) puede verse en las Fig. 4 y 5 que corresponden al comportamiento del filamento tratado según el apartado b).

Por otra parte, en la Fig. 3 también pueden apreciarse las dos relajaciones obtenidas de la muestra tratada según el apartado a), a una frecuencia de 110 Hz, y su comparación con las representadas en la Fig. 5 para la misma frecuencia.

La variación producida por el subenfriamiento en los valores del módulo de pérdida  $E''$  frente a la temperatura, tanto en la intensidad de los máximos como en la temperatura a que se producen estos, es similar a la encontrada, para polietileno lineal, por Takayanagi (7) y

Fig 3

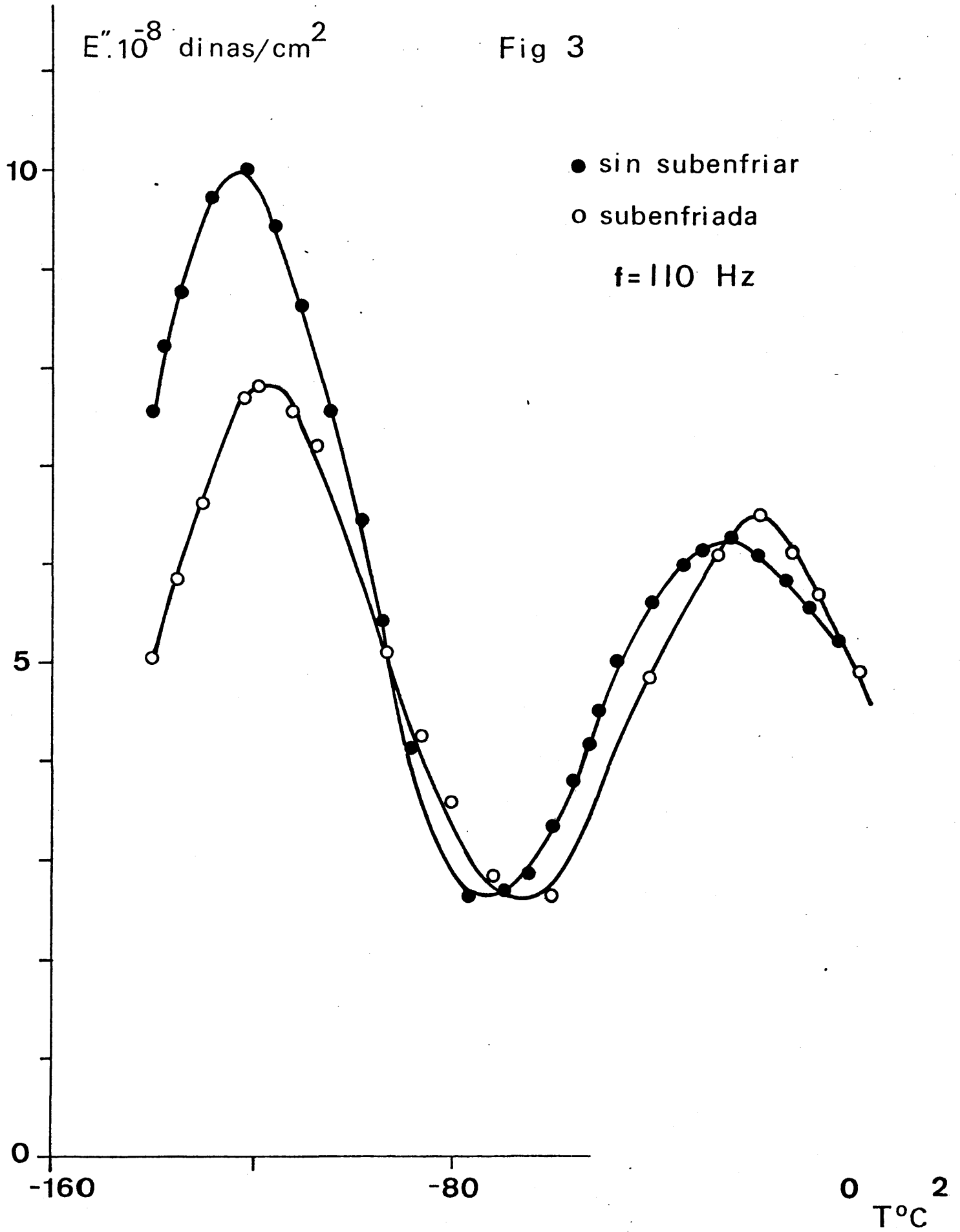
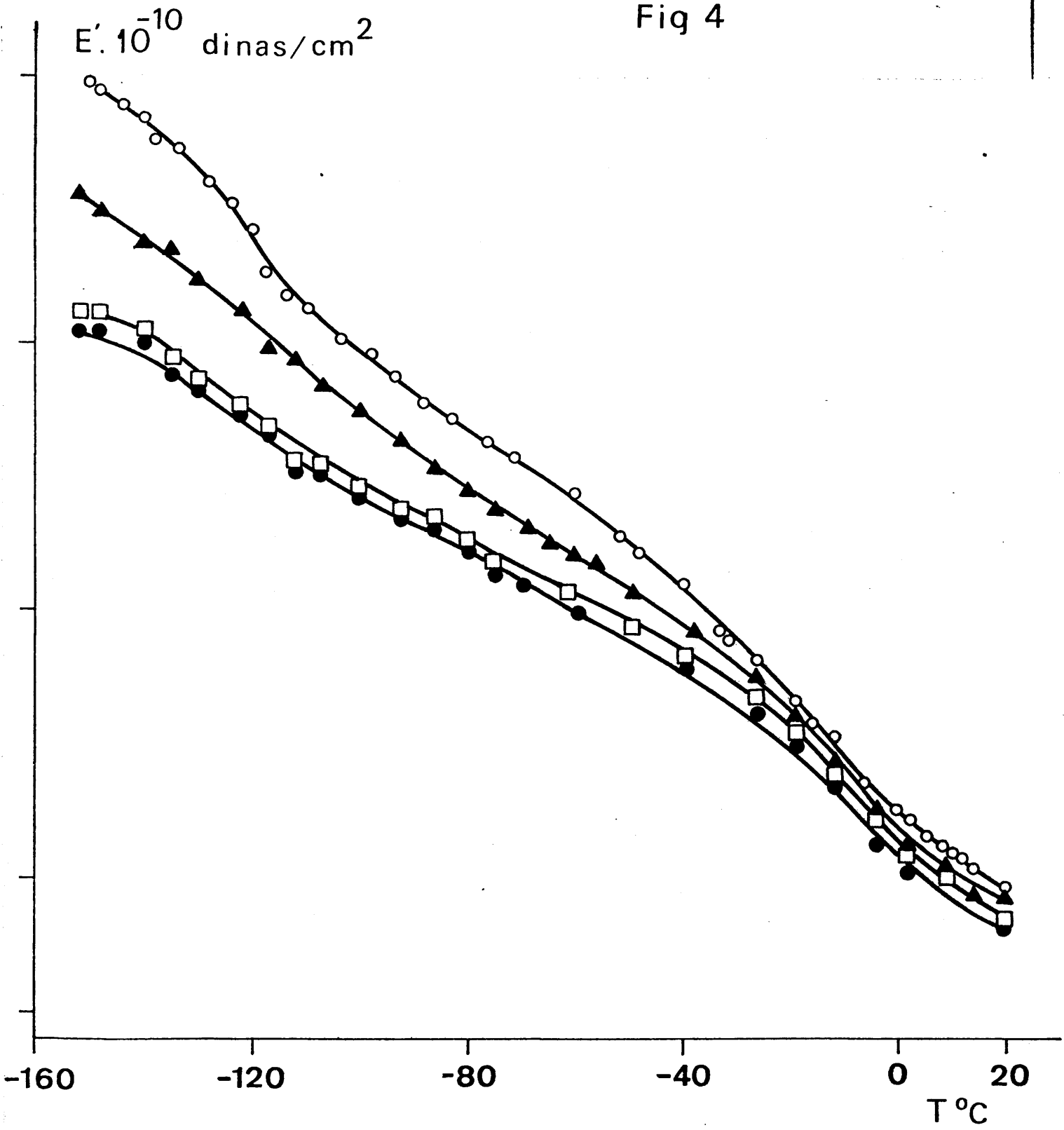


Fig 4

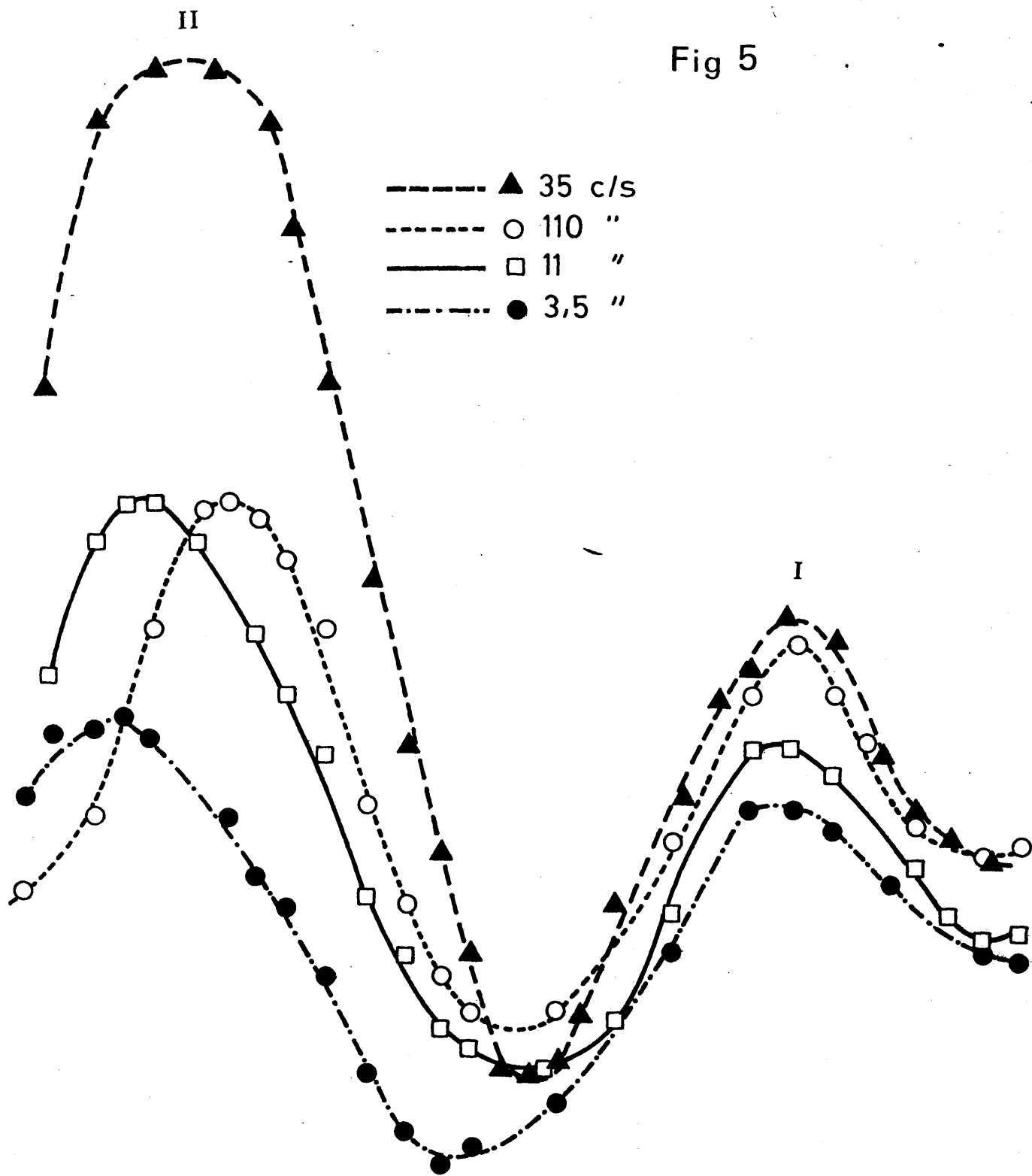


$E \cdot 10^{-8} (\text{dinas/cm}^2)$

- 180 -

Fig 5

- ▲ 35 c/s
- ○ 110 "
- □ 11 "
- ● 3,5 "



-160      -120      -80      -40      0      20  
 $T^{\circ}$

Pereña y Fatou (5), pudiendo explicarse por la disminución de los módulos de almacenamiento  $E'$  como consecuencia de la relajación de tensiones que tiene lugar al someter al filamento a una historia térmica. En efecto, la disminución del módulo de almacenamiento  $E'$  con el tratamiento térmico, se aprecia en la Fig. 6. Por el contrario, puede observarse en la Fig. 7 que los valores de  $\text{tg } \delta$  no varían en intensidad al someter la muestra, a la citada historia y solamente lo hacen en la posición relativa de los máximos.

En la Fig. 5 pueden observarse las variaciones de los máximos del módulo de pérdida  $E''$  con la frecuencia, pudiéndose apreciar que el aumento de frecuencia determina asimismo un aumento en las temperaturas a las que aparecen los citados máximos. Se produce un desplazamiento simétrico de los máximos según el orden indicado en la Tabla I, aunque los valores correspondientes a la frecuencia de 35 Hz si bien mantienen tal simetría en lo que a la temperatura se refiere, no lo hacen en cuanto a la forma e intensidad de la curva. De cualquier modo las medidas de  $\text{tg } \delta$  con el Rheovibron, a frecuencias de 35 Hz son menos reproducibles, tal como se ha comprobado en otros casos (4).

Otro punto digno de mención es el que se refiere al cálculo de la energía de activación de los procesos de relajación, suponiendo que se cumple la ecuación de Arrhenius.

$$f = f_0 \exp ( - \Delta H_a / RT ) \quad (\text{IV-20})$$

De la representación de  $\ln f$  frente a  $1/T$  pueden obtenerse las energías de activación de cada una de las relajaciones, a partir de las pendientes de las rectas. Según puede verse en la Fig. 8, las energías correspondientes a cada una de las relajaciones observadas en el poli(óxido de decametileno) son 99 y 6,5 Kcal./mol. para las relajaciones I y II respectivamente.

Fig 6

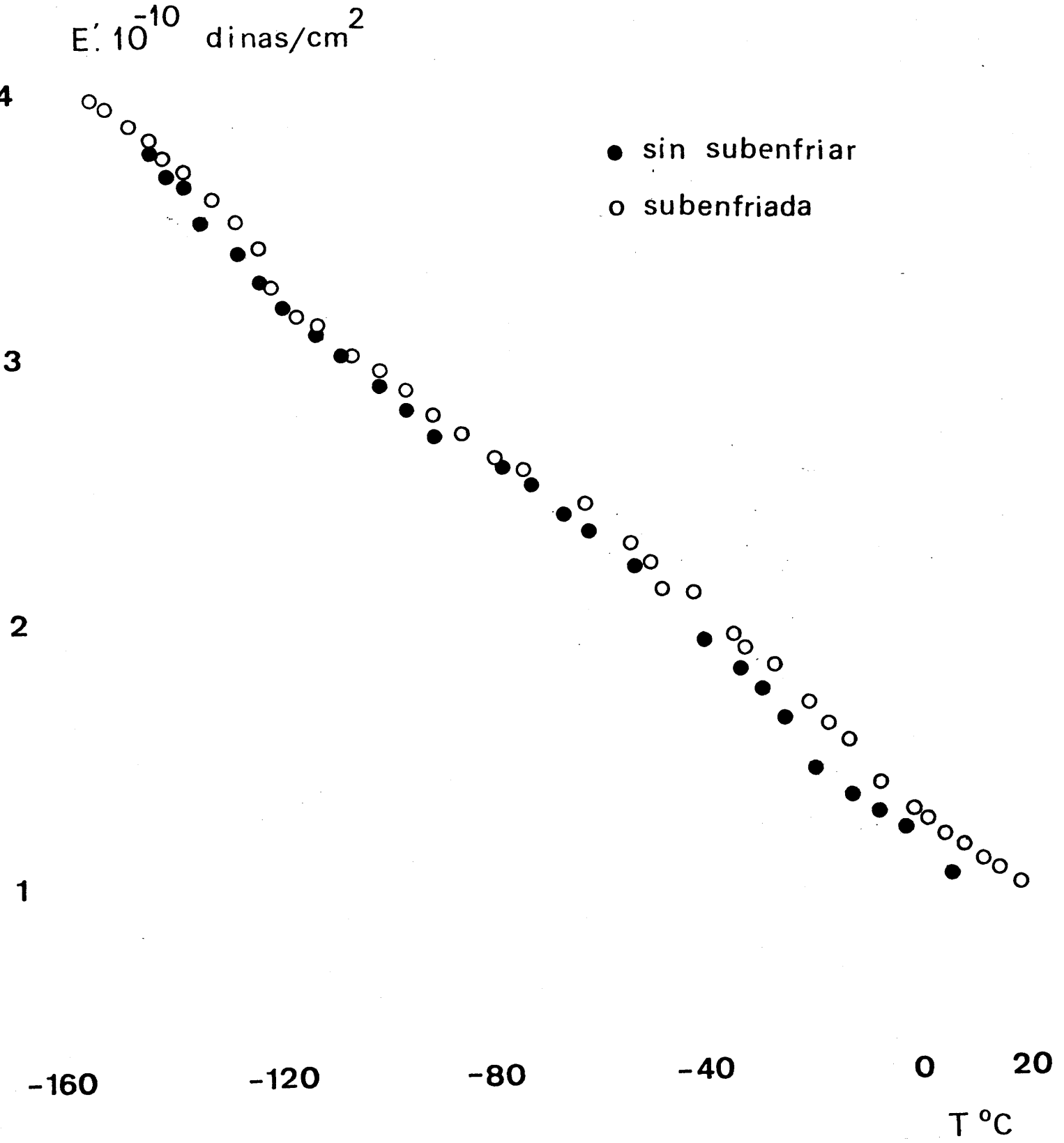


Fig 7

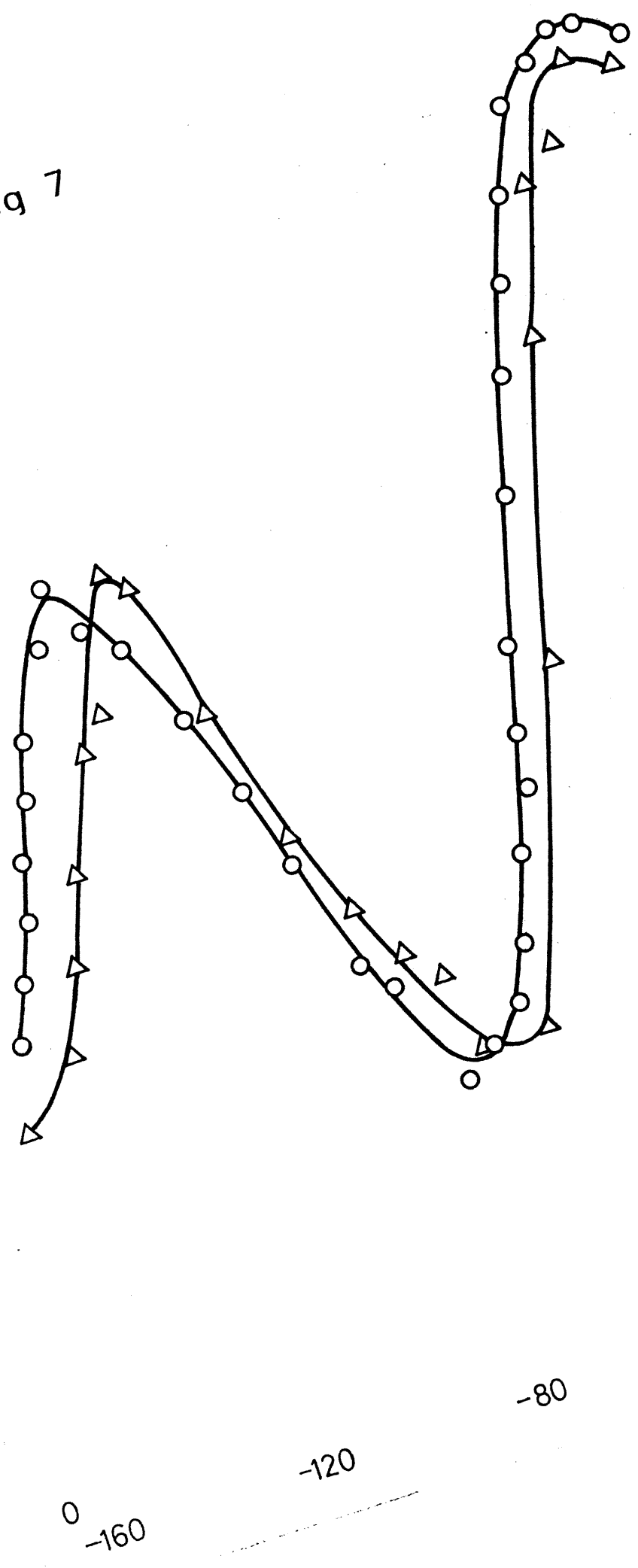
$\text{tg } \delta \cdot 10^2$

4,0

3,0

2,0

1,0



$T$  ( $^\circ\text{C}$ )

-40

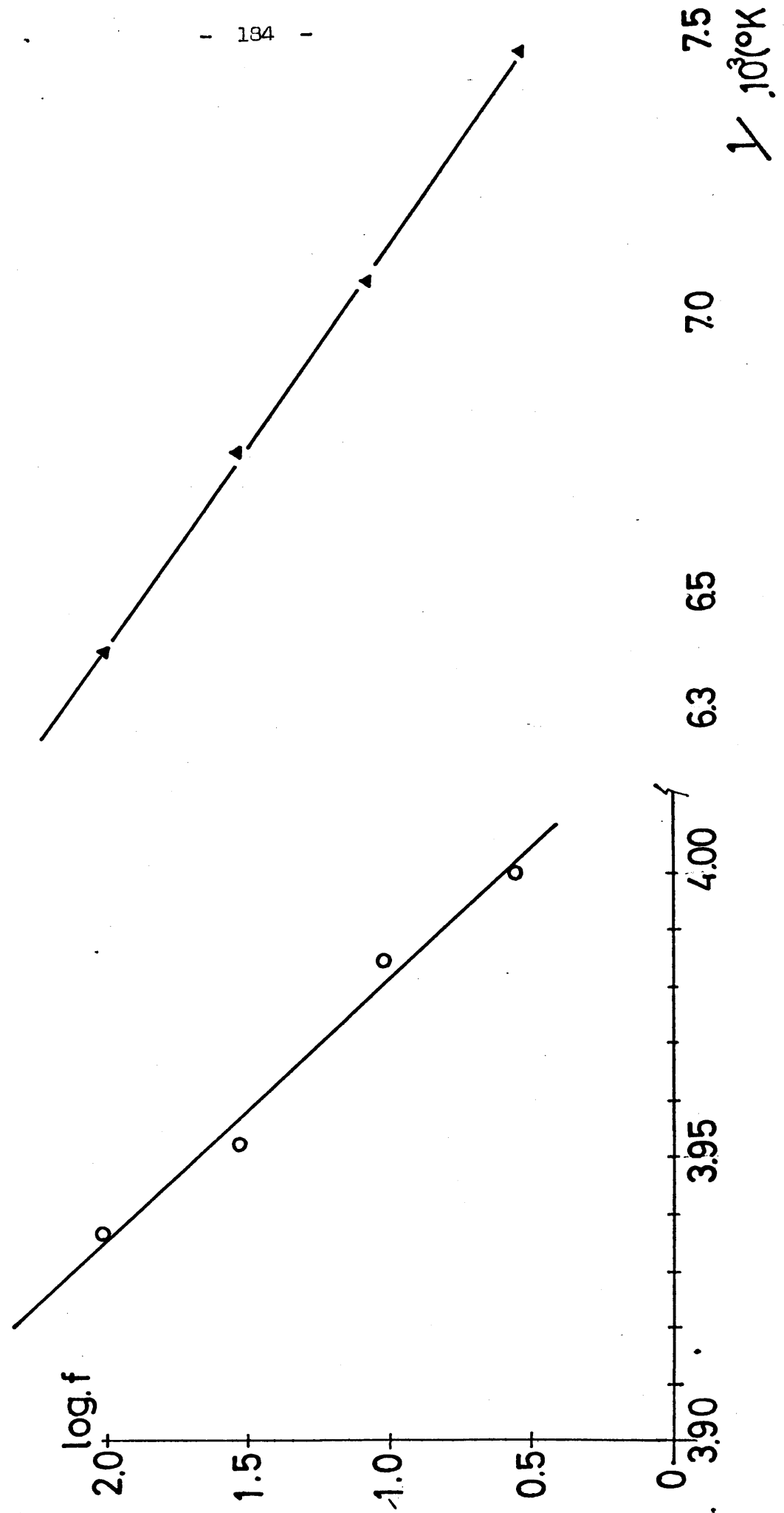
-80

-120

-160

- I ○  $E_a \approx 99$  Kcal/mol
- II ▲  $E_a \approx 65$  Kcal/mol

Fig 8



La asignación de las diferentes dispersiones viscoelásticas encontradas en polímeros cristalinos presenta serias dificultades y ha dado lugar a controversias importantes, especialmente en aquellos polímeros que por su simplicidad estructural deberían mostrar un comportamiento aparentemente más simple.

Una revisión sobre las distintas transiciones que experimenta un polímero cristalino fué realizada por Boyer en 1.963 (8) y más recientemente (9) este autor ha propuesto una serie de criterios para definir dichas transiciones utilizando una escala relativa de temperaturas, en polímeros cuya espina dorsal está constituida fundamentalmente por enlaces C-C o C-O sin que posean grupos laterales alquílicos.

En general, podemos indicar que las transiciones fundamentales que puede experimentar un polímero semicristalino son:

a).- Una transición principal de segundo orden o temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

b).- Una transición que ocurre a temperatura inferior a la de transición vítrea y que denominaremos  $T < T_g$ .

c).- Una transición relacionada con la estructura cristalina ( $T_a$ ).

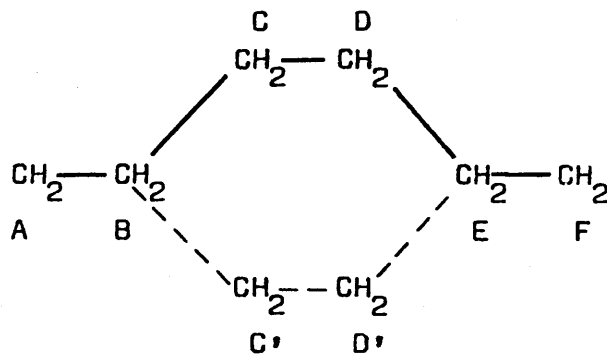
d).- La transición que ocurre a la temperatura de fusión  $T_m$ .

De entre ellas y como más importantes cabe destacar la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea principal. Analizada en el Capítulo III la temperatura de fusión, vamos a referirnos ahora a la temperatura de transición vítrea principal.

En el caso del polietileno, existe una fuerte controversia experimental y teórica y se han dado tres regiones diferentes para la citada transición, a saber: 250, 195, y 150° K (10). En el mismo caso se encuentran los poliéteres inferiores de los que se posee información, como el poli(óxido de etileno) y el poli(óxido de tetrametileno), hasta -

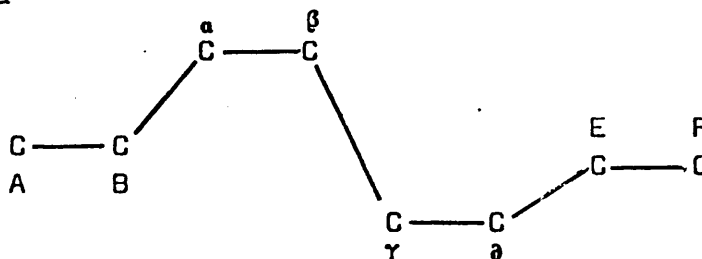
el punto de poderse afirmar que no existe una explicación satisfactoria para el espectro de relajación de estos poliéteres, ya que no existen datos sobre su temperatura de transición vítrea ni un espectro de relajación completo para sus copolímeros. La razón principal para la dificultad al asignar la temperatura de transición vítrea indicada, reside en la alta cristalinidad y por tanto su incapacidad de alcanzar un estado de muy baja cristalinidad o amorfo al ser subenfriados. Al mismo tiempo la relajación que ocurre o puede ocurrir en el estado vítreo por debajo de  $T_g$  corresponde a la posibilidad de movimiento de 3 a 5 secuencias metilénicas a lo largo de la cadena y según algunos autores esta transición es confundida generalmente con la  $T_g$  principal al presentarse solapada con ella. Boyer (11) ha llegado a proponer una doble  $T_g$  para los polímeros con cristalinidad relativamente alta, una obtenida por extrapolación a cristalinidad cero, y otra a más alta temperatura, característica del polímero cristalino.

Sin embargo la distinción entre  $T < T_g$  y  $T_g$  no ha sido observada experimentalmente en la mayoría de los polímeros. Willbourn (12) ha descrito las relajaciones a  $T < T_g$  como debidas a movimientos de grupos metilénicos en la fase amorfa del polímero, a temperaturas comprendidas entre  $-110^\circ \text{C}$  y  $-125^\circ \text{C}$ , comprobando que la posición relativa de dicha relajación era una función de los grupos contiguos a la cadena metilénica, dependiendo de la polaridad o de las limitaciones estéricas que originaran aquellos. En este sentido la relajación más baja conocida del polietileno ( $-125^\circ \text{C}$ ) la atribuyó, al movimiento de 4 o 5 grupos  $-\text{CH}_2-$  habiéndose propuesto tres modelos distintos para justificar esta transición. El modelo de Boyer (8) corresponde al esquema siguiente

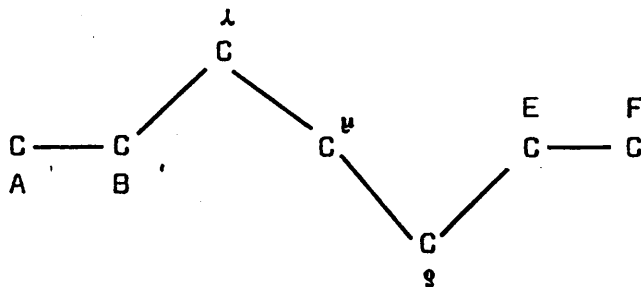


en el que AB y EF son colineales y solamente C y D pueden girar a posiciones alternativas C' D'.

El modelo de Schatzki (13) denominado de manivela, responde al siguiente esquema



donde los enlaces AB y EF son colineales y los átomos de carbono que componen la manivela están en una celdilla cúbica. Este movimiento de manivela parece más probable que el propuesto por Boyer (8). Finalmente Wunderlich (14) propuso que en los movimientos existentes en el polietileno a baja temperatura están implicados grupos de tres metilenos, según el esquema adjunto.



en el que los enlaces AB y EF son colineales y se mueven los otros tres átomos de carbono.

Cualquiera de estos modelos corresponde, por tanto, al movimiento de una sección muy pequeña de la cadena polimérica, en contraste con el movimiento microbrowiano que representa el producido por 50 grupos - de la citada cadena. De acuerdo con Boyer (9), la localización de  $T < T_g$  con respecto a  $T_g$  o la relación de ambas viene dada por la ecuación:

$$(T < T_g) = 0,75 T_g \quad (\text{a } 100 \text{ Hz}) \quad (\text{IV-21})$$

Sin embargo en el caso del polietileno lineal tanto en polímeros comerciales como en fracciones homogéneas, utilizando medidas dinámicas, no se ha encontrado evidencia sobre la transición a  $-80^\circ \text{C}$  prevista por Boyer como la  $T_g$ , recientes trabajos de Illers (15) y Pereña, Fatou - - (16) sobre muestras fraccionadas han demostrado una relación directa entre la cristalinidad de la muestra y la temperatura  $T_\gamma$  a que se produce la relajación debida a los grupos metilénicos, corrientemente denominada relajación  $\gamma$ ; por lo que es contradictorio considerar esta relajación como la que ocurre a  $T < T_g$ , que debe ser independiente de la cristalinidad. Esto implica o la ausencia de una transición por debajo de la  $T_g$  principal o la superposición de ambas, indetectable experimentalmente e incluso de difícil diferenciación energética, ya que las variaciones postuladas estriban exclusivamente en el número de grupos metile

nos implicados en el movimiento, Por ello, las energías de activación - de cualquiera de los dos procesos postulados,  $T < T_g$  y  $T_g$ , deben ser - - prácticamente idénticas, con lo cual la diferenciación  $T < T_g$  y  $T_g$  en el polietileno no es posible.

Como hemos comentado anteriormente no existe en la bibliografía información adecuada sobre el análisis del espectro de relajación de polímeros, aunque para los primeros términos de la serie se ha asignado como  $T_g = - 85^\circ \text{C}$  (17,18) no existiendo ningún dato sobre el poli(óxido de decametileno.) La relajación encontrada por nosotros para una frecuencia de 3,5 Hz corresponde a  $- 139^\circ \text{C}$ , y presenta una energía de activación del orden de 6,5 Kcal./mol. La citada relajación la hemos asignado a la  $T_g$  principal; y como corresponde a la mayor flexibilidad del enlace éter, su energía de activación es ligeramente inferior a la de la  $T_g$  del polietileno para la que se han obtenido valores comprendidos entre 6 y 20 Kcal./mol (8, 19, 20).

Por otro lado, la relajación I detectada en el poli(óxido de decametileno) y que corresponde a  $- 23^\circ \text{C}$  para 3,5 Hz presenta una gran energía de activación, 99 Kcal./mol. La temperatura a la que ocurre - - coincide con la de la transición detectada mediante medidas dilatométricas descritas en el Capítulo III. Los coeficientes de expansión cúbica  $\alpha_I$  y  $\alpha_{II}$  corresponden a  $\alpha_I = 2,96 \cdot 10^{-4}$  y  $\alpha_{II} = 1,77 \cdot 10^{-4}$ . Dos - - criterios pueden establecerse para analizar esta transición como de segundo orden. El primero de ellos es considerar que el valor de - -  $\Delta \alpha = \alpha_I - \alpha_{II} = 1,19 \cdot 10^{-4}$ , muy pequeño para considerarla una transición vítrea. Por otro lado Simha y Boyer (21) han establecido la relación  $\Delta \alpha T_g = \text{cte.} = 0,113$  y nuestros resultados dan para este producto - un valor muy pequeño, por lo que cabe desechar la asignación de dicha - transición como relacionada con la temperatura de transición vítrea.

Los polímeros cristalinos que presentan una alta cristalinidad manifiestan un pico de pérdida mecánica relacionado con la fase cristalina, con energías de activación relativamente altas del orden de 20 a 100 Kcal./mol. Dicha transición  $\alpha_c$  está relacionada con la estructura cristalina y puede corresponder a la rotación de cadenas dentro de los cristalitos, dependiendo fundamentalmente del tamaño de éstos. Este proceso en polietileno se presenta como un modo de relajación complejo, con dos o más picos, siendo dominante en polímeros cristalizados en bloque con alta cristalinidad. Boyer (9) ha sugerido que la relación  $T_{\alpha_c}/T_m$  tiende a 0,82 - 0,83 cuando se utilizan para la determinación frecuencias bajas disminuyendo al hacerlo la frecuencia. La energía de activación tan alta del proceso debe corresponder al hecho de que la región cristalina del polímero cristalizado en bloque es reglógicamente muy compleja.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- WARD, J.M.; "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley Interscience, London, New York, 1965
- 2.- TAKAYANAGI, M., Toyo Measuring Instruments Co. Ltd". Japan Vol. 29 abril (1969)
- 3.- FERRY, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley Interscience, New York 1.970
- 4.- "Toyo Measuring Instruments Co. Ltd." Japan Rheovibron Instruction Manual nº 17 agosto (1.969)
- 5.- PEREÑA, J.M. y FATOU, J.M.G., Anales de Física, 70, (1.974)  
(en prensa)
- 6.- PEREÑA, J.M. y FATOU, J.M.G., Rev. Plast. Modernos  
(pendiente de publicación)
- 7.- TAKAYANAGI, M., IMADA, K. y KAJIYAMA, T. J, Polym. Sci. C 15, 263 (1.966)
- 8.- BOYER, R.F. Rubber Chem. Technol. 36, 1.303 (1.963)
- 9.- BOYER, R.F., Conf. Invitada al IUPAC Macromolecular Symposium. Madrid (1.974)
- 10.- DAVIS, G.T. y KEBY, B., J. Appl. Phys. 44, 4274 (1.973)
- 11.- BOYER, R.F. Macromolecules 6, 288 (1.973)
- 12.- WILLBOURN, A.H., Trans. Faraday Soc. 54, 717 (1.958)
- 13.- SCHATZKI, T.F., J. Polym. Sci., 57, 496 (1.962)
- 14.- WUNDERLICH, B.J. Chem. Phys. 37, 2.431 (1.962)
- 15.- ILLERS, K.H., Kolloid, Z. 251, 394 (1.973)
- 16.- PEREÑA, J.M. y FATOU, J.M.G., Anales de Física, 68, 207 (1.972)

- 17.- WETTON, R.E. y ALLEN, S., Polymer, 7, 331 (1.966)
- 18.- READ, B.E. y WILLIAMS, G., Polymer London, 2, 239 (1.961)
- 19.- FECHHOLD, W., EISELE, V. y KNAUSS, G. Kolloid, Z. 196, 27 (1.964)
- 20.- FECHHOLD, W. y BLASENBREY, S., Angew. Makromol. Chem. 22, 3 (1.972)
- 21.- SIMHA, R. y BOYER, R.F., J. Chem. Phys., 37, 1.003 (1.962)

## CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación constituye una aportación original al estudio de la cinética de la cristalización a partir del estado fundido del poli(óxido de decametileno), de las temperaturas de fusión y transición, así como de los parámetros termodinámicos relacionados con las mismas.

Las conclusiones que pueden obtenerse de los resultados experimentales y teóricos descritos en los Capítulos precedentes, son las siguientes:

★ La policondensación del 1,10 decano diol catalizada por ácido sulfúrico conduce a polímeros lineales de pesos moleculares hasta 16.000, para los tiempos de reacción extremadamente largos y experimentalmente adecuados.

El fraccionamiento de este sistema, mediante la técnica de precipitación fraccionada en la mezcla benceno-metanol a temperatura elevada, conduce a fracciones homogéneas con pesos moleculares comprendidos en el intervalo de 1.000 a 16.000. El análisis de la distribución, da lugar a valores inferiores a los de la distribución más probable propuesta por Flory, como consecuencia de la pérdida de oligómeros durante el proceso de fraccionamiento.

★ La cristalización del poli(óxido de decametileno) a partir del estado fundido sigue la forma general y característica de la cristalización de polímeros, a los bajos subenfriamientos utilizados.

★ Los parámetros de velocidad de la cristalización para un subenfriamiento dado demuestran la gran influencia del peso molecular en la velocidad de cristalización. A la temperatura de cristalización de 73° C, por ejemplo, el tiempo necesario para completar el 50% de la transformación, es más de mil veces mayor para la fracción de peso molecular 15.600 -- que para la fracción de peso molecular 2.000. La dependencia de la velocidad de cristalización con respecto al peso molecular reside en diferencias en la energía libre de nucleación y en la energía de transporte en la interfase líquido--cristal.

Cuando las dimensiones críticas y las concentraciones de unidades de cadena requeridas para la nucleación se reducen, disminuyendo la temperatura de cristalización, la influencia del peso molecular no es tan acusada y llega a desaparecer.

★ El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización parece demostrar que la energía interfacial en la cara 001 del cristal cambia con el peso molecular. Dicha -- energía libre interfacial por cadena, aumenta a medida que -- lo hace el peso molecular, como consecuencia de la disminu-- ción en la relación entre el tamaño del cristalito y de la -- macromolécula extendida. Cuando el tamaño crítico del núcleo es pequeño comparado con la longitud de la cadena, existe un gran número de unidades que emergen de la cara 001, dando lu-- gar a interfases distorsionadas y, por tanto, a energías in-- terfaciales altas.

★ El análisis directo del coeficiente de temperatura para cadenas de peso molecular finito demuestra la validez de dicho modelo para describir la cristalización de polímeros, independientemente de que se estipule una nucleación tri o bidimensional, y de los valores asignados a las energías libres interfaciales, demostrando inequívocamente que el proceso de cristalización en polímeros está gobernado por el proceso de nucleación del sistema y que cuando se estipula la variación en la energía libre interfacial en la cara 001 del cristal con el peso molecular, la transformación viene descrita por una función única de la energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable.

★ El análisis de la influencia de la temperatura de cristalización en la temperatura de fusión, demuestra que cuando se utilizan métodos de extrapolación a baja cristalinidad la temperatura de fusión en equilibrio que se obtiene para peso molecular infinito es unos grados más alta que la temperatura de fusión experimental. Dicha temperatura que corresponde a 365° K es también superior a la que se obtiene por métodos de extrapolación después de completar la cristalización.

La entalpia de fusión, determinada por extrapolación a cristalinidad completa, o bien por el método de diluyentes en los sistemas poli(óxido de decametileno) decalina, tetralina, corresponde a 65 cal/gr. Comparado dicho calor de fusión con el del polietileno y referido al número de grupos metilenos presentes, la concordancia es excelente.

★ El estudio dinámico de este sistema demuestra la existencia de dos transiciones de segundo orden a - 117° C y - 19° C

(para una frecuencia de 110 Hz.). La primera de las transiciones corresponde a la rotación de grupos metilénicos y está relacionada con la transición vítrea del sistema, y la segunda - de ellas, se ha atribuido a una transición en la fase cristalina.