TESIS CON CARÁCTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

AUTOR: LEONARDO AURELIO BALDENEGRO PÉREZ

TITULO: **ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE HOMOPOLÍMEROS DE PET, PCT Y COPOLÍMEROS AL AZAR DE P(ET/CT) EN FUNCIÓN DEL SUPERENFRIAMIENTO**

ASESORES: **Dr. Dámaso Navarro Rodríguez** FIRMA: _____

Dr. Francisco Javier Medellín Rodríguez FIRMA: _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular de Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coah., a 28 de junio de 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General
del CIQA

[redacted]

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Estudio de la Cristalización y Fusión de Homopolímeros de PET, PCT y copolímeros al azar de P(ET/CT) en Función del Superenfriamiento

Presentada por:

M.C. LEONARDO AURELIO BALDENEGRO PÉREZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesores:

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez (CIQA)

Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez (UASLP)

Saltillo, Coahuila Junio de 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN DE HOMOPOLÍMEROS DE PET, PCT Y COPOLÍMEROS AL AZAR DE P(ET/CT) EN FUNCIÓN DEL SUPERENFRIAMIENTO

Presentada por:

LEONARDO AURELIO BALDENEGRO PÉREZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Asesorada por:

DR. DÁMASO NAVARRO RODRÍGUEZ
DR. FRANCISCO JAVIER MEDELLÍN RODRÍGUEZ

SINODALES

Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villareal
Secretario

Dr. Saúl Sánchez Valdés
1er. Vocal

Dr. Virgilio González González
2do. Vocal

Dr. Carlos Alberto Avila Orta
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Junio de 2006

DECLARACION

Declaro que la información contenida en la parte Experimental y de Resultados del presente documento fueron realizados durante las actividades de investigación para el desarrollo de mi trabajo de tesis, dicha información pertenece al Centro de Investigación en Química Aplicada.

M.C. Leonardo Aurelio Baldenegro Pérez.

CIQA
CENTRO DE INFORMACIÓN
0 4 AGO 2006
RECIBIDO

Saltillo, Coahuila, México, Junio 2006

El presente trabajo de investigación fue realizado en el **Centro de Investigación en Química Aplicada** (CIQA), con el apoyo del mismo centro y además con el apoyo del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) a través de la beca doctoral No. 124660.

También se agradece a **Voridian de México S.A. de C.V.** y **AKRA Polyester S.A. de C.V.** por los materiales proporcionados para la realización del presente trabajo.

DEDICATORIA

Dedico el presente documento a:

Al **Señor**, **Dios**, quien a través de su hijo **Jesucristo** me permitió lograr esta victoria en mí, comenzar como científico-investigador.

A mis Padres **José Aurelio Baldenegro Esquer** y **Gema Pérez López**, por darme los valores y sacrificar parte de su vida en su hijo, y tener confianza en mi.

A mi hermana **Francisca Nerea Baldenegro Pérez**, por su bondad y maravillosa amistad, por su gran corazón.

A mi hermano **José Manuel Baldenegro Pérez**, porque se que también llegarás lejos, te animo a lograrlo, llegar también a Doctor en Ciencias.

A mi hermano **Raúl Eduardo Baldenegro Pérez**, porque tienes el futuro por delante y puedes sacar el máximo provecho de él, y también deberás de llegar lejos, a ti te digo ánimo y esfuérzate!

A **Mireya Hernández Molina**, porque aunque comenzó una etapa en mi vida, no consiguió terminarla, y a pesar de los malos tiempos, también hubo buenos. Espero estés bien donde quiera que te halles.

A mis mejores amigos, de toda la vida: **Ing. Armando Roberto Esquivel López, Sr. Alfredo García Mercado, Ing. Francisco Rosendo Alderete Castillo, Dra. Gabriela Martínez Vázquez, M.C. Rosa Idalia Narro Cespedes**.

A **aquellos** que contribuyeron con sus ánimos a que esto llegara a feliz término, y que al ser muchos, sería imposible escribirlos todos, a **ellos**, muchas gracias, y que también tengan éxito en sus vidas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a las siguientes personas e instituciones:

Al **Dr. Dámaso Navarro** por su generoso apoyo y amabilidad en la realización de mi tesis.

Al **Dr. Ben Hisao** por las facilidades prestadas en la Universidad Estatal de Nueva York (SUNY) y el Laboratorio Nacional de Brookhaven en el Sincrotrón (BNL-NLS).

Al **Dr. Francisco Medellín** por su colaboración en el presente trabajo.

A mis sinodales **Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villareal, Dr. Saúl Sánchez Váldes, Dr. Virgilio González González** por la gentileza de leer el documento y proporcionar buenas recomendaciones. Un especial agradecimiento al **Dr. Carlos Alberto Avila Orta** por las facilidades prestadas cuando estuve en Nueva York y por sus múltiples consejos.

Al personal del CIQA por su ayuda y/o colaboración en el préstamo de equipo o realización de experimentos:
M.C. Blanca Huerta Martínez y **Dr. Roberto Benavides Cantú** por los equipos de caracterización calorimétrica.
Lic. Josefina Zamora Rodríguez por el equipo de POM.
M.C. Silvia Solís y **M.C. Esmeralda García** por el equipo de SEM.
L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar por el equipo de FTIR.
L.Q. María Concepción González Cantú por el equipo Instron.
M.C. Jesús Guadalupe Quiroz López, L.C.Q. Sandra Peregrina García Rodríguez, M.P. Alfredo Cárdenas Quiñónez por los equipos para medición de propiedades mecánicas.
L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla y **M.C. Teresa Rodríguez Hernández** por el ánálisis en HPLC.

Al **Brookhaven National Laboratory** (BNL) por el uso de las instalaciones para uso de la radiación sincrotrón.

A la **Universidad Estatal de Nueva York** (SUNY) por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN ..... **i**

1. INTRODUCCIÓN **1**

2 ANTECEDENTES **2**

2.1 Cristalización isotérmica 2

2.1.1 Cristalización de la masa 2

2.2 Modelos de fusión 4

2.2.1 Hipótesis de recristalización 4

2.2.2 Hipótesis de cristalización secundaria 5

2.3 Propiedades mecánicas en materiales cristalinos 7

2.3.1 Efecto de la cristalinidad 8

2.3.2 Efecto del peso molecular 8

2.3.3 Efecto de copolímeros y plastificantes 8

2.4 Cristalización y fusión experimental del PET 9

2.5 Cristalización y fusión experimental del P(ET/CT) 14

2.6 Cristalización y fusión experimental del PCT 17

2.7 Importancia y relevancia del trabajo 18

3. HIPÓTESIS **19**

4. OBJETIVOS **20**

5. MATERIALES, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS **21**

5.1 Materiales 21

5.2 Técnicas experimentales y métodos de análisis 23

5.2.1 Microscopía óptica de luz polarizada (POM) 23

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 25

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 26

5.2.4 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) 28
5.2.5 Calorimetría de barrido diferencial modulada (MDSC) 30
5.2.8 Dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS) 32
5.2.9 Dispersión de rayos X en ángulos bajos en tiempo resuelto (TR-SAXS) 34
5.2.8 Difracción de rayos X en ángulos amplios (WAXD) 35
5.2.9 Difracción de rayos X en ángulos amplios en tiempo resuelto (TR-WAXD) 36
5.2.10 Máquina universal de tensión y flexión 37
5.2.11 Impacto Izod 39
5.2.12 Durómetro 39

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS 40
6.1 Análisis de la cristalización y fusión de homopolímeros de PET 40
6.1.1 Análisis de la fusión de homopolímeros de PET por DSC y MDSC 40
6.1.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en homopolímeros de PET 50
6.1.2.1 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD 50
6.1.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS 53
6.1.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM 60
6.1.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en homopolímeros 65
6.1.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD 65
6.1.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS 66
6.2 Análisis de la cristalización y fusión de copolímeros de exclusión 70
6.2.1 Fusión de copolímeros de P(ET/CT) de exclusión por DSC y MDSC 70
6.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en copolímeros de exclusión 74
6.2.2.1 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD 74
6.2.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS 77
6.2.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM 81
6.2.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en copolímeros de exclusión. 85
6.2.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD 85
6.2.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS 85

6.3 Análisis de la cristalización y fusión de copolímeros de inclusión..... 88
6.3.1 Fusión de copolímeros de P(ET/CT) de inclusión cristalizados isotérmicamente. 88
6.3.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en copolímeros de inclusión..... 94
6.3.2.1. Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD..... 94
6.3.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS..... 96
6.2.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM..... 99
6.3.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en copolímeros de inclusión.. 103
6.3.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD..... 103
6.3.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS..... 104
6.4 Modelos morfológicos de cristalización y fusión..... 106
6.4.1 Cristalización..... 106
6.4.2 Fusión..... 108
6.5 Propiedades mecánicas en muestras de PET cristalizadas isotérmicamente..... 111
6.5.1 Análisis de elongación y flexión..... 112
6.5.2 Análisis de dureza e impacto izod..... 113
6.5.3 Modelos morfológicos para la elongación de muestras cristalinas..... 115

7. CONCLUSIONES..... 116

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 120

9. TRABAJO A FUTURO..... 126

10 LISTA DE TABLAS, FIGURAS, SÍMBOLOS Y GLOSARIO..... 127

11 APENDICE 138
11.1 Teoría y principio del SAXS..... 138
11.2 Función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$..... 144
11.3 Función de distribución interfacial $g_1(r)$..... 146
11.4 Obtención de los parámetros morfológicos a través del análisis de datos de SAXS.... 148

RESUMEN

En el procesamiento de la mayoría de los termoplásticos se producen gradientes térmicos, mismos que inducen a su cristalización y/o fusión. Debido a que la cristalización del material afecta directamente sus propiedades, es pues de interés conocer lo que ocurre durante el procesado a nivel morfológico. En el presente trabajo se buscó estudiar homopolímeros de PET, PCT y sus copolímeros de P(ET/CT) el fenómeno de cristalización desde un punto de vista isotérmico y en la masa, su respectiva fusión, así como realizar un análisis de propiedades mecánicas.

Inicialmente, se estudió la naturaleza de la cristalización isotérmica de homopolímeros de PET utilizando diferentes técnicas experimentales. Las temperaturas de cristalización (Tc) partieron desde 140°C hasta 230°C, encontrándose la presencia de tres comportamientos morfológicos. En la primera región (bajas Tc) se encontró por microscopía (SEM y POM) una morfología esferulítica pequeña (radio de aprox. 10 μm) con estructuras cristalinas pequeñas y delgadas así como baja cristalinidad por WAXD. En la segunda región (Tc intermedias) la morfología esferulítica mediana mostró dos tipos de estructuras cristalinas: gruesas y delgadas, observándose además que la cristalinidad se incrementa hasta alcanzar un máximo en esta región. En la última región (altas Tc) las esferulitas fueron grandes (radio de aprox. 40 μm) con la presencia de una sola familia de estructuras gruesas, aunque con mayores regiones amorfas con una notoria disminución en la cristalinidad. Utilizando radiación sincrotrón, el análisis por TR-WAXD mostró la típica estructura triclínica en los homopolímeros así como una cinética de la cristalización más rápida en la segunda región, mientras que en la última región esta fue más lenta como también pudo verse por POM. Por SAXS y TR-SAXS se encontró un aumento en el periodo largo y espesor cristalino al incrementarse Tc, corroborando la presencia de cristales más gruesos en la última región. El análisis en toda la masa mostró que en la segunda región se presenta una mayor cantidad de cristales secundarios, como se observó por SEM. El aumento del peso molecular así como la presencia de los comonómeros de exclusión e inclusión molecular originaron una más lenta cristalización del material, mayores secciones amorfas y menores espesores cristalinos, deduciéndose que los cristales

formados son menos perfectos comparados a los de bajo peso molecular o al homopolímero de PCT.

Posteriormente, el análisis de la fusión en homopolímeros de PET se realizó a partir de muestras cristalizadas isotérmicamente en un rango de 140°C hasta 230°C, encontrándose la presencia de tres comportamientos diferentes. En la primera región (bajas Tc) se encontró por calorimetría (DSC) la presencia de una endoterma de alta temperatura mientras que por modulado (MDSC) se dedujo una alta recristalización durante la fusión de una sola familia cristalina durante el proceso. En la segunda región (Tc intermedias) se presentó triple fusión, así como una disminución de la recristalización asociada a la alta presencia de cristales secundarios. En la última región (altas Tc) se observó una sola endoterma con muy poca recristalización. Al encontrarse una sola familia cristalina se propuso que no hubo engrosamiento durante la fusión, y que lo anterior ocurrió durante la cristalización isotérmica. Así mismo, TR-WAXD mostró un comportamiento de fusión por etapas en la segunda región, similar a lo observado por POM. Finalmente, el análisis de dispersión de rayos X en tiempo resuelto (TR-SAXS) mostró que hay mayor engrosamiento cristalino durante la fusión de muestras cristalizadas a bajas Tc, corroborando la alta recristalización en esa región. Así mismo, el incremento del peso molecular o del copolímero de exclusión provocó una aparición más temprana de cristalización secundaria; es decir, a bajas temperaturas de cristalización, así como una menor recristalización de los cristales durante la fusión. Para el caso del copolímero de inclusión, se observó poca cristalización secundaria y baja recristalización.

A partir de los resultados anteriores fueron propuestos modelos morfológicos tanto para la cristalización isotérmica como para la fusión, para bajas, medianas y altas temperaturas de cristalización.

Finalmente, de manera complementaria se realizó un estudio de propiedades mecánicas partiendo de muestras cristalizadas a diferentes temperaturas de cristalización. De estos resultados se generaron modelos que explican lo que ocurre en cada región de cristalización.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros termoplásticos semicristalinos constituyen una familia muy importante dentro de los polimeros sintéticos. Su característica principal es que forman zonas ordenadas (cristalinas) las cuales se alternan con zonas desordenadas (amorfas) bajo condiciones de cristalización. Algunos de los termoplásticos más conocidos son el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilen tereftalato (PET) y poliamidas (PAs) (Wunderlich, 1980).

Durante las operaciones de transformación industrial, como es el caso de extrusión, inyección, moldeo, mezclado, etc., existen generalmente diferencias importantes de temperatura por lo que, dependiendo del tipo de operación, se puede presentar cristalización isotérmica o dinámica. La primera implica fundir el polímero para inmediatamente enfriarlo a una temperatura específica. La segunda ocurre al cristalizar la muestra desde el estado fundido o desde el estado amorfo a una velocidad de enfriamiento o calentamiento generalmente controlada (Ozawa, 1970). El producto de la cristalización en términos de la morfología cristalina, afecta a las propiedades del producto y particularmente a las mecánicas. Por lo tanto, es importante conocer el impacto que tiene la cristalización sobre estas propiedades, aunque también es de interés científico el determinar los mecanismos moleculares de la formación de cristales. Esto último para modelar e incluso poder predecir el comportamiento de los polímeros bajo condiciones de cristalización (Nielsen y Landel, 1994).

En las siguientes secciones se discuten de manera detallada conceptos importantes de la cristalización y fusión de polímeros, así como su efecto en las propiedades mecánicas, finalmente, y por ser el punto central en este trabajo, se expone el estado del arte en cuanto a la cristalización y fusión experimental reportada para el poli(etilen tereftalato) (PET), los copolímeros de poli(etilen tereftalato/ciclohexilen tereftalato) (P(ET/CT)) y poli(cicloexilentereftalato) (PCT), que son los materiales problema de este trabajo.

2. ANTECEDENTES

2.1 Cristalización isotérmica

La cristalización de polímeros puede considerarse desde dos puntos de vista, el primero es un análisis a nivel de toda la masa o macroscópico, mientras que el segundo corresponde a un análisis a nivel molecular o microscópico (Schultz, 1974).

2.1.1 Cristalización de la masa

La cristalización de la masa puede a su vez analizarse desde dos perspectivas, la isotérmica y la dinámica. Para propósitos del presente trabajo, solamente se revisará la cristalización isotérmica.

Uno de los primeros estudios de cristalización de la masa fue realizado por Avrami (1939, 1940, 1941) quien propuso que el crecimiento de un cristal sigue un patrón característico y universal definido por una ecuación exponencial conocida como ecuación de Avrami y representada por:

$$\phi = (1-\theta) = \exp(-K\, t^{n}) \qquad (1)$$

en donde ϕ es la fracción amorfa (no cristalina) del material a un tiempo t, θ es la fracción cristalina a un tiempo t, K es la constante de cristalización que depende de la temperatura, t es el tiempo de cristalización y n es el índice de Avrami, el cual da información sobre la nucleación, la geometría de crecimiento y el proceso que controla el crecimiento de los cristales (Schultz, 1974).

Existen dos etapas importantes en la cristalización isotérmica, la primera corresponde a bajos tiempos de cristalización. En esta etapa, la velocidad de crecimiento es típicamente lineal (cristalización primaria). La segunda etapa corresponde a altos tiempos de cristalización y es aquella en donde la velocidad de crecimiento cristalino ya no es lineal y se denomina cristalización secundaria. Por lo tanto, la validez del modelo se ve limitada a bajos tiempos de cristalización; es decir, en donde la ecuación lineal se ajusta adecuadamente. La ecuación (1) puede linearizarse de la siguiente manera:

$$\ln(-\ln(1-\theta)) = n \ln t + \ln K \qquad (2)$$

Al aplicar la ecuación (2) a resultados experimentales; es decir, al gráficar $-\ln \ln (1-\theta)$ contra $\ln(t)$ se obtiene una línea recta con pendiente n y una intersección con el eje de las ordenadas correspondiente a la constante K. El índice n puede variar desde ½ hasta 4 y a partir de éste puede determinarse el tipo de nucleación, la geometría de crecimiento y el tipo de control de crecimiento cristalino utilizando tablas bien conocidas de la literatura.

En la tabla 2.1 se muestran los coeficientes de Avrami y su interpretación en términos de tipo de nucleación, geometría y control de crecimiento.

Tabla 2.1 Tabla de los coeficientes de Avrami y su interpretación morfológica (Schultz, 1974).

n (Índice de Avrami)	Tipo de Nucleación	Geometría de crecimiento	Control de crecimiento
1/2	Instantánea	Cilíndrico	Difusión
1	Instantánea	Cilíndrico	Interfase
1	Instantánea	Disco	Difusión
1 ½	Instantánea	Esfera	Difusión
1 ½	Homogénea	Cilindro	Difusión
2	Instantánea	Disco	Interfase
2	Homogénea	Disco	Difusión
2	Homogénea	Cilindro	Interfase
2½	Homogénea	Esfera	Difusión
3	Instantánea	Esfera	Interfase
3	Homogénea	Disco	Interfase
3½	-	-	-
4	Homogénea	Esfera	Interfase

2.2 Modelos de fusión

La fusión es termodinámicamente una transición de primer orden y puede ser descrita en términos matemáticos. Por otro lado, la fusión también puede analizarse en forma fenomenológica. como se muestra en la figura 2.1 (Zhou y Clough, 1988; Lattimer y col., 1992; Hsiao y col, 1993; Al Raheil, 1994; Medellín-Rodríguez y col., 1995, 1996; Verma, 1996; Yamamoto, 2001).

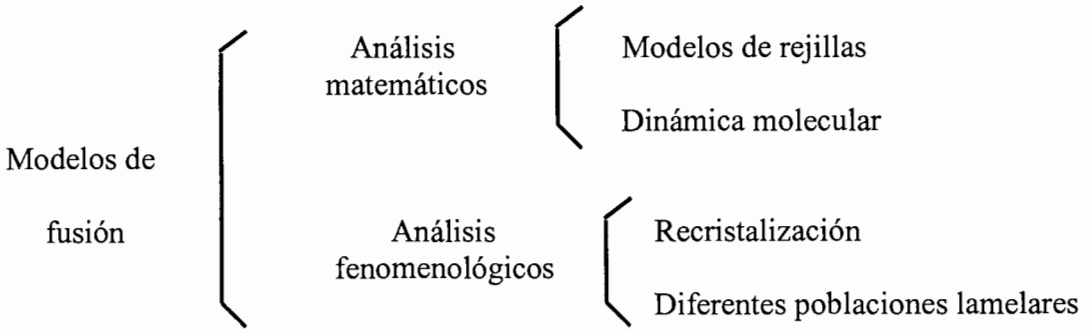


Fig 2.1 Diagrama esquemático donde se muestran los diferentes modelos de fusión en polímeros semicristalinos.

El presente trabajo se ubica en el área fenomenológica, aunque es de esperarse que en el futuro los conceptos lleven a aproximaciones matemáticas. Existen básicamente dos hipótesis fenomenológicas para explicar el comportamiento de fusión múltiple observado en termoplásticos semicristalinos: la fusión-recristalización-fusión y la fusión de diferentes especies cristalinas (cristalización primaria y secundaria).

2.2.1 Hipótesis de recristalización

La hipótesis de recristalización surgió como uno de los primeros intentos para explicar la fusión múltiple en polímeros semicristalinos y fue propuesta inicialmente por Roberts (1969, 1970) quien trató de explicar con ella la existencia de dos endotermas de fusión en PET obtenidas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Posteriormente numerosos trabajos han utilizado esta hipótesis para explicar el comportamiento de fusión múltiple en otros polímeros como el poli(aril eter eter cetona) (PEEK) y el poli(etilen naftaleno) (PEN) incluyendo al mismo PET (Groeninckx y col., 1980; Zhou y Clough, 1988; Al Raheil, 1994).

La hipótesis de recristalización propone que durante el calentamiento los cristales recristalizan (engrosan) y funden a una endoterma de alta temperatura (Roberts, 1970). La base de la hipótesis es que experimentalmente se ha observado que al disminuir la velocidad de calentamiento la endoterma de más alta temperatura aumenta a expensas de la más baja, ocurriendo lo inverso al aumentar la velocidad de calentamiento. Lo anterior indica que conforme se disminuye la velocidad de calentamiento hay más tiempo (y energía) para que los cristales isotérmicos que fueron parcialmente fundidos puedan reorganizarse en estructuras cristalinas más ordenadas y de esta manera se fundan a una mayor temperatura de fusión (Roberts, 1970).

La hipótesis original ha sufrido una serie de cambios y actualmente se pueden encontrar diferentes interpretaciones al mecanismo de recristalización considerándose diferentes formas en que los cristales recristalizan en términos del número de endotermas observadas (Groeninckx y col., 1980; Zhou y Clough, 1988; Al Raheil, 1994).

2.2.2 Hipótesis de cristalización secundaria

Como tal no existe una única hipótesis respecto a la cristalización secundaria, sino diferentes versiones de la misma para explicar el origen de endotermas en base a las características morfológicas de los cristales. Uno de los primeros autores que propusieron estas ideas fueron Cebe y Hang (1986) y Basset y col. (1988). La cristalización secundaria puede observarse a partir de la aplicación del modelo de Avrami como una desviación de la pendiente inicial (relacionada con la cristalización primaria) a tiempos de cristalizacion altos (Schultz, 1974). Esta hipótesis ha sido también utilizada por otros autores para una diversidad de polímeros por lo que actualmente es una alternativa importante para explicar tanto la cristalización como la fusión de los termoplásticos semicristalinos (Hsiao y col, 1993; Lattimer y col., 1992; Verma, 1996; Medellín-Rodríguez y col., 1995, 1996).

La hipótesis propone que los cristales primarios se forman primero bajo condiciones de cristalizacion seguidos de los secundarios (estructuras cristalinas o lamelares subsidiarias aparentemente de naturaleza metaestable). Los primeros funden a temperaturas más altas mientras que los cristales secundarios desarrollaran endotermas a temperaturas más bajas durante la fusión.

En base al modelo de cristalización secundaria existen actualmente varios propuestos en la literatura que intentan explicar su naturaleza: inserción lamelar, donde los cristales secundarios crecen entre los cristales primarios (Hsiao y col, 1993), apilamiento lamelar en dos fases, donde se sugiere la presencia de bloques de cristales primarios seguidos de bloques de secundarios (Lattimer y col., 1992), apilamiento lamelar en tres fases, donde los cristales secundarios se forman en el líquido amorfo contenido entre los cristales primarios (Verma, 1996) y ramificaciones secundarias, donde los cristales secundarios de naturaleza metaestable toman forma de ramificaciones que surgen de los cristales primarios (Medellín-Rodríguez y col., 1995, 1996).

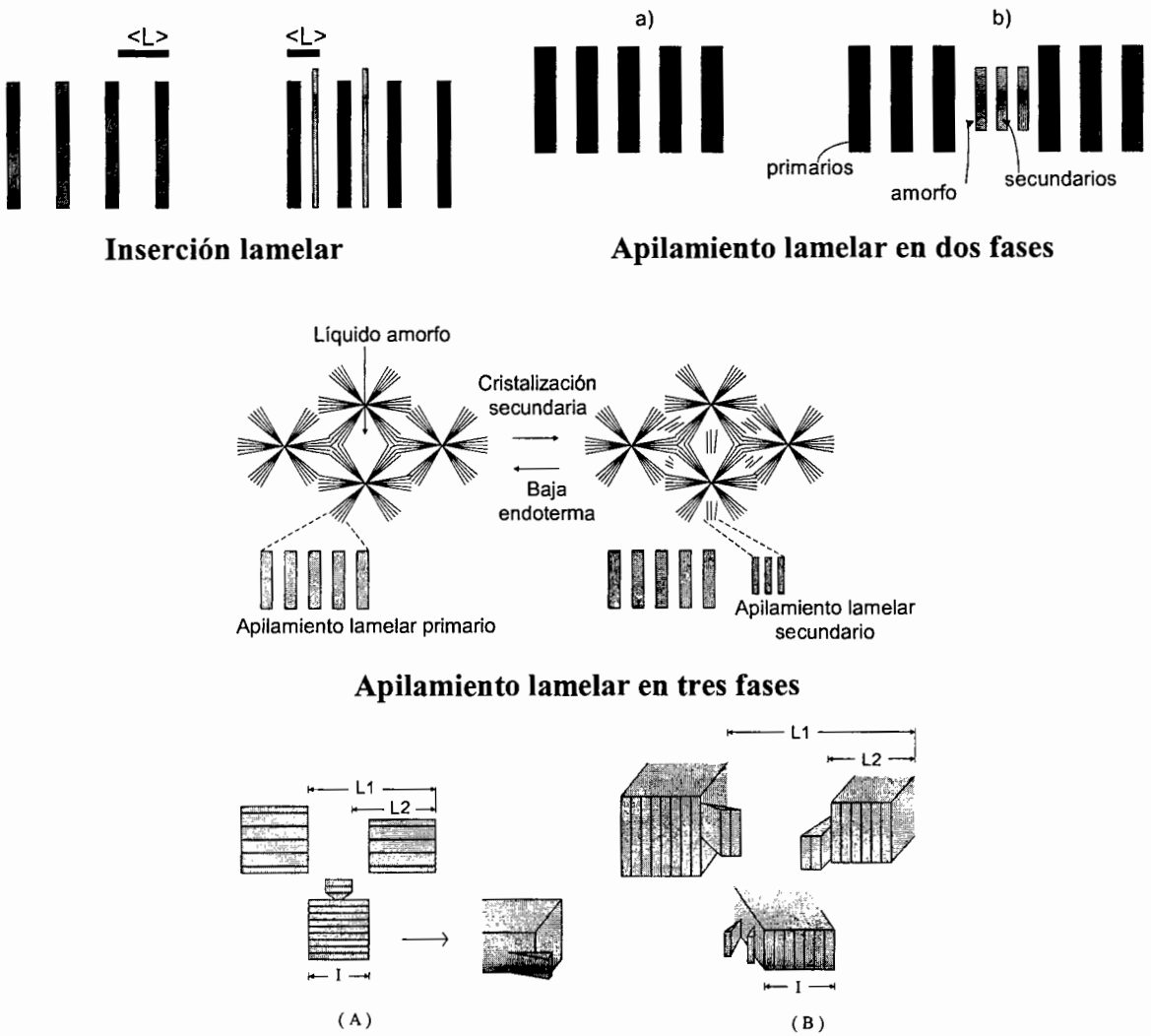


Fig 2.2 Diagramas esquemáticos de los diferentes modelos de cristalización secundaria.

2.3 Propiedades mecánicas en materiales cristalinos

Diversos factores estructurales determinan el comportamiento mecánico en los materiales poliméricos. Entre estos destacan por la naturaleza del polímero: el peso molecular, el grado de entrecruzamiento, ramificaciones, cristalinidad, morfología de los cristales, copolimerización, orientación molecular, etc. Además de los factores estructurales y moleculares citados anteriormente algunas variables externas o de procesamiento que también influyen son: la temperatura, la presión, la presencia de plastificantes tipo de deformación e historia térmica (Nielsen y Landel, 1994).

Una de las técnicas de medición de propiedades mecánicas más comunes es la de esfuerzo-deformación. Esta es muy utilizada por ser relativamente sencilla y reproducible. La figura 2.3 muestra los diferentes comportamientos típicos de esfuerzo-deformación esperados para diferentes materiales poliméricos utilizando este método.

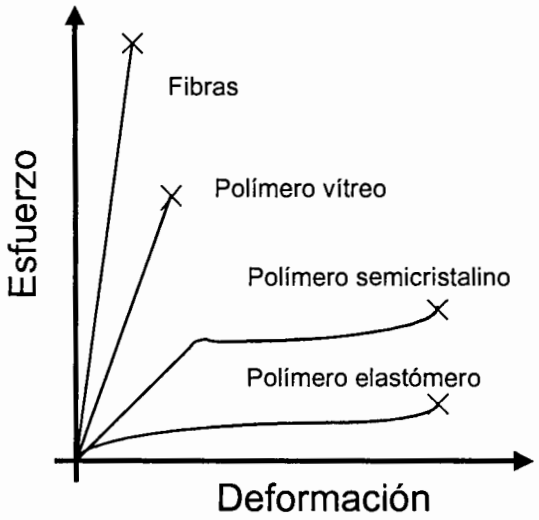


Fig 2.3 Curvas de esfuerzo-deformación para materiales poliméricos (Young, 1987).

El comportamiento mecánico puede analizarse desde las perspectivas macroscópica y micróscopica. La primera analiza el comportamiento global y la información obtenida corresponde a la resistencia mécanica del material estudiado, mientras que la segunda analiza los cambios morfológicos dimensionales que ocurren durante la deformación y se proponen modelos que permiten explicar tales cambios.

2.3.1 Efecto de la cristalinidad

Es bien sabido que a temperaturas bajas (por ejemplo por abajo de la temperatura de transición vítrea Tg) los polímeros amorfos son frágiles presentando muy ligeras deformaciones con los esfuerzos aplicados antes de fracturarse y finalmente romperse. En el caso de materiales cristalinos, con cristales esferuliticos grandes, la fractura ocurre a lo largo del eje radial (Keith y Padden, 1959). Zaukelies (1962) propuso que para polímeros semicristalinos como el Nylon, los cristales se deforman a lo largo de planos denominados de deslizamiento. Otros modelos como el de Peterlin (1971a, 1971b, 1972) proponen que las estructuras lamelares se orientan al plano del esfuerzo aplicado. Recientemente, Rastogi y col (2004) propusieron un modelo de tres fases donde se tomaban en cuenta la estructura amorfa, cristalina y semicristalina.

2.3.2 Efecto del peso molecular

Los polímeros de muy bajo peso molecular se comportan como líquidos viscosos si su Tg está por debajo de la temperatura ambiente, mientras que a altos pesos moleculares pueden sufrir altas deformaciones. Por otro lado, los polímeros de bajo peso molecular con Tg por encima de la temperatura ambiente tienden a ser más frágiles y por ello tienden a elongarse muy poco. Al aumentar el peso molecular se incrementa aún más su tenacidad y se elongan hasta un valor máximo (Merz y col., 1951, Torres y col., 2000).

2.3.3 Efecto de copolímeros y plastificantes

En los polímeros amorfos, el efecto de los comonómeros elastoméricos y plastificantes es muy similar y se ve reflejado en un cambio en la Tg. La situación es un poco más compleja para polímeros semicristalinos, debido a que la copolimerización produce efectos un tanto diferentes que los plastificantes. Los plastificantes de baja Tg disminuyen significativamente el grado de cristalinidad, el módulo de deformación y el punto de fractura mientras que la elongación aumenta. Por otro lado, en los copolímeros el grado de cristalinidad y el tamaño esferulítico se reducen significativamente, sin embargo, la Tg puede aumentar o disminuir. Si la cristalinidad disminuye provoca un comportamiento más elástico originando una ruptura a un menor esfuerzo y mayor elongación (Nielsen y Landel, 1994).

2.4 Cristalización y fusión experimental del PET

El PET es un termoplástico semicristalino constituido por una unidad básica de etileno y otra de tereftalato. Es de alto interés comercial, pues su usos van desde botellas para bebidas diversas así como en películas y fibras diversas. En la figura 2.4 se muestra su estructura química:

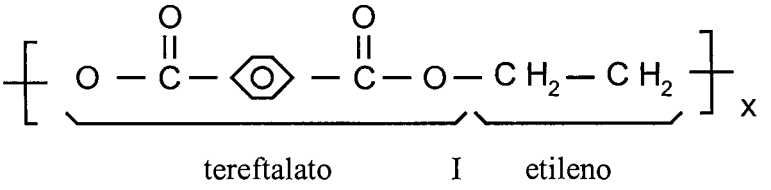


Fig 2.4 Estructura química del PET donde se muestran las unidades estructurales etileno y tereftalato.

Los estudios de fusión del PET basan sus resultados en las dos hipótesis mencionadas previamente, la hipótesis de recristalización y la hipótesis de cristalización secundaria. Inicialmente el análisis de resultados se basó excusivamente en el número y tamaño de las endotermas obtenidas por DSC y en tiempos recientes se han empleado otras técnicas experimentales para complementar resultados.

En uno de los primeros reportes, Bell y Murayama (1969) realizaron estudios de análisis térmico diferencial (DTA) cristalizando al PET desde el estado amorfo. Al encontrar 2 curvas de fusión (denominadas I y II), los autores obsevaron que los cristales originales de la curva I decrecían conforme aumentaba el tiempo de cristalización, por lo que propusieron que los cristales de tipo I se transformaban a una nueva forma (tipo II).

Jackson y Logman (1969) estudiaron el efecto del peso molecular en la cristalización de PET utilizando microscopía óptica de luz polarizada (POM) y encontrando que a mayores pesos moleculares (Mn) la velocidad de crecimiento radial disminuía. Así mismo, los autores propusieron la existencia de una transformación cristalina particular conforme ocurría la cristalización.

En una serie de publicaciones, Roberts (1969a y b, 1970) estudió la fusión del PET por medio de DSC efectuando cristalizaciones isotérmicamente desde los estados fundido y amorfo. En uno de sus primeros trabajos (Roberts, 1969b) analizó el efecto de la

temperatura y el tiempo de cristalización (Tc) desde el estado fundido, encontrando dos endotermas de fusión. En los tres casos encontró que conforme aumentaba la Tc, la segunda endoterma disminuía mientras que la primera aumentaba a expensas de la otra. En base a lo anterior, el autor propuso un mecanismo de recristalización o reorganización en donde los cristales menos ordenados (primera endoterma) se reordenaban y fundían a una mayor temperatura (segunda endoterma). Se propuso que los cristales más desordenados podrían ser de tipo micela orlada, mientras que los más ordenados serían de tipo lamelar. En su tercer trabajo (Roberts, 1970) el autor propuso que la primera curva de fusión correspondía a cristales imperfectos delgados y que conforme aumentaba la temperatura se iban engrosando posiblemente por un mecanismo de difusión en el estado sólido. A la hipótesis anterior se le conoce como hipótesis de recristalización.

Groeninckx y col. (1980) estudiaron el PET por medio de DSC y otras técnicas experimentales. Los autores observaron que a altas velocidades de calentamiento se obtenía un solo pico de fusión (endoterma I) mientras que al disminuir la velocidad se obtenía una segunda endoterma que crecía a expensas de la primera. La primera era producto de cristales formados durante la cristalización isotérmica, mientras que la segunda se consideró asociada a cristales reorganizados durante el calentamiento debido al engrosamiento cristalino aunque se propuso ahora al perfeccionamiento como una segunda posibilidad de reorganización.

Fontaine y col. (1982) utilizaron dispersión de rayos-X en ángulos bajos (SAXS) para calcular el perfeccionamiento cristalino en función de Tc, encontrando que en algunas ocasiones el espesor de los cristales (lc) cambiaba al mismo tiempo que su perfeccionamiento, mientras que en otros casos no cambiaba notablemente, aunque su perfeccionamiento aumentaba por efecto de la reorganización. Debido a lo anterior, los autores propusieron que se deberían utilizar varias técnicas experimentales para entender la evolución de los cristales de PET.

Zhou y Clough (1988) observaron el fenómeno de triple fusión de PET desde el estado fundido. Los resultados se generaron variando la temperatura de cristalización, el tiempo de cristalización y la velocidad de calentamiento. Los autores utilizaron entonces conceptos de recristalización y cristalización secundaria para explicar sus resultados.

Asociaron la primera endoterma a la fusión de cristales secundarios, la segunda a cristales isotérmicos y finalmente la tercera a material recristalizado durante la fusión.

Jabarin (1989) estudió el comportamiento de la cristalización de PET por medio de dispersión de luz en ángulos bajos (SALS), microscopía óptica de luz polarizada (POM) y mediciones de densidad. Al aplicar el modelo de Avrami encontró que los índices variaban de 2.3 a 2.6 en el rango de 110-130 °C. Por otro lado, propuso que una importante cantidad de material extraesferulítico cristalizaba durante la cristalización isotérmica.

Kim y Kim (1991) realizaron también un análisis utilizando el modelo de Avrami encontrando que n variaba de 2.3 a 2.4 para el intervalo de Tc 180-210°C, argumentando que el bajo índice obtenido se debía a cristalización secundaria.

Ravindronath y Jog (1993) utilizaron DSC para llevar a cabo un análisis de cristalización de PET y encontraron que el modelo de Avrami aplica de forma adecuada al polímero a pesar de que no toma en cuenta el efecto de la cristalización secundaria. Sus resultados numéricos estuvieron de acuerdo con los reportados por Kim y Kim (1991).

Al Raheil (1994) utilizó DSC y microscopía electrónica de barrido (SEM) en PET encontrando 2 y 3 endotermas de fusión, las cuales dependían de la Tc. Este autor propuso que se producen cristales perfectos e imperfectos. Los primeros se producen a altas Tc mientras que a bajas Tc se obtienen ambos tipos. Además, a altas Tc se presentan 2 endotermas, la de menor temperatura representaba el material cristalizado isotérmicamente mientras que la de mayor temperatura al material cristalizado durante el calentamiento (reorganizado). Por otro lado, al variar la velocidad de calentamiento, observó 3 endotermas, las 2 primeras aumentaban al incrementarse la velocidad de calentamiento. La primera endoterma la asoció a cristalización secundaria, la segunda endoterma a los cristales formados isotérmicamente y la tercera a cristales recristalizados durante el calentamiento. Por medio de SEM, el autor encontró cristales que el denominó perfectos y que eran lamelas dominantes en las estructuras esferulíticas, mientras que los cristales imperfectos eran las lamelas subsidiarias.

Medellín-Rodríguez y col. (1996) estudiaron la fusión de 3 polímeros semirígidos: PET, PEN y PEEK. El análisis de los resultados experimentales indicó que el proceso de

fusión es morfologicamente inverso al proceso de cristalización. Los autores propusieron la hipótesis de que la fusión de estos polímeros ocurre en tres etapas asumiendo que las esferulitas están compuestas de lamelas dominantes y lamelas o ramificaciones subsidiarias (hipótesis de fusión por ramificaciones secundarias). Según esta hipótesis, las ramificaciones pueden originarse por material rechazado de la lamela. En soporte de lo anterior, se utilizaron diferentes técnicas experimentales como DSC, POM, WAXD y SAXS. De acuerdo a esta propuesta, los efectos de rechazo de especies secundarias (y por lo tanto mayor formación de ramificaciones secundarias) son más evidentes si se aumenta el peso molecular (Medellín-Rodríguez y col., 1997) o se incrementa el contenido de un comonómero de rechazo (Medellín-Rodríguez y col., 1998). En términos generales, mostraron que al aumentar el peso molecular se afectaba la triple fusión del PET observando que la segunda endoterma en DSC aumentaba a expensas de la tercera para homopolímeros de PET. Es decir, la segunda endoterma se relacionó a la cristalización secundaria dentro de las esferulitas (especies secundarias). La primera endoterma fue entonces asociada a los últimos cristales formados durante la cristalización isotérmica y la tercera endoterma a cristales isotérmicos primarios.

López-Guillén (1997) polimerizó PET en el estado sólido con el fin de aumentar el peso molecular (Mw) y estudiar la cristalización y fusión del PET en sus extremos de comportamiento respecto del peso molecular. La aplicación del modelo de Avrami arrojó valores de n de 2 a 3. Durante la fusión se determinaron tres endotermas corroborando que la segunda endoterma mostraba una dependencia directa del peso molecular aumentando a expensas de la tercera endoterma con el aumento del mismo. Siguiendo el modelo de ramificaciones secundarias (Medellín-Rodríguez y col., 1996), propusieron que al incrementar el peso molecular se presenta un aumento en la cristalización secundaria debido a la mayor cantidad de especies rechazadas del cristal principal.

Avila-Orta (1997) realizó estudios de estructura cristalina encontrando que la cristalización isotérmica del PET se lleva a cabo en tres etapas. La primera etapa consiste en un dominio cristalino desordenado en el cual existen lamelas no alineadas por lo que no se debe considerar como una estructura lamelar. La segunda etapa consiste de una estructura pseudolamelar en donde el periodo largo (L) está definido, pero no así sus

no requiere de plastificantes y modificadores para su procesamiento. Además, el P(ET/CT) puede ser orientado para generar película extruída. Algunas de las características del P(ET/CT) en productos manufacturados son excelentes propiedades ópticas y de resistencia mecánica, así como moderadas propiedades de barrera a los gases.

Uno de los primeros estudios de cristalización de P(ET/CT) fue realizado por Yoshie y col. (1994) quienes determinaron que el copolímero presenta rangos de inclusión y exclusión molecular. Los autores concluyeron que a contenidos menores de 20% mol de CT el copolímero es excluido, mientras que a contenidos mayores de 20 % se encuentra incluído. La figura 2.6 muestra un diagrama de la inclusión y exclusión molecular.

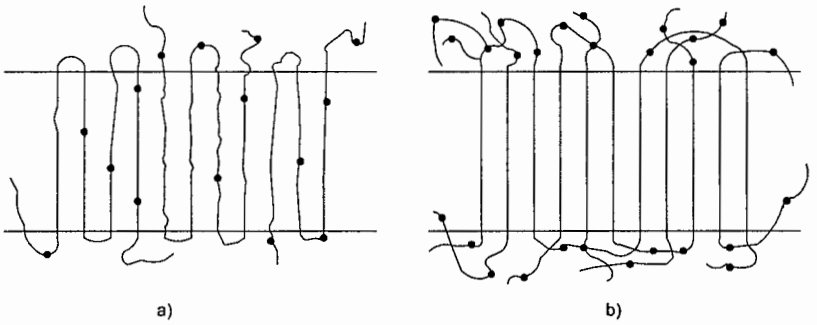


Fig 2.6 Diagrama esquemático donde se muestran los dos regímenes de cristalización en copolímeros binarios al azar, observándose a) Inclusión molecular b) Exclusión molecular (Sanchez y Eby, 1975).

Yoo y col (1994) determinaron que al aumentar el contenido de CT hasta 20%, la Tg y Tm disminuían a un mínimo. Realizaron también estudios térmicos encontrando dos endotermas de fusión. Relacionaron la segunda y más alta endoterma a cristales formados durante la cristalización isotérmica (cristales primarios) y la primera endoterma la asociaron cristales formados durante el calentamiento (cristales secundarios).

Medellín-Rodríguez y col (1998) estudiaron los copolímeros de P(ET/CT) en el rango de exclusión molecular. Al realizar estudios de DSC se encontraron 3 endotermas de tal forma que la primera endoterma fue potencialmente asociada a las últimas ramificaciones cristalinas formadas al final del proceso isotérmico o al colapso cristalino. La segunda endoterma la relacionaron a cristalización secundaria dentro de las esferulitas debido a la cristalización de material rechazado (lamelas subsidiarias). La tercera

endoterma fue asociada al aumento de cristalización secundaria o primaria (lamelas primarias) así como a posible recristalización.

Se comprobó entonces que al aumentar el contenido de copolímero de rechazo se producían resultados similares a aumentar el peso molecular debido al aumento de la cristalización secundaria dentro de las esferulitas Sin embargo, se concluyó que la naturaleza de cristalización en los casos de homopolímeros y copolimeros era diferente.
En otro trabajo Waldo-Mendoza (1998) amplió el estudio de la evolución morfológica del P(ET/CT) en el rango de exclusión molecular. Para lo anterior polimerizó al P(ET/CT) en el estado sólido aumentando su peso molecular. Se utilizaron diferentes técnicas experimentales y se observó que al aumentar el % de CT la segunda endoterma aumentaba a expensas de la tercera endoterma en copolímeros de bajo y alto peso molecular. Al realizar estudios de WAXD no se encontraron cambios perceptibles en términos de nuevos planos de difracción. De esta forma, los cambios en WAXD no correspondieron en términos de intensidad relativa a los fuertes cambios observados en la segunda endoterma de DSC. Debido a lo anterior el autor concluyó que debido a que las especies secundarias eran sensibles a la temperatura podrían ser metaestables y por lo tanto no detectables por difracción. La invariante de SAXS Q aumentaba al aumentar el % de CT debido a un incremento de la cristalización secundaria, y de esta forma los datos correlacionaron adecuadamente con los cambios de la segunda endoterma de DSC. Sin embargo, los espesores lamelares y de periodo largo permanecieron prácticamente constantes al aumentar el % de CT, llegando el autor a la conclusión de que se corroboraba la hipótesis de cristalización secundaria, ya que no se esperaba una modificación del espesor lamelar, sino en cantidad de especies secundarias presentes.

Avila-Orta (2001) estudió el comportamiento de la fusión del P(ET/CT) en el rango de exclusión molecular cristalizando isotérmicamente. El autor encontró que el aumento de comonómero permite obtener una gran cantidad de cristales secundarios por lo que la segunda endoterma de fusión aumenta.

Almendárez-Camarillo (2002) estudió el sistema en el rango de inclusión molecular; es decir, por encima del 20% de CT. Se determinó la desaparición de la segunda endoterma de fusión aún a altos tiempos de cristalización. La ausencia no se atribuyó a la variación del

peso molecular, debido a que al analizar un homopolímero de PCT con similar peso molecular se encontraron tres endotermas de fusión. La ausencia de la segunda endoterma fue atribuida a la muy poca o nula presencia de cristales secundarios, debido a que las unidades de ET fueron incluidas en el cristal principal y no tienen oportunidad de crear centros de nucleación que favorezcan la formación de estos cristales. La endoterma de fusión fue muy amplia, lo que sugirió la fusión de cristales gruesos e imperfectos, debido a la inclusión de las unidades de ET en los cristales principales. La primera endoterma fue asociada a cristales en coalescencia, y no a la fusión de cristales formados en la última etapa de la cristalización secundaria.

2.6 Cristalización y fusión experimental del PCT

El poli (1-4 ciclohexilendimetilen tereftalato) (PCT) posee una estructura química muy similar al PET, excepto por la introducción de un anillo de ciclohexano entre los dos grupos metileno. Este poliéster se sintetiza comercialmente a partir del dimetil tereftalato y 1,4-ciclohexanodimetanol. Boye (1961) reportó que debido al ciclohexano presente, el homopolímero puede tomar conformaciones cis o trans a lo largo de la cadena polimérica fundiendo el cis puro a 260°C y el trans puro a 320°C. La celda unitaria es triclínica en ambos casos. En la figura 2.6 se muestra la fórmula química del PCT.

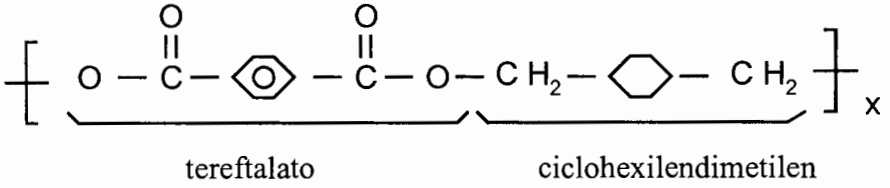


Fig 2.7 Estructura química del PCT donde se muestran las unidades estructurales ciclohexilendimetilen y tereftalato.

Lopéz-González (2000) realizó un análisis de la morfología cristalina del PCT encontrando aparentemente cristales esferulíticos mismos que no se resolvían fácilmente por la gran cantidad de núcleos presentes. Un análisis de cristalización en la masa mostró

un índice de Avrami de 3, observándose un cambio en la pendiente de la curva que fue asociada a cristalización secundaria.

Almendárez-Camarillo (2002) estudio el efecto de la cristalización isotérmica con respecto al tiempo, encontrando a altos tiempos de cristalización un aumento de la segunda endoterma proponiéndose entonces un aumento de cristales secundarios. La microscopía óptica indicó coloraciónes de segundo orden durante la cristalización, indicativos de la presencia de cristales secundarios. Los resultados de WAXD no mostraron indicios de cristalización secundaria en los patrones de difracción del homopolímero sugiriendo entonces la probabilidad de una naturaleza metaestable. La técnica de SAXS mostró que el espesor cristalino disminuía con respecto al tiempo de cristalización hasta permanecer casi constante. Lo anterior se atribuyó a la formación de cristales primarios seguido de un aumento en la cantidad de cristales secundarios que disminuían el valor promedio del espesor.

2.7 Importancia y relevancia del trabajo

En general, la mayoría de los trabajos anteriores se centraron en un rango muy estrecho de temperaturas de cristalización (cercanas a un grado de superenfriamiento de 80°C). Sin embargo, el PET, el PET/CT y el PCT pueden ser cristalizados en rangos más amplios, y se puede suponer, que dependiendo del grado de superenfriamiento los mecanismos de cristalización deberán ser diferentes. Por lo anterior, en el presente trabajo se amplió el rango de temperaturas de cristalización variándose desde temperaturas cercanas a las Tg respectivas hasta las de fusión experimental; es decir, 140°C a 230°C para los homopolímeros de PET, 130°C a 220°C para el copolímero de P(ET/CT) de 3.5%CT, 155°C a 225°C para el copolímero de P(ET/CT) de 81%CT y 165°C a 280°C para el homopolímero de PCT. Lo anterior con el propósito de determinar mecanismos de cristalización en función de la temperatura de cada sistema.

3. HIPÓTESIS

De acuerdo a la revisión bibliográfica, al llevar a cabo la cristalización isotérmica bajo condiciones de triple fusión, la cristalización secundaria en el PET se ve favorecida por un aumento en el peso molecular y por un aumento en el contenido de un copolímero en condiciones de composición de rechazo como el P(ET/CT). Ambos efectos se traducen en un aumento de la segunda endoterma de fusión. Las características anteriores son una indicación de que es factible alterar el comportamiento de los cristales de PET y por lo tanto se pueden hacer conjeturas respecto de los mecanismos morfológicos de cristalización al cambiar las condiciones de cristalización. Puesto que los reportes anteriores han sido efectuados a temperatura constante (por encima del máximo de la velocidad de cristalización del PET), y al no haber prácticamente estudios relacionados con copolímeros de inclusión de P(ET/CT), en este trabajo se plantean las siguientes hipótesis:

- La cristalización a bajas Tc producirá cristales delgados. Sin embargo, la fusión de este material originará su recristalización, permitiendo que funda a una elevada temperatura. La disminución del peso molecular, del contenido de comonómero de exclusión o inclusión deberá realzar más este efecto por tener mayor capacidad para reorganizarse.

- La cristalización a Tc cercanas a la Tc máxima (180°C para PET) provocará la aparición de cristales secundarios, mismos que fundirán a medianas temperaturas, mientras que los cristales más gruesos también presentes fundirán a una mayor temperatura. Este efecto será más pronunciado al aumentar el peso molecular, la presencia de comonómeros de exclusión o de inclusión. Lo anterior debido a la mayor generación de imperfecciones derivadas de acomodos más irregulares en los cristales.

- La cristalización a altas Tc producirá cristales gruesos, por la alta energía presente para conseguir dicha organización. Debido a ello, durante la fusión no se presentará recristalización y conforme aumente Tc los cristales serán más gruesos y fundirán a mayores temperaturas.

4. OBJETIVO

El objetivo general de este trabajo es estudiar los cambios morfológicos que ocurren durante la cristalización isotérmica a diferentes temperaturas y su correspondiente fusión en homopolímeros de PET, PCT y copolímeros de P(ET/CT). Lo anterior con el propósito primordial de corroborar o establecer modelos de cristalización y fusión en función de la temperatura. Se tomarán como referencia resultados previos en el área, los cuales se basan en fenómenos de recristalización y cristalización secundaria.

Los estudios se complementarán con el análisis en términos de cristalización de toda la masa y con las aproximaciones matemáticas más comúnmente aceptadas en la literatura.

Para generar las correlaciones deseadas se variará el peso molecular en los homopolímeros y el contenido de comonómero en los copolímeros abarcando los intervalos de inclusión y de exclusión molecular, lo cual se sabe que ocurre a altos y bajos contenidos de comonómero CT, respectivamente.

Se determinará finalmente la relación morfología-propiedades mecánicas para fines de aplicaciones prácticas.

5. MATERIALES, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

5.1 Materiales

Los homopolímeros de PET y copolímeros de P(ET/CT) fueron obtenidos de Eastman-Kodak Kingsport, Tennessee, USA, así como de Akra Fibras Químicas, S.A., Monterrey, México. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales se muestran en las tablas 5.1 y 5.2. Previo a cualquier experimento, los materiales fueron secados en una estufa de vacío a 60°C durante 6 horas para eliminar cualquier traza de humedad.

Tabla 5.1 Propiedades de homopolímeros de PET.

Material	**Homopolímeros de PET**			
Clave comercial **Clave en el presente trabajo**	**7352** **PET BPM**	**9663** **PET MPM** **PET 0.0% CT**	**10388** **PET APM1**	**AKRA** **PET APM2**
% de copolímero CT en la cadena (1)	0%	0%	0%	0%
Peso molecular promedio en Número **Mn** (1)	19 278	21 413	22 609	33 605
Peso mol. Prom.Peso **Mw** (1)	50 517	55 097	72 860	70521
Polidispersión **Mw/Mn** (1)	2.62	2.57	3.22	2.1
Peso molecular pico **Mp** (2)	48 760	50 580	65 990	56 560
Peso molecular Z **Mz** (2)	93 653	99 864	142 280	118 051
Temperatura de fusión de equilibrio **Tm°** (3)	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C
Viscosidad intrínseca **IV** (1) (4)	0.689	0.737	0.884	-

(1)Reportado por Eastman-Kodak Kingsport, Tennesse, USA. (2)Obtenido por cromatografía por permeación por geles GPC.(3)Obtenida experimentalmente utilizando DSC.(4)Determinada a una temperatura de 25 °C usando ortoclorofenol como disolvente.

Tabla 5.2 Propiedades de copolímeros de P(ET/CT) y homopolímero de PCT.

Material	**Copolímeros de P(ET/ CT)**			**Homopol. PCT**
Clave comercial **Clave en el presente trabajo**	**9921W** **PET 1.5% CT**	**9921** **PET 3.5% CT**	**-** **PET 81% CT**	**13787** **PCT**
% de copolímero CT en la cadena (1)	1.5%	3.5%	81%	100%
Peso molecular promedio en Número **Mn** (1)	19 153	21 059	21 030	19 524
Peso mol. prom.Peso **Mw** (1)	54 029	56 673	52 374	49 421
Polidispersión **Mw/Mn** (1)	2.71	2.69	2.49	2.53
Peso molecular pico **Mp** (2)	49 250	51 470	56 857	53 765
Peso molecular Z **Mz** (2)	96 447	104 690	89 472	84 148
Temperatura de fusión de equilibrio **Tm°** (3)	275 °C	270 °C	295 °C	305 °C
Viscosidad intrínseca **IV** (1) (4)	0.750	0.756	-	-

(1)Reportado por Eastman-Kodak Kingsport, Tennesse, USA. (2)Obtenido por cromatografía por permeación por geles GPC.(3)Obtenida experimentalmente utilizando DSC.(4)Determinada a una temperatura de 25 °C usando ortoclorofenol como disolvente.

5.2 Técnicas experimentales y métodos de análisis

5.2.1 Microscopía óptica de luz polarizada (POM)

Aplicación

La microscopía óptica de luz polarizada (POM, Polarized Optical Microscopy) es una técnica de oservación directa utilizada para caracterizar la morfología de los polímeros, por ejemplo los cristales esferulíticos provenientes de la cristalización de polímeros semicristalinos. Una aplicación importante de POM en esta área es el estudio de la cinética de cristalización. Otros campos de aplicación de la POM son el análisis de la morfología de mezclas y compuestos, visualización de impurezas, de agentes nucleantes, de defectos, etc.

Principio

El microscopio óptico de luz polarizada tiene como componentes principales dos polarizadores, uno funciona como polarizador y otro como analizador, y un sistema de lentes con birrefringencia inherente. El polarizador deberá estar situado entre la fuente de luz y el condensador. Una vez que la muestra depolariza la luz, el analizador la recompone formando una imagen de luz polarizada. El sistema está típicamente diseñado como se muestra en la Figura 5.1.

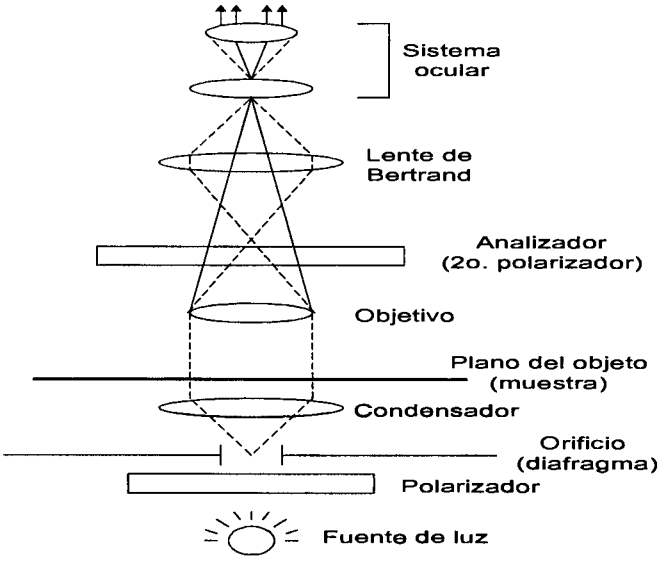


Fig 5.1 Diagrama esquemático de un sistema de microscopía óptica de luz polarizada (POM) (Malacara 1989).

espesores lamelares. La tercera etapa consiste en estructuras lamelares en las cuales el periodo largo y los espesores lamelares están definidos (lc y la). Un calentamiento lineal (fusión) de las diferentes fases cristalinas del PET desde Tc indicaron que los dominios cristalinos desordenados no manifiestan transiciones térmicas, mientras que las estructuras pseudolamelares presentan una pequeña endoterma y las estructuras lamelares presentan 3 endotermas. Estos resultados fueron interpretados exitosamente en términos en la hipótesis de ramificaciones secundarias (Medellín y col., 1996).

Waldo-Mendoza (1998) estudió la cristalización del PET de alto y bajo peso molecular, encontrando un aumento de cristalización secundaria al incrementarse el peso molecular, corroborando lo obtenido por López-Guillén (1997) y Medellín-Rodríguez y col. (1997).

Verhoyen y col. (1998) a partir de datos obtenidos por calorimetría de la cristalización isotérmica y dinámica del PET obtuvieron un modelo macrocinético. Este modelo tomó en cuenta efectos de tiempo de inducción, grado de cristalización y presencia de cristalización secundaria, obteniendo predicciones adecuadas a los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas.

Wang y col. (1999) utilizaron el modelo de apilamiento lamelar y recristalización y propusieron que la primera endoterma esta asociada a la fusión de cristales secundarios, la segunda endoterma a la fusión de cristales primarios, y la tercera endoterma a los cristales reorganizados durante el calentamiento.

Tant y col. (2000) encontraron doble y triple fusión del PET por DSC. Según los autores, durante el calentamiento ocurre una recristalización, donde hay un engrosamiento de cristales lamelares delgados metaestables. Este engrosamiento (o perfección) dependerá del tiempo y de la temperatura de cristalización. Paralelamente, realizaron un análisis en toda la masa durante la cristalización, encontrando valores del índice de Avrami de 1.0 a 1.2 en un rango de temperaturas de 148°C a 157°C, mismos que se atribuyeron a un crecimiento irregular de los cristales que parten de la lamela principal, así como a la nucleación heterogénea presente. Lo anterior está de acuerdo con la hipótesis de que las diferentes endotermas están asociadas a la fusión de dos familias cristalinas con diferentes espesores lamelares.

Wang y col. (2000) realizaron estudios en tiempo resuelto con radiación acelerada en muestras de PET cristalizadas a partir de geles (método que permite obtener muestras altamente cristalinas). Los autores concluyeron que el valor más grande de los espesores determinados a partir del análisis de SAXS correspondía al espesor lamelar cristalino (lc), mientras que el más pequeño correspondía al amorfo (la). El análisis por WAXD de la línea de reflexión (0 -1 1) permitió obtener el espesor lamelar mínimo cristalino (en dirección al eje de la cadena) mismo que se asemejaba al espesor cristalino asignado por SAXS.

Avila-Orta (2001) estudió el comportamiento de la fusión de PET cristalizado isotérmicamente utilizando entre otras técnicas la calorimetría de barrido diferencial modulada (MDSC). El autor observó que la primera endoterma es un evento no reversible, la segunda endoterma representa la fusión de cristales (tanto primarios como secundarios) formados antes del barrido de calentamiento y la tercera endoterma es originada de la fusión de cristales isotérmicos y cristales formados durante el barrido (material recristalizado). Se determinó también que el incremento del peso molecular es menos favorable para el proceso de recristalización. Se propuso que los cristales primarios funden en un amplio intervalo de temperatura el cual cubre tanto la segunda como la tercera endoterma y que el material recristalizado funde en la tercera endoterma.

2.5 Cristalización y fusión experimental de P(ET/CT)

El poli(etilen tereftalato co-1,4-ciclohexilen dimetilen tereftalato) (P(ET/CT)) es un copolímero al azar, y tiene estructura química similar al PET, excepto por la introducción, en un número determinado de unidades repetitivas, de un ciclohexilo entre los grupos metilo (Kibler y col, 1959). Su estructura química se muestra en la figura 2.5:

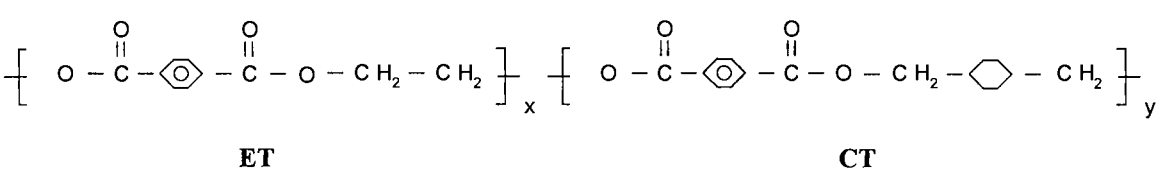


Fig 2.5 Estructura química del P(ET/CT) mostrándose las unidades estructurales ET y CT.

El P(ET/CT) es comúnmente obtenido al polimerizar ácido tereftálico-isoftálico y ciclohexilen-dimetanol (CHDM). Una característica importante del P(ET/CT) al azar es que

Equipo experimental

Se utilizó un microscopio de luz polarizada marca Olympus BX60 con polarizadores cruzados usando un objetivo de 20 aumentos y un lente acoplado que aumentó 10 veces la imagen, por lo tanto, el aumento total fue de 200X. Además, se acopló al microscopio un fotomonitor marca Mettler modelo ZU FP 82 con el fin de medir la intensidad de luz transmitida conforme se efectuaban los experimentos de cristalización y fusión.

Durante diversas secuencias experimentales se tomaron fotografías para lo cual se utilizó una cámara de video marca Hitachi modelo KP-D50 digital de color acoplada al microscopio. La imagen se trasmitió a una computadora para su digitalización. Adicionalmente, se utilizaron dos platinas de calentamiento marca Mettler modelo FP 82 HT con las que se efectuaron calentamientos y enfriamientos programados a diferentes velocidades.

Experimentación

Se utilizó POM para estudiar la morfología en homopolímeros de PET, PCT y copolímeros de P(ET/CT) en procesos de cristalización isotérmica y su fusión. En todos los casos se utilizaron películas de polímero que fueron fundidas entre dos portamuestras de vidrios a un espesor constante (5 μm).

Para los experimentos isotérmicos se utilizaron dos platinas. La muestra inicialmente se introdujo en una platina a la temperatura de Tm° por 3 min. e inmediatamente se transfirió a una segunda platina en donde se realizó la cristalización isotérmica a diferentes temperaturas por 30 min. Enseguida, la muestra cristalizada fue fundida hasta la temperatura Tm° a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se utilizó el fotomonitor para medir la intensidad de luz con respecto al tiempo (cristalización isotérmica) o la temperatura (fusión). Así mismo, con el fin de llevar a cabo un seguimiento de la morfología, se tomaron fotografías a diferentes tiempos durante la cristalización y temperaturas durante la fusión.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Aplicación

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se utilizó para el estudio de la morfología en los polímeros semicristalinos. Esta técnica permite obtener imágenes topográficas de la superficie y además proporciona información sobre la composición química del material.

Principio

Se genera un haz de electrones de sección transversal pequeña y de alta energía que realizan un barrido de la muestra. El haz de electrones interacciona con la muestra produciendo diferentes tipos de señales como: electrones electrodispersos, secundarios y Auger, así como rayos-X. Los electrones dispersos y secundarios permiten obtener una imagen topográfica de la superficie, mientras que los electrones Auger y rayos-X proporcionan información de los elementos químicos presentes debido a que dependen de la composición química de la muestra. En la figura 5.2 se muestra un diagrama esquemático de un efecto SEM.

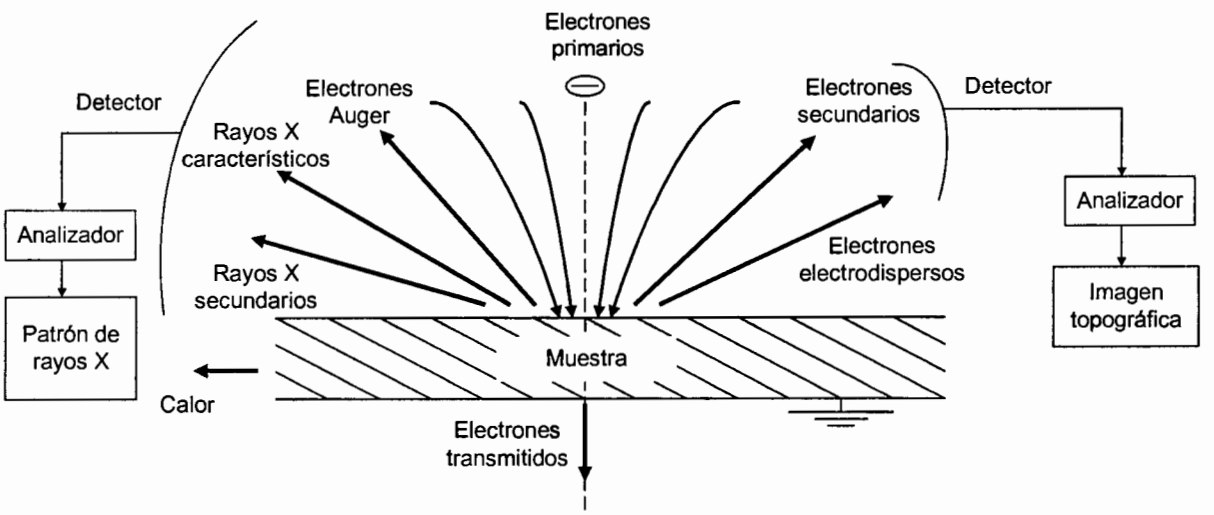


Fig 5.2 Diagrama esquemático del efecto SEM en donde se muestran los diferentes tipos de señales generadas y su posterior interpretación (Kämpf, 1986).

Equipo experimental

Las mediciones de SEM se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Top-Con SM-510. Se utilizó un voltaje de 15kV, un ángulo de 30° y una distancia de trabajo de 7 mm. Se tomaron imágenes a diferentes amplificaciones.

Experimentación

En un portamuestras de vidrio se colocó un granulo de material de 3mm. de diámetro. El espécimen fue entonces fundido a Tm° por 3 minutos, para luego ser cristalizado isotérmicamente por 30 minutos en una platina de calentamiento Mettler FP82HT. Al finalizar el proceso, se enfrió súbitamente al colocar la muestra sobre una superficie fría. Las muestras fueron finalmente recubiertas con una capa de aproximadamente 20 Å de oro-paladio para su análisis por SEM.

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Aplicación

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) permite obtener muy elevadas resoluciones utilizando poca cantidad de material. Algunas aplicaciones en el campo de los polímeros son el análisis de cargas dispersas o nanocompuestos en una matriz, estudio de superficies fracturadas, imágenes de polímeros coloidales, etc. En el caso del análisis morfológico se pueden observar los contrastes entre las estructuras cristalinas y las secciones amorfas a nivel nanométrico.

Principio

Los elementos que componen un TEM son análogos a un microscopio de luz, existe una fuente de electrones y lentes electromagnéticos como moderadores del haz electrónico, se tienen también objetivos y oculares para obtener la resolución deseada. El detector es una pantalla florescente que permite obtener placas o negativos de una imagen. En la figura 5.3 se hace una comparación representativa entre un microscopio óptico y un TEM respectivamente.

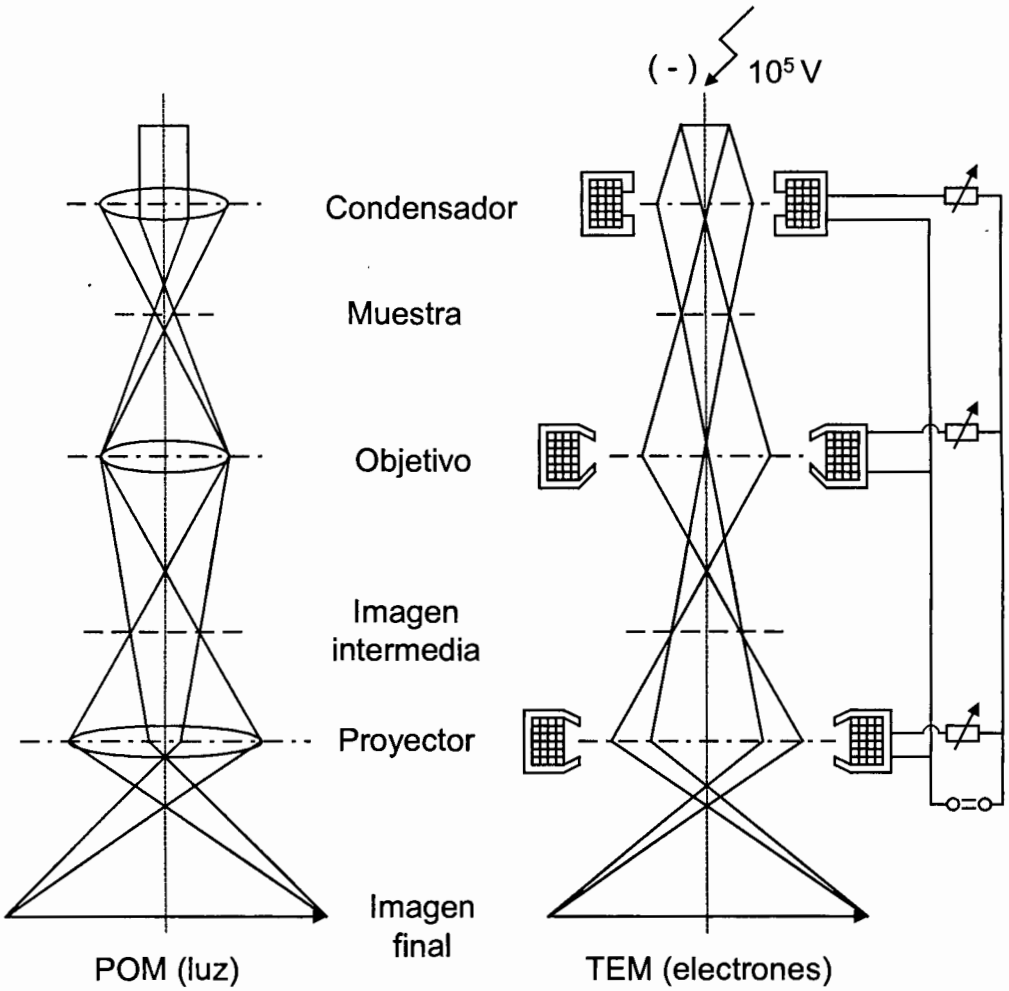


Fig 5.3 Analogía entre un microscopio de luz (POM) y un microscopio de transmisión de electrones (TEM) (Kämpf, 1986).

La imagen de TEM se forma por medio de electrones que son guiados por lentes electromagnéticos en alto vacío. Los voltajes de aceleración de los instrumentos comerciales van desde 60 hasta 200 kV. La longitud de onda es de 0.002 a 0.005 nm, permitiendo alcanzar resoluciones de 0.2 nm.

La calidad de la imagen en TEM depende en gran medida de la absorción de los electrones por la muestra. Se necesitan entonces muestras muy finas y delgadas para que los electrones puedan penetrarla y atravesarla. En el caso de polímeros, el espesor crítico es aproximadamente 0.1 μm o de lo contrario se obtendrán imágenes difusas.

Equipo experimental

Los análisis de TEM se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEUI ILOOEX que opera a alto vacío.

El instrumento se encuentra en el Centro de Análisis de Imágenes Microscópicas (IMAC) de la Universidad de Stony Brook (SUNY), Stony Brook, NY. Se utilizó un voltaje de 60kV y se realizaron diferentes aumentos.

Experimentación

A partir de muestras previamente cristalizadas isotérmicamente por 30 minutos, se tomaron secciones pequeñas. Utilizando un ultramicrotomo se obtuvieron secciones muy delgadas con espesores menores a 100 nm y de 1mm X 1mm de área. Las muestras se introdujeron en un portamuestras tipo rejilla para su análisis en TEM.

5.2.4 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Aplicación

Un calorímetro de barrido diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite medir flujos de calor que son emitidos de los alrededores por unidad de tiempo (en procesos isotérmicos) o por temperatura (en procesos dinámicos) durante calentamientos o enfriamientos. Con estos efectos, se determinan capacidades caloríficas, entalpías de fusión, temperaturas de transición, calores específicos, etc. Este tipo de mediciones permiten detectar también los procesos o transiciones que se llevan a cabo en los sistemas en estudio, como por ejemplo, cambios de fase, procesos de cristalización, de fusión y procesos cinéticos.

Principio

Típicamente en un calorímetro se tienen dos portamuestras (hornos) uno de referencia y otro para la muestra, ambos son calentados o enfriados al mismo tiempo con un gradiente de temperatura lineal. Debido a lo anterior, el portamuestras de referencia debe tener la misma temperatura que el de la muestra. Cuando se detecta una diferencia de

temperatura entre las celdas debido a una transición térmica, un código de cómputo inmediatamente tiende a anular tal diferencia para que a cada momento las celdas tengan la misma temperatura. Como parte fundamental del sistema existen sensores que permiten detectar cambios de energía y que se relacionan con el calor como función de la temperatura y tiempo. En la Figura 5.4 se muestra un diagrama esquemático de un DSC.

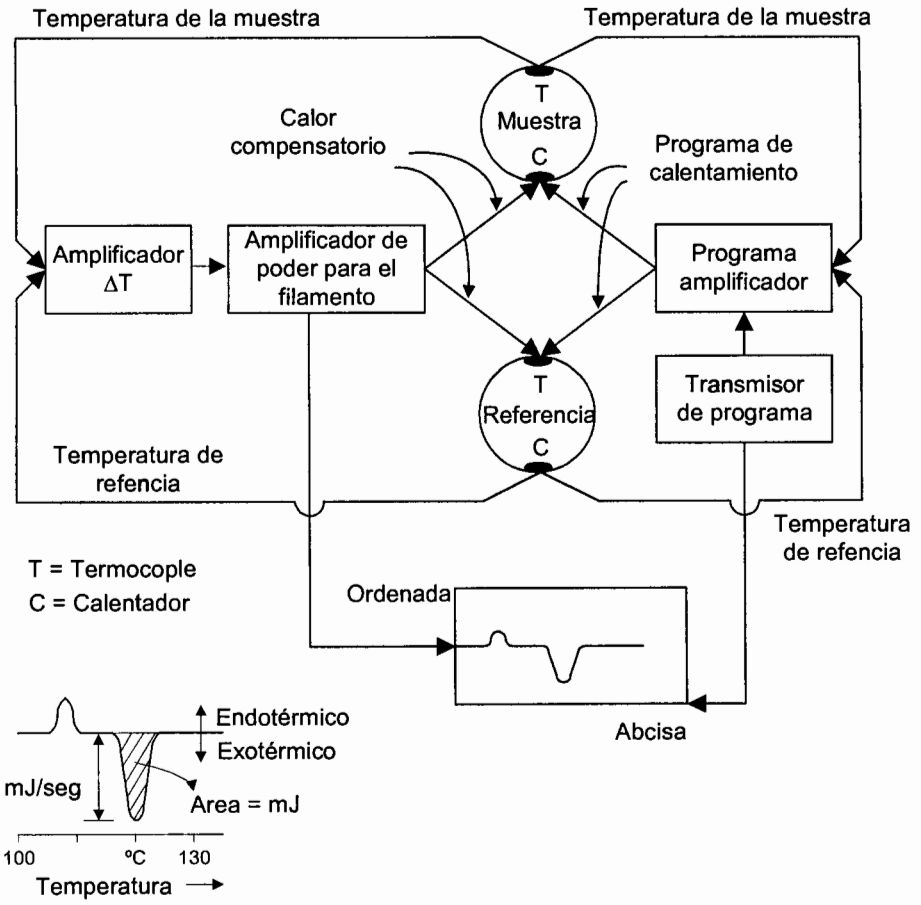


Fig 5.4 Diagrama esquemático de un DSC (Kämpf, 1986).

Equipo experimental

Para los estudios de calorimetría se utilizó un calorímetro de barrido diferencial DSC7 Perkin Elmer. El sistema consta de dos camaras portamuestras, gas de purga, controlador, computadora y software para la recepción y manipulación de datos.

Para enfriar el sistema se utilizó un sistema refrigerante marca Perkin Elmer modelo Intracooler 2 de gas Freón.

Experimentación

Se utilizaron muestras de 5 a 10 mg de homopolímero y copolímero. Las muestras fueron previamente secadas en una estufa de vacío durante 6 horas a una temperatura de 60°C para evitar cualquier traza de humedad. Posteriormente, las muestras fueron encapsuladas en portamuestras de aluminio para proceder a su análisis en DSC. El equipo fue calibrado con estándares de indio y plomo y se utilizó como gas inerte nitrógeno grado cromatográfico.

De la misma manera que en POM se realizaron experimentos de cristalización isotérmica seguidos de la fusión. La muestra inicialmente se calentó a la temperatura de Tm° por 3 minutos e inmediatamente se enfrió súbitamente (500 °C/min de velocidad nominal) para cristalizar isotérmicamente a diferentes temperaturas por 30 minutos. Enseguida, la muestra cristalizada fue fundida hasta la temperatura Tm° a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

5.2.5 Calorimetría de barrido diferencial modulada (MDSC)

Aplicación

La calorimetría de barrido diferencial modulada (MDSC, Modulated Differential Scanning Calorimetry) es una técnica relativamente nueva desarrollada a partir del DSC convencional y que permite ampliar el análisis calorimétrico. Algunas de sus ventajas incluyen una mejora en la resolución y sensibilidad, así como la separación de fenómenos cinéticos y termodinámicos que se traslapan. Debido a lo anterior, es posible separar eventos reversibles e irreversibles durante el proceso de fusión.

Principio

El MDSC funciona de manera similar a un DSC convencional, con la diferencia de que requiere implementarse al programa de calentamiento lineal de periodicidad larga alguna forma de perturbación relativamente pequeña como una onda sinosoidal (Reading, 1993).

La respuesta en un MDSC es una combinación de señales que dependen de la velocidad de cambio de temperatura (en función de la capacidad calorífica) y de los valores de la temperatura en función del tiempo (cinética del proceso). Lo anterior puede ser expresado matemáticamente por la ecuación 5.1:

Flujo de calor total = Flujo de calor reversible [f (T)] +Flujo de calor no reversible [f(t,T)]

$$dH/dT = Cp\, dT/dt + f(t,T) \qquad (5.1)$$

donde dT/dt es la velocidad de calentamiento, Cp es la capacidad calorífica de la muestra, t es el tiempo, f(t,T) es la función del tiempo y la temperatura que gobierna la cinética responsable de cualquier transición química o física observada en DSC.

La ecuación 5.1 muestra que el flujo total de calor en MDSC esta formado por dos componentes, el primer término de la ecuación depende de la velocidad de cambio de la temperatura y el otro depende del valor de la temperatura. Al aplicar una modulación, como en MDSC, el primer componente sigue directamente la velocidad de calentamiento modulado mientras que el otro no lo sigue. Por medio del MDSC se mide entonces el flujo de calor total y se separa en dos componentes al ser añadida la modulación. Para lograr la separación se realiza un análisis matemático como la transformada discreta de Fourier que permite una decovolución de las señales. La primera señal (calor reversible) estaría entonces asociada a eventos termodinámicos como señales endotérmicas, mientras que la otra (calor no reversible) se asocia a eventos termodinámicos y cinéticos en términos de señales exotérmicas y endotérmicas (Okazaki y Wunderlich, 1996).

Equipo experimental

Los experimentos de MDSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo 2920 en el modo de modulado. Para enfriar el sistema se utilizó un sistema refrigerante TA Instruments RCS.

Experimentación

Se utilizaron muestras de 5 a 10 mg de homopolímero y copolímero. Las muestras fueron previamente secadas y encapsuladas en portamuestras de aluminio para proceder a

su análisis. Para mantener una atmósfera inerte se utilizó nitrógeno y por medio de un estándar de Indio se calibró el flujo de calor y la temperatura, mientras que con zafiro se calibró el Cp complejo.

De manera similar al DSC, se realizaron experimentos de cristalización isotérmica y su fusión. La muestra inicialmente se calentó a Tm° por 3 minutos e inmediatamente se enfrió para cristalizar isotérmicamente a diferentes temperaturas por 25 minutos, para después ser cristalizada quasi-isotérmicamente durante 5 minutos con una modulación de ±0.636 °C cada minuto. El tiempo total de cristalización (isotérmico y quasi-isotérmico) fue de 30 minutos y la modulación se realizó antes del calentamiento para evitar inestabilidades en la modulación. La muestra cristalizada fue entonces fundida hasta Tm° a una velocidad de calentamiento de 4 °C/min con la misma modulación.

5.2.6 Dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS)

Aplicación

Por medio de la dispersión en ángulos bajos (SAXS, Small Angle X-rays Scattering) se puede conocer las medidas de las estructuras lamelares en terminos de los espesores cristalino, amorfo y periodo largo L el cual es la suma de los dos. Este último está definido también como la distancia promedio entre los cristales lamelares.

Algunas aplicaciones de SAXS incluyen mediciones de microporosidad en polímeros, estudio de la apariencia de las fracturas en muestras sometidas a esfuerzos, así como estudios de estructuras cristalinas bidimensionales y tridimensionales en materiales cristalizados.

Principio

La técnica de SAXS implica el uso de un haz de rayos-X que pasa por unos colimadores como se muestra en la Figura 5.5; la muestra se coloca después de los colimadores. Los rayos-X son dispersados a un ángulo muy pequeño y son detectados por un contador o una placa detectora. Para minimizar el error de dispersión se requiere usar un

haz de rayos-X extremadamente fino que permita hacer un barrido a ángulos muy pequeños.

Equipo experimental

Los experimentos de SAXS se realizaron en un sistema de dispersión de rayos X el cual opera en alto vacío. El sistema consta de una fuente de rayos X de ánodo rotatorio, monocromador cristalino, colimadores (tipo orificio) así como de un contador bidimensional (pantalla de recepción de señal). Para medir el coeficiente de transmisión de luz de las muestras, se realizaron mediciones de intensidad del haz a través de carbón vítreo, haz vacío y corriente oscura. Se obtuvieron datos de Intensidad Absoluta I(q) contra vector de dispersión q. Se utilizó una distancia muestra-detector de 5.119 metros.

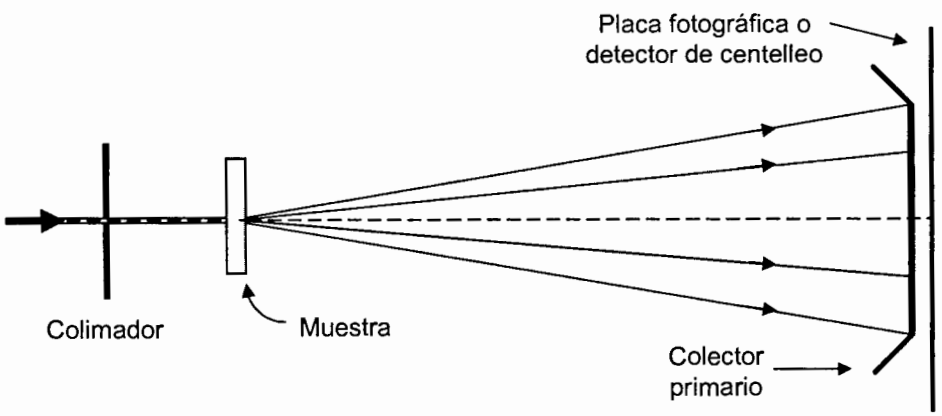


Fig 5.5 Diagrama esquemático de un sistema de dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS) (Kämpf, 1986).

Experimentación

Se prepararon especimenes delgados con espesores de 2 mm aproximadamente. Las muestras fueron preparadas en una platina de calentamiento en donde se introdujo una historia térmica determinada. El tratamiento experimental fue como sigue, se llevaron las muestras a una temperatura de Tm° donde permanecieron por tres minutos, posteriormente las muestras fueron cristalizadas por 30 minutos a diferentes temperaturas y entonces fueron súbitamente enfriadas a temperatura ambiente para preservar la historia térmica.

El equipo de SAXS esta en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge, TN, USA.

3.2.7 Dispersión de rayos X en ángulos bajos en tiempo resuelto (TR-SAXS)

Aplicación

La técnica de TR-SAXS en tiempo resuelto (Time Resolved Small Angle X-rays Scattering) tiene el mismo fundamento que la de SAXS, con la ventaja adicional que debido a la potencia del haz es posible realizar mediciones *in situ* (tiempo real). Lo anterior permite tener un seguimiento detallado que permite analizar instantáneamente cambios de fase, como la cristalización y fusión en polímeros semicristalinos.

Principio

Para realizar mediciones de SAXS en tiempo resuelto es necesario el uso de un acelerador de partículas (rayos-X) denominado sincrotrón. Al acelerar los rayos-X se puede obtener un haz muy fino de manera constante, que es manipulado por colimadores como se mencionó anteriormente en SAXS.

Equipo experimental

Los experimentos de TR-SAXS se realizaron en la línea de rayos-X X27C de la Fuente Nacional de Luz Sincrotrón (National Synchrotron Light Source) del Laboratorio Nacional de Brookhaven (Brookhaven National Laboratory), NY, USA. La longitud de onda utilizada fue de 0.1366 nm y la distancia muestra detector fue de 1430 mm.

Experimentación

En un portamuestras metálico con orificio central se colocó una porción de polímero. Esta se introdujo en un aparato de salto de temperatura con doble celda térmica. En la primera celda la muestra permaneció por 5 minutos a una temperatura de Tm°. Por medio de un pistón, se transfirió a una segunda celda que estaba alineada al haz de rayos-X, en donde fue cristalizada isotérmicamente por 30 minutos. Después se sometió a un calentamiento a una velocidad de fusión de 4°C/min hasta Tm°. Se adquirieron patrones de SAXS cada 15 segundos por medio de un detector unidimensional y un sistema de cómputo.

5.2.8 Difracción de rayos-X en ángulos amplios (WAXD)

Aplicación

La técnica de difracción de rayos-X en ángulos amplios (WAXD, Wide Angle X-rays Diffraction) es útil para la determinación de estructuras cristalinas en polímeros semicristalinos (celda unitaria, tipo de cristal, grupo espacial y posiciones de átomos individuales). Además, permite hacer mediciones cuantitativas de grados de cristalinidad y ordenamiento de los planos cristalinos.

Principio

Los rayos-X son producidos al acelerar electrones que son emitidos por un cátodo calentado a un alto vacío. El cátodo es sometido a un alto voltaje (3-100 kV) y transmite los electrones a un ánodo que usualmente está refrigerado por agua. Al colisionar con un blanco de Cu, la energía cinética de los electrones en su mayoría es convertida en calor pero una parte es convertida en rayos-X. Estos rayos poseen una distribución de energía característica (espectro) el cual depende de la excitación del material en el ánodo.
Posteriormente los rayos-X pasan a través de filtros y de ranuras que los enfocan adecuadamente. Los rayos-X tocan la superficie de la muestra y se difractan o transmiten a un ángulo amplio, siendo entonces recogidos por un sensor que amplifica la señal. En la Figura 5.6 se muestra un diagrama esquemático de un aparato de WAXD.

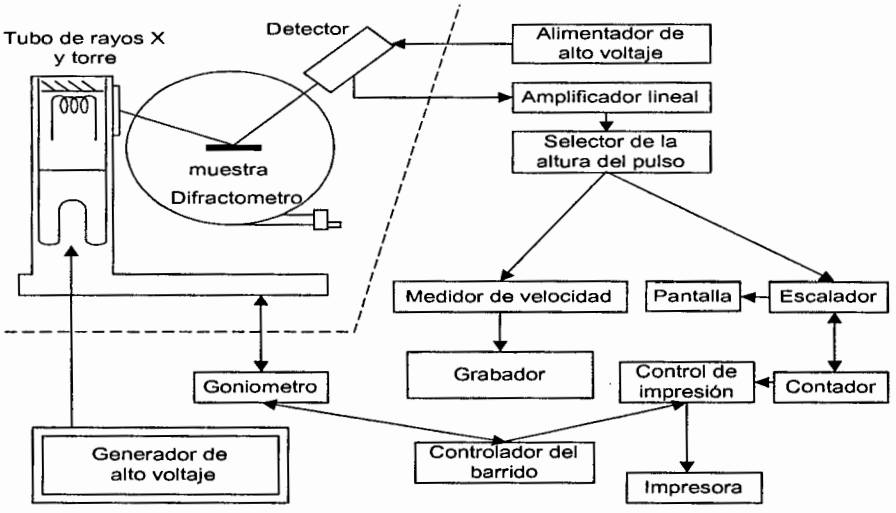


Fig 5.6 Difractométro de rayos X (WAXD), diagrama espacial de los elementos y diagrama de bloques con el equipo electrónico asociado (Kämpf, 1986).

Equipo experimental

Para realizar los estudios de WAXD se utilizó un difractómetro de rayos-X marca Siemens modelo D5000 operado en modo reflexión. El voltaje utilizado fue de 35 kV y la intensidad del filamento 25 mA. Los ángulos de barrido 2θ estuvieron dentro del rango 5-60° utilizando una velocidad de barrido de 0.6 °/min.

Experimentación

Las muestras preparadas para SAXS fueron también utilizadas para realizar WAXD.

5.2.9 Difracción de rayos X en ángulos amplios en tiempo resuelto (TR-WAXD)

Aplicación

La técnica WAXD en tiempo resuelto (TR-WAXD, Time Resolved WAXD) tiene el mismo fundamento que la de WAXD, con la ventaja adicional de realizar mediciones *in situ* (tiempo real). Lo anterior permite tener un seguimiento detallado de algunos fenómenos como cambios de fase.

Principio

Para realizar mediciones de WAXD en tiempo resuelto es necesario el uso de un acelerador de rayos X (sincrotrón), que permite obtener un haz muy fino de manera constante, como se explicó anteriormente en TR-SAXS.

Equipo experimental

Los experimentos de TR-WAXD se realizaron también en la línea de rayos X X27C de la Fuente Nacional de Luz Sincrotrón (National Synchrotron Light Source) del Laboratorio Nacional de Brookhaven (Brookhaven National Laboratory), NY, USA. La longitud de onda utilizada fue de 0.1366 nm.

Experimentación

El procedimiento de experimentación para TR-WAXD es el mismo que el utilizado en TR-SAXS, debido a que se obtuvieron ambos patrones de manera simultánea. Cada patrón fue obtenido por medio de dos detectores colocados a diferentes distancias características, y recogidas las lecturas en una computadora que mostraba dos canales, uno para cada patrón. Se adquirieron patrones de WAXD cada 15 segundos.

5.2.10 Máquina universal de tensión y flexión

Aplicación

Las propiedades mecánicas de los materiales son de suma importancia para conocer su comportamiento mecánico. El conocimiento de estas propiedades permite predecir como se comportará un material al ser sometido a determinados esfuerzos. En el caso de los polímeros, generalmente se busca maximizar sus propiedades mecánicas de tal manera que se vuelvan más resistentes. Para la medición de estas propiedades, existen diversos instrumentos, uno de ellos es la máquina universal tipo Instron, que permite realizar análisis de tensión y de flexión.

Principio

La máquina universal permite realizar análisis de tipo tensión y de flexión, mismos que se muestran esquemáticamente en la figura 5.7.

En el análisis de tensión se pueden utilizar diferentes tipos de probetas (ASTM D638) entre ellas las llamadas "tipo corbata". El instrumento aplica un esfuerzo longitudinal a la probeta en una dirección mientras se deforma uniformemente. Por medio de un sistema de computo se recolectan datos de esfuerzo contra deformación. Para la modalidad de flexión se utilizan probetas rectangulares (ASTM D790) aplicándose un esfuerzo normal a la probeta mientras esta soportada por dos cuñas.

Generalmente ambos análisis se realizan hasta llegar al punto de ruptura y de esta manera se determina el comportamiento mecánico completo del material.

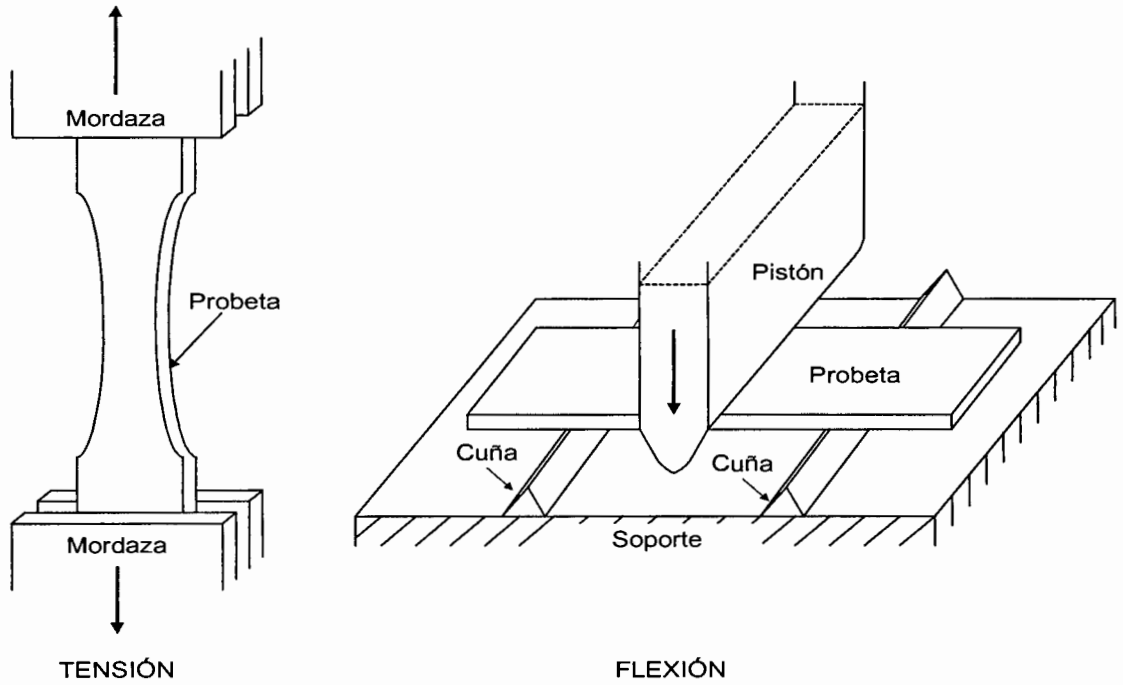


Fig 5.7 Diagrama esquemático de los análisis de tensión y flexión (ASTM D638, ASTM 790 respectivamente).

Equipo experimental

Los análisis de tensión y elongación se realizaron en una máquina universal Instron modelo 4301 con una carga de 5 KN. El equipo se conectó a un sistema de cómputo para la recolección de datos.

Experimentación

En un molde se colocaron gránulos de homopolímero, mismos que se fundieron a Tm° por 5 minutos en un prensa, para luego ser sometidos a un proceso isotérmico en otra prensa previamente calentada a una temperatura deseada en donde permaneció por 30 minutos. El molde fue después enfriado súbitamente. Posteriormente, las placas obtenidas fueron maquinadas para darles la forma de la probeta. Para probetas de tensión las dimensiones corresponden a la probeta corbata tipo I (ASTM D638) de 170 mm de largo X 50 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Para probetas de flexión (ASTM D790) las dimensiones fueron de 80 mm de largo, 25 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Los análisis se realizaron a una velocidad de 5 mm/min en modo tensión y 1.27 mm/min en modo flexión hasta llegar al punto de ruptura.

5.2.11 Impacto Izod

Aplicación

Este tipo de prueba permite cuantificar la fuerza necesaria para fracturar una probeta cuando es sometida a un impacto.

Equipo experimental

El análisis de impacto izod se realizó en un medidor de impacto CSI-137D modelo 137C. La masa del péndulo empleado fue de 1.02 lb, con longitud de 15.66 in cm y con una energía de impacto de 1.99 ft-lb_f. Así mismo, a las probetas se les realizó una muesca. Para la recolección de datos el equipo estaba conectado a un sistema de cómputo.

Experimentación

A partir de las placas descritas en las pruebas de tensión, se maquinaron probetas conforme la norma ASTM D256-97. Las dimensiones de las probetas fueron de 30 mm de alto y 12 mm de ancho y 2.8 mm de espesor. Todas las muestras presentaron fractura completa.

5.2.12 Durómetro

Aplicación

Esta prueba permite determinar la dureza de un material al ser identado (penetrado).

Equipo experimental

Se utilizó un durómetro D para materiales rígidos equipado con identor puntual.

Experimentación

A las placas descritas en las pruebas de tensión se analizaron diferentes secciones, lo anterior con el fin de obtener resultados representativos. El método de evaluación fue la norma ASTM- D2240-9. Todas las muestras presentaron homogeneidad en los resultados.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente trabajo se estudió la fusión de homopolímeros de PET, PCT y copolímeros de P(ET/CT) después de ser cristalizados isotérmicamente a diferentes temperaturas de cristalización (Tc) cubriendo un rango desde 140 a 230°C, lo anterior con el fin realizar un estudio morfológico completo. Primeramente se estudiaron a los homopolímeros de PET, luego a los copolímeros de P(ET/CT), tanto en el rango de exclusión como en el de inclusión molecular. De manera complementaria, se midieron propiedades mecánicas de muestras cristalizadas isotérmicamente en todo el rango.

Por su parte, la fusión de las muestras cristalizadas isotérmicamente se realizó calentando a una velocidad constante. Esto permitió determinar la evolución de las endotermas de fusión de las muestras sujetas a diferentes temperaturas de cristalización isotérmica y de establecer su relación con modelos morfológicos como el de recristalización (Roberts, 1970) y cristalización secundaria (Basset y col., 1988).

6.1. Análisis de la cristalización y fusión de homopolímeros de PET

Inicialmente, se comenzó el estudio de la fusión por técnicas calorimétricas, después un análisis de Avrami durante la cristalización, posteriormente se analizaron las estructuras o especies cristalinas antes y durante la fusión y por último un análisis por microscopía electrónica a las muestras cristalinas para determinar el tipo de morfología lamelar.

6.1.1 Análisis de la fusión de homopolímeros de PET por DSC y MDSC

La fusión del PET cristalizado isotérmicamente ha sido ampliamente estudiada por numerosos autores (Bell y Murayama, 1969; Roberts, 1970; Jackson y Logman, 1969; Groeninckx y col., 1980; Zhou y Clough, 1988; Medellín-Rodríguez y col., 1996; Wang y col, 2000; Avila-Orta y col, 2002). En general, se ha encontrado que este polímero presenta doble y triple fusión al ser calentado linealmente después de haber sido cristalizado isotérmicamente.

Como se indicó previamente, existen principalmente dos hipótesis para explicar el fenómeno de fusión. La primera se basa en la recristalización y propone que durante la

cristalización se forman cristales isotérmicos primarios. Al ser calentados de forma lineal, estos cristales primarios funden a lo largo de una endoterma característica, comúnmente denominada segunda endoterma (II endoterma). Al continuar el calentamiento se produce otra endoterma, asociada a la fusión de los cristales que recristalizaron en el calentamiento volviéndose más gruesos o perfectos (Roberts, 1970). La segunda hipótesis se denomina de cristalización secundaria y fue propuesta inicialmente por algunos autores entre ellos Basset y col. (1988). Ésta hipótesis, parte de la suposición que durante la cristalización se forman cristales primarios (que son estructuras lamelares bien definidas) así como cristales secundarios (estructuras cristalinas o lamelares subsidiarias de naturaleza metaestable). Los primeros tienen un mayor espesor y perfección por lo que darán endotermas a temperaturas más altas, mientras que los cristales secundarios por su menor espesor y perfección fundirán a temperaturas inferiores. A partir de esta hipótesis Medellín-Rodríguez y col. (1996) propusieron un modelo de cristalización por etapas o de ramificaciones secundarias. Para ello se propuso que el proceso de fusión es morfológicamente inverso al proceso de cristalización isotérmica. Entonces, en la segunda endoterma funden cristales secundarios más gruesos y algunas ramas secundarias, y en la tercera endoterma funden cristales primarios y una elevada cantidad de ramas secundarias que sobrevivieron a la fusión anterior. Puede haber un pequeño efecto de recristalización a lo largo del calentamiento aunque éste sería mínimo.

Un punto de vista más reciente fue dado por Wang y col. (1999) quienes determinaron que durante la fusión del PET cristalizado isotérmicamente, una buena parte de material se reorganiza. De esta forma los autores determinaron que la segunda endoterma estaba asociada a cristales primarios y secundarios, mientras que la tercera endoterma era en su gran mayoría debida a cristales recristalizados. Debido a lo anterior, estos autores consideraron que una combinación de las hipótesis de recristalización y cristalización secundaria podía ser válida.

En un estudio aún más reciente Avila-Orta y col. (2001 y 2003) encontró, por medio de SAXS en tiempo real y DSC modulado, que la primera endoterma era un evento no reversible, la segunda endoterma correspondía a la fusión de cristales primarios y secundarios formados antes del calentamiento y la tercera endoterma se debía a la fusión de

cristales primarios y material recristalizado. El autor concluyó que los cristales primarios funden en un amplio rango de temperatura, mientras que los cristales secundarios pueden recristalizar o fundir a más altas temperaturas. Esta interpretación tiende a unificar ambas hipótesis de fusión.

Los termogramas de DSC de los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc se muestran en las figuras 6.1 a 6.3. El intervalo de temperaturas fue de 140°C a 230°C y la velocidad de calentamiento lineal fue de 10°C/min. Puede observarse de manera general en todos los homopolímeros de PET la existencia de tres regiones de diferente comportamiento definidas por R_1, R_2 y R_3. La primera región (R_1) corresponde a las curvas donde aparecen dos endotermas (I y III). La segunda región (R_2) corresponde a las curvas donde aparecen tres endotermas (I, II y III), de las cuales la segunda aumenta mientras que la tercera disminuye al aumentar Tc. La tercera región (R_3) corresponde a las curvas donde aparecen dos endotermas (I y II) tendiendo a desaparecer ambas, aunque la segunda se desplaza conforme aumenta la temperatura de cristalización.

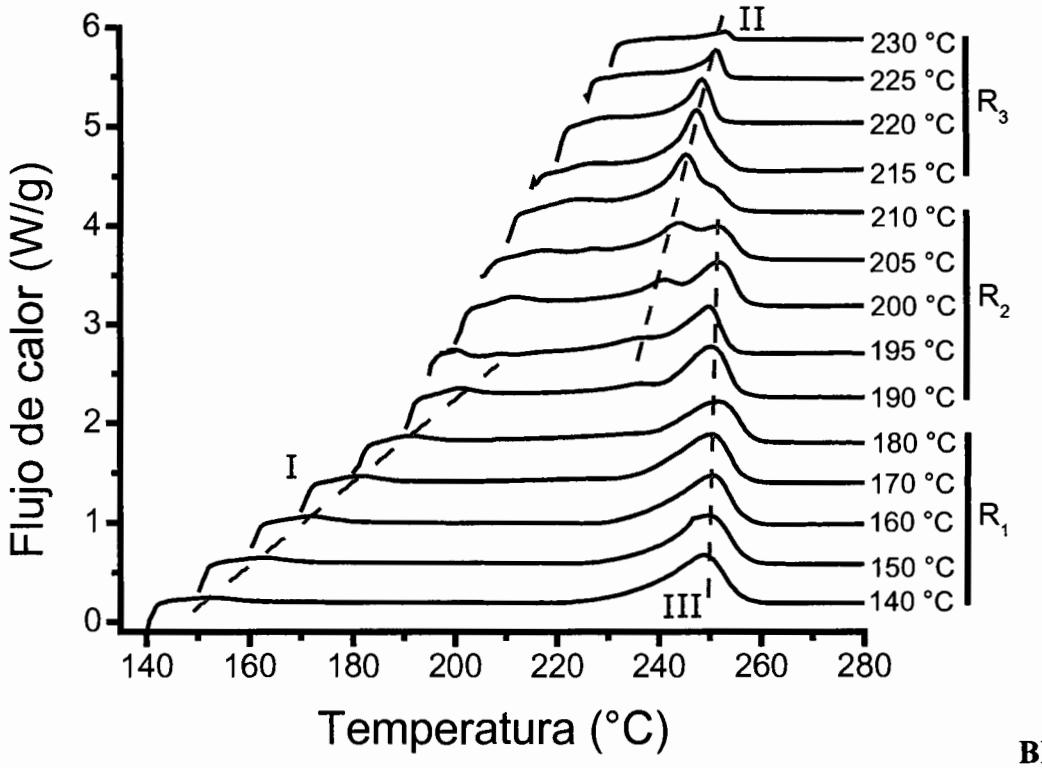
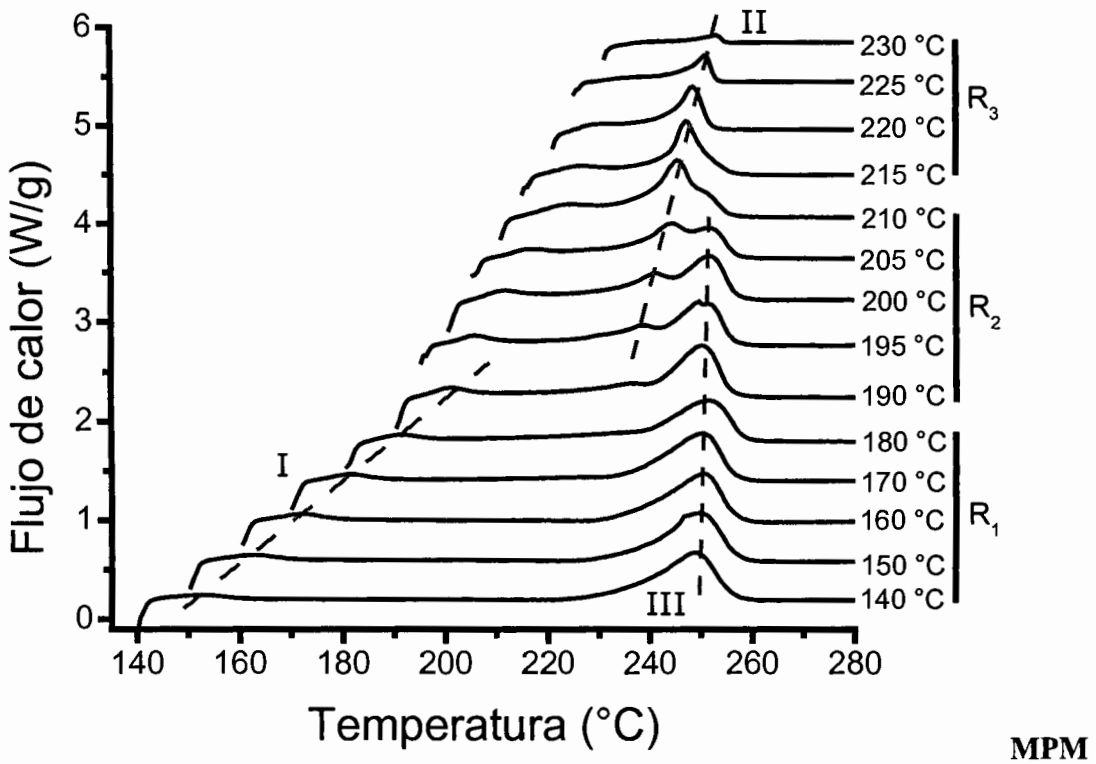


Fig 6.1 Endotermas de fusión para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°.



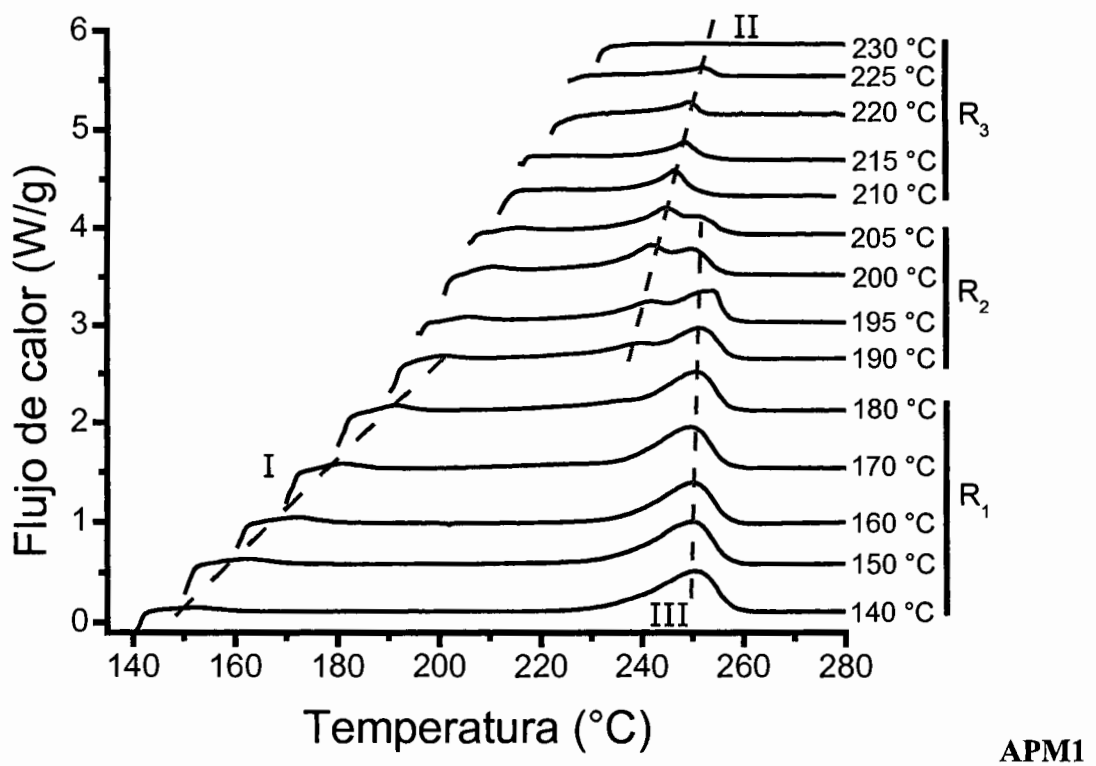


Fig 6.2 Endotermas de fusión para el PET MPM y APM1. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°.

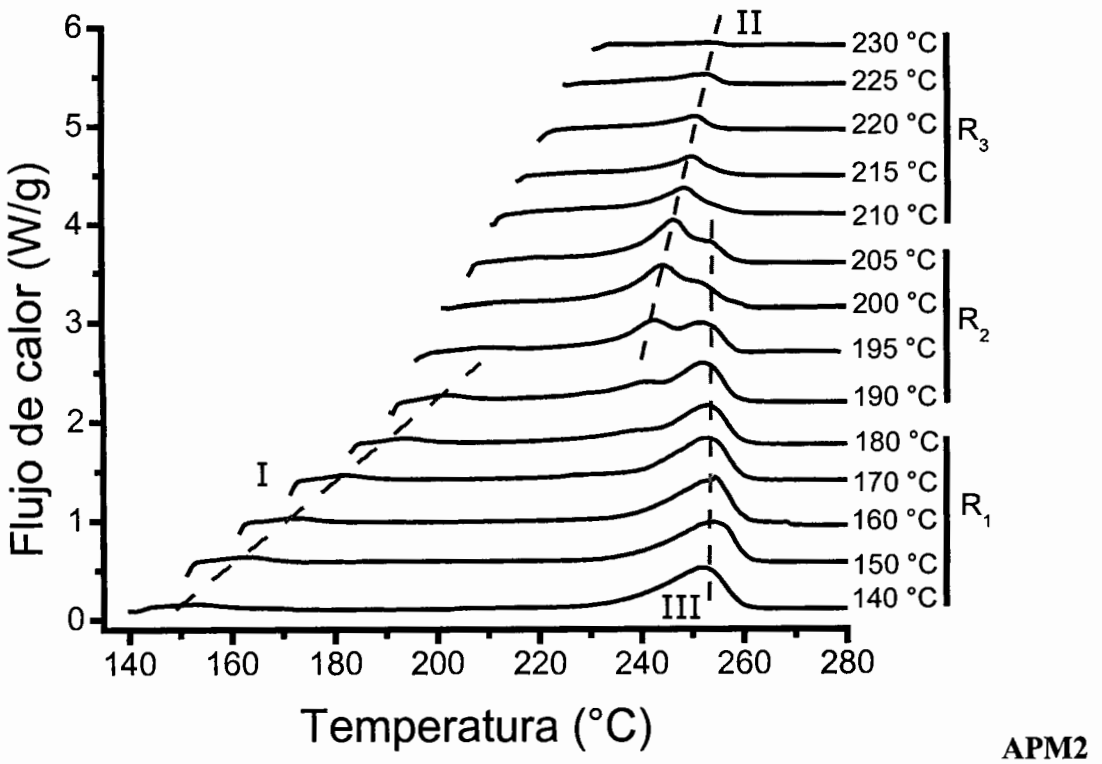


Fig 6.3 Endotermas de fusión para el PET APM2. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°.

En la tabla 6.1 se resumen los intervalos de temperatura que corresponden a cada región. En esta se observa que el aumento del peso molecular origina que la segunda endoterma, asociada a cristales secundarios, desaparezca a menores Tc (205°C), debido a que el aumento del peso molecular aparentemente propicia la formación de cristales secundarios a más tempranas Tc, y por lo mismo, su desaparición a Tc más bajas.

Tabla 6.1 Intervalos de temperaturas de cristalización para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los homopolímeros de PET. Los datos se obtuvieron a partir de curvas de DSC.

Homopolímero	R_1 (I, III)	R_2 (I, II, III)	R_3 (II)
PET BPM	140°C a 180°C	190°C a 210°C	215°C a 230°C
PET MPM	140°C a 180°C	190°C a 210°C	215°C a 230°C
PET APM1	140°C a 180°C	190°C a 205°C	210°C a 230°C
PET APM2	140°C a 180°C	190°C a 205°C	210°C a 230°C

En la figura 6.4 puede observarse de manera general la evolución de las temperaturas de fusión. Se observa que la endoterma I se desplaza a mayores temperaturas al incrementarse la temperatura de cristalización. La endoterma II aparece hasta la segunda región y continúa a la tercera región aumentando su temperatura gradualmente. La endoterma III aparece inicialmente en la primera región, continúa en la segunda para después desaparecer completamente en la tercera región, aunque su temperatura es muy similar en todos los procesos. Este comportamiento es similar al encontrado en el presente trabajo, fue reportado por Groeninckx y col. (1980) al estudiar la fusión del PET cristalizado isotérmicamente por 17 horas a diferentes temperaturas, aunque estos autores encontraron doble fusión en vez de triple. Similarmente reportaron que la segunda endoterma aparecía al fundir muestras cristalizadas isotérmicamente entre 180°C y 190°C.

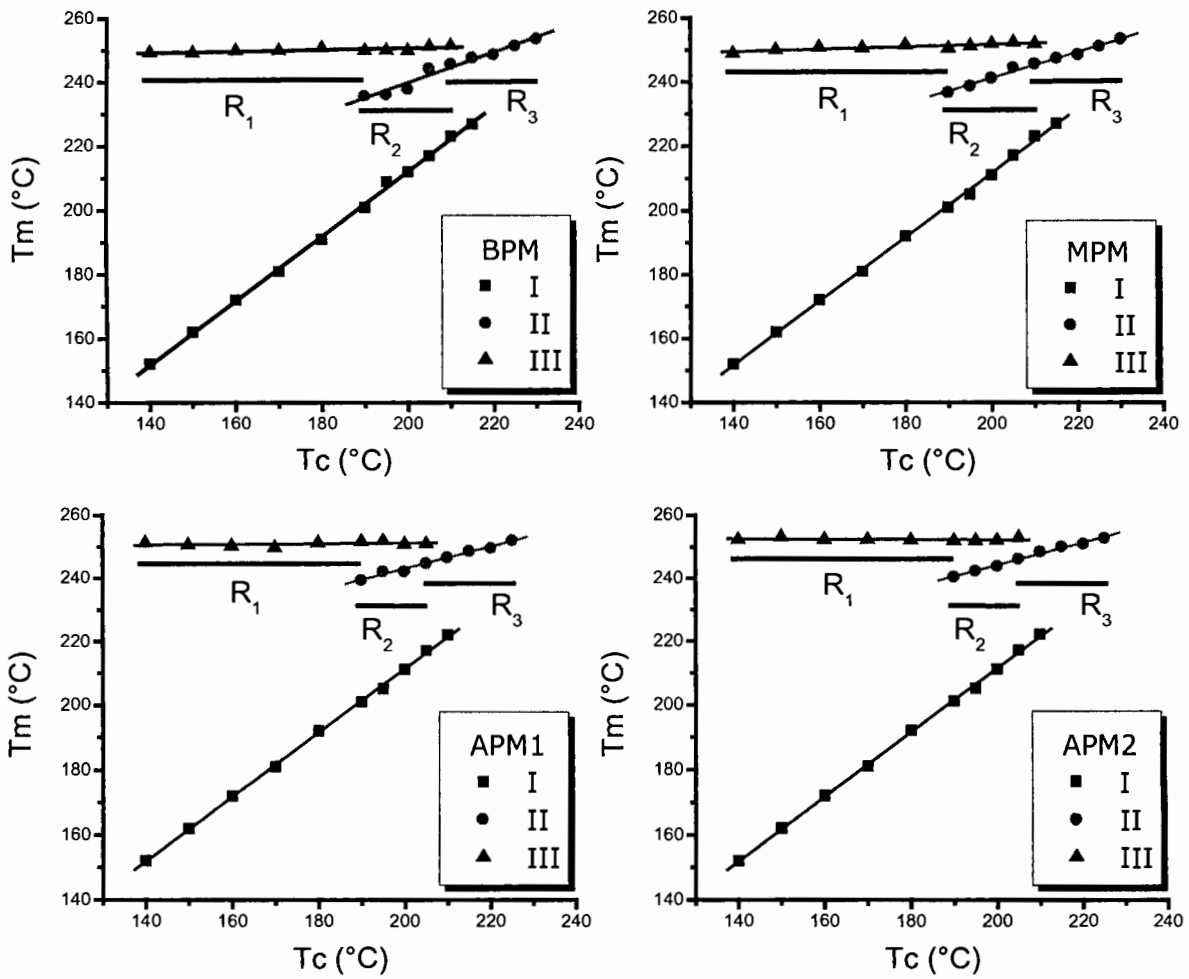


Fig 6.4 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc.

Con el fin de analizar la cantidad de material que se reorganiza durante la fusión se procedió a utilizar un DSC modulado (MDSC), el cual permite separar el flujo de calor total en dos señales, una asociada a eventos termodinámicos (señal reversible) y otra tanto a eventos termodinámicos y cinéticos (señal no reversible). Esta última se asocia a material que se reorganiza o recristaliza durante el proceso (Reading, 1993). En las figuras 6.5 y 6.6 se muestran las señales de DSC y su correspondiente modulado. Por limitaciones técnicas del aparato de MDSC sólo fue posible modular a 4°C/min. Sin embargo, el comportamiento presentado a continuación es comparable al fundir polímeros a 10°C/min.

Similarmente a los resultados obtenidos por DSC, se observa la misma evolución de las temperaturas de fusión por MDSC y por lo tanto la presencia de las tres regiones. El material recristalizado puede ser relacionado con el calor no reversible (Sauer y col., 2000). En la figura 6.7 se muestra el calor no reversible para los diferentes homopolímeros de PET.

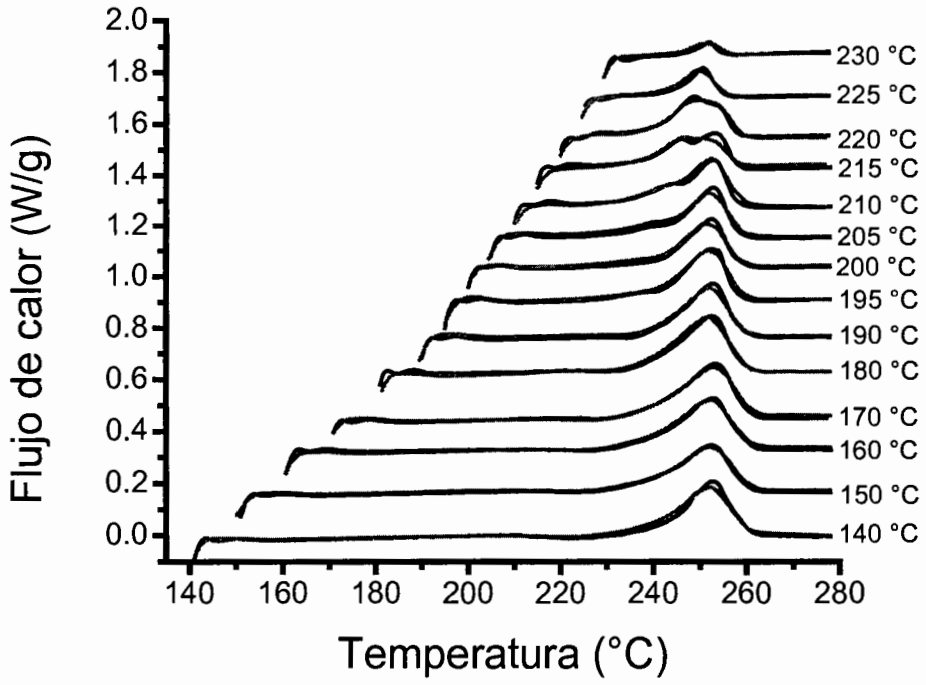


Fig 6.5 Endotermas de fusión (DSC) y flujo de calor total (MDSC) para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°.

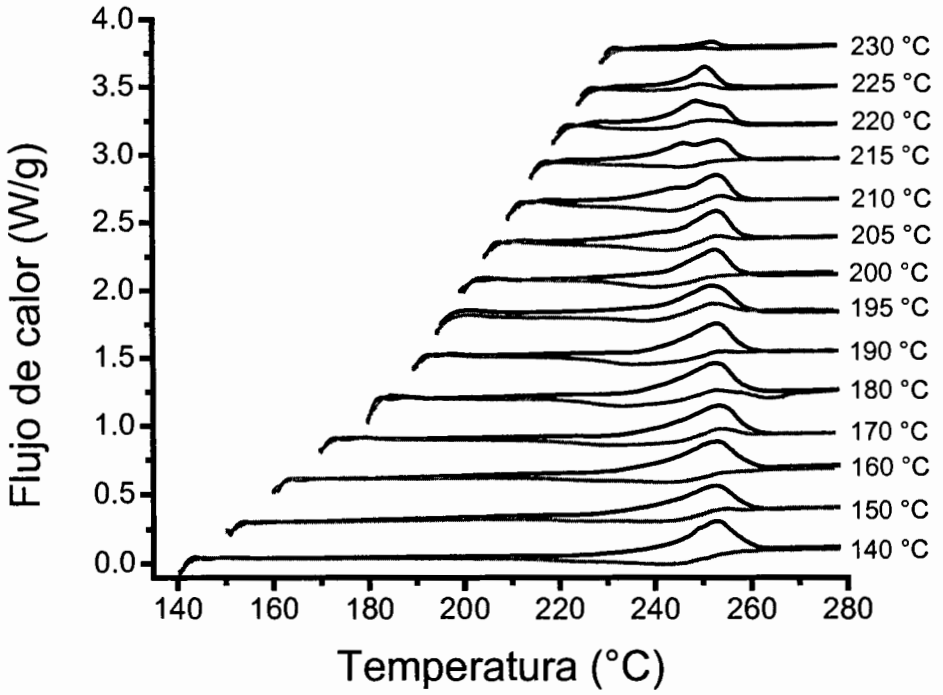


Fig 6.6 Flujo de calor total y calor no reversible (MDSC) para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°.

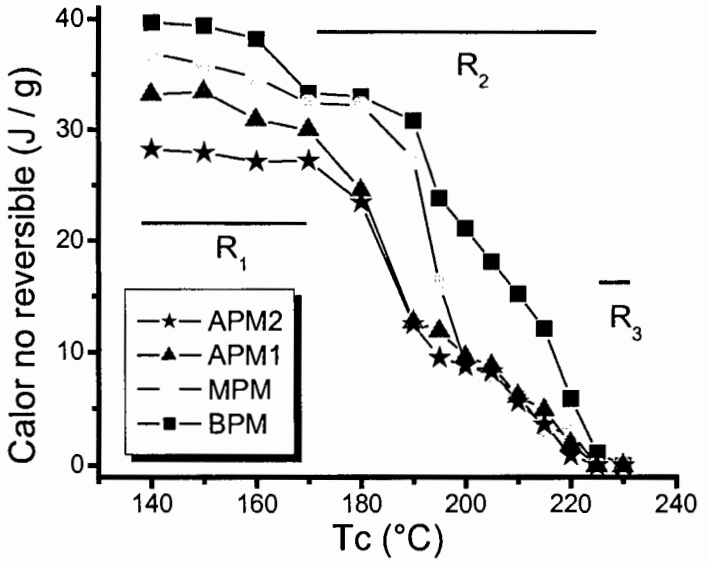


Fig 6.7 Calor no reversible para homopolímeros de PET obtenido por MDSC.

De la figura 6.7 puede observarse de manera general que los materiales cristalizados isotérmicamente a bajas Tc ó R_1 (140 a 170°C) muestran una gran cantidad de material recristalizado que permanece prácticamente constante (PET APM2) y que disminuye paulatinamente (PET BPM, MPM y APM1) mientras aumenta Tc. También se observa que a Tc intermedias ó R_2 (180 a 220°C) la recristalización disminuye de manera uniforme e importante. Finalmente, a altas Tc ó R_3 (225 a 230°C) el material recristalizado es muy pequeño o cercano a cero. Se observa además que el aumento del peso molecular origina una disminución de material recristalizado. Esto sugiere que la capacidad de reorganización de los cristales isotérmicos es inversamente proporcional al tamaño de las macromoléculas que los forman, deduciéndose que a mayor tamaño molecular hay una menor capacidad de reorganización, probablemente, por la más baja movilidad molecular .

Con el fin de comprobar la presencia de cristalización secundaria antes del calentamiento, se realizó un análisis de la cristalización en la masa utilizando la ecuación de Avrami (1939, 1940 y 1941). Este modelo linealizado (ver ecuación 2 del capítulo 2) fue aplicado a las curvas de intensidad de luz transmitida obtenidas durante la cristalización isotérmica de los homopolímeros de PET. A manera de ejemplo se reportan las curvas correspondientes para el PET de MPM para los rangos morfológicos R_1, R_2 y R_3 (fig. 6.8).

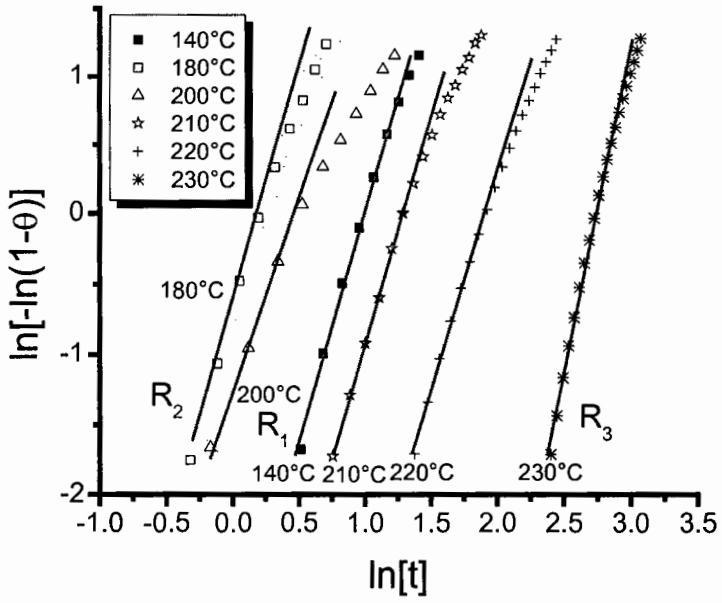


Fig 6.8 Curvas de Avrami obtenidas de intensidad de luz transmitida por POM para el PET MPM cristalizado isotérmicamente por 30 minutos a cada temperatura.

Se considera que el modelo de Avrami ajusta adecuadamente al inicio del proceso de cristalización, sin embargo, cuando hay presencia de una segunda pendiente o desviaciones del modelo se atribuye a la presencia de cristalización secundaria; es decir, material que cristaliza en las últimas etapas del proceso y que fue excluido de los cristales al inicio de la cristalización (Schultz, 1974).

En la tabla 6.2 se muestra la cristalización secundaria obtenida al utilizar la ecuación de Avrami para los homopolímeros de PET. Se puede observar de manera general la presencia de tres regiones: A bajas Tc ó R_1 (140 a 170°C) hay poca o nula presencia de cristales secundarios, a intermedias Tc ó R_2 (180 a 210°C) se aprecia una mayor cantidad de cristales secundarios y a altas Tc ó R_3 (220 a 230°C) se observa nuevamente una disminución de éstos.

Tabla 6.2 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los homopolímeros de PET a cada temperatura de cristalización.

		BPM	**MPM**	**APM1**	**APM2**
Regiones	**Temp. (°C)**	**Cristalización secundaria**	**Cristalización secundaria**	**Cristalización secundaria**	**Cristalización secundaria**
	140	Nula	Nula	Nula	Nula
R_1	150	Nula	Nula	Nula	Nula
	160	Nula	Nula	Nula	Nula
	170	Nula	Nula	Nula	Nula
	180	Mediana	Mediana	Mediana	Mediana
R_2	190	Mediana	Mediana	Alta	Mediana
	200	Alta	Alta	Alta	Alta
	210	Mediana	Mediana	Mediana	Alta
R_3	220	Nula	Nula	Nula	Nula
	230	Nula	Nula	Nula	Nula

Con el fin de complementar mejor el estudio del fenómeno de la fusión, se procedió a estudiar el comportamiento de las estructuras cristalinas presentes, antes y durante la fusión por medio de espectroscopia WAXD y SAXS, así como un análisis de la cristalización por medio de microscopía óptica y electrónica (POM, SEM y TEM).

6.1.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en homopolímeros de PET

6.1.2.1 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD

La apariencia morfológica es solamente la referencia respecto de la evolución interna de los cristales, por lo que se consideró pertinente efectuar estudios de difracción de rayos-X con el propósito de determinar la evolución de la cristalinidad y de planos de difracción como efecto de la temperatura de cristalización (Tc). La figura 6.9 muestra los difractogramas de muestras cristalizadas isotérmicamente, y la figura 6.10 muestra la cristalinidad (%Xc) para los homopolímeros en función de Tc.

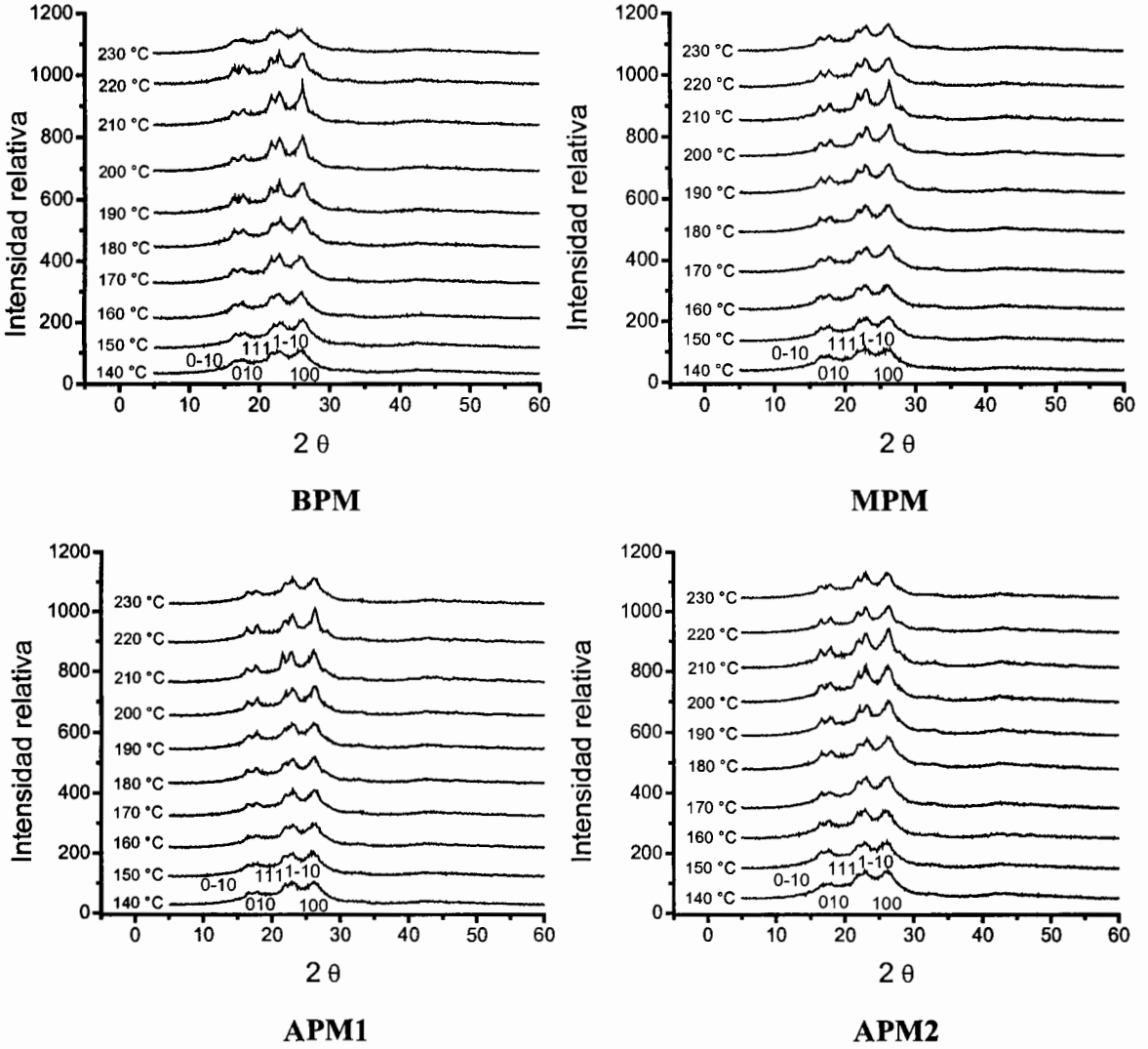


Fig. 6.9 Patrones de difracción de PET como función de Tc cristalizadas isotérmicamente durante 30 minutos.

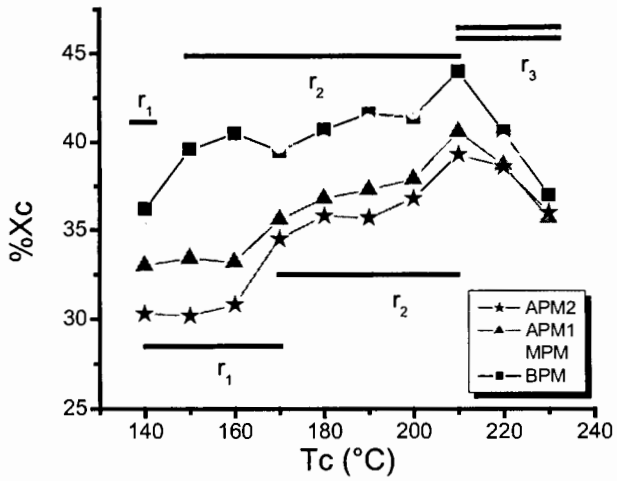


Fig. 6.10 Evolución de la cristalinidad contra Tc para los homopolímeros de PET.

Al analizar los difractogramas para cada material no se observó la aparición de nuevos planos de difracción conforme variaba la temperatura de cristalización, efecto esperado ya que el PET solamente da lugar a la estructura triclínica reportada entre otros por Farikov y col. (1975). Además, aparentemente, la cristalinidad tiende a aumentar conforme se incrementa Tc, realizándose un análisis de esta variable en la fig 6.10.

De los resultados de cristalinidad presentados en la figura 6.10 se observa la presencia de tres regiones, particularmente a altos pesos moleculares. Esto también fue observado al realizar un análisis por POM al medir la intensidad de luz transmitida, tal y como se mostrará más adelante en la sección 6.1.2.3. En la primera región (r_1) la cristalinidad es baja y se incrementa ligeramente al aumentar Tc, probablemente debido a que en este intervalo de temperaturas el movimiento de segmentos moleculares que pueden cristalizar es aún muy restringido por la baja temperatura, mayormente si se trata de pesos moleculares altos, por lo tanto, el aumento del peso molecular provocará una menor capacidad de cristalización, debido a que segmentos moleculares de mayor tamaño no se difunden tan fácilmente como los de bajo peso molecular. En la segunda región (r_2) se aprecia un aumento constante de la cristalinidad hasta alcanzar un máximo, este efecto se presenta en un intervalo de temperaturas más amplio para los PET de BPM y MPM y propicia un mayor grado de cristalización, por ser más elevada la temperatura. En la última región (r_3) la cristalinidad disminuye rápidamente probablemente por la baja nucleación que no favorece la cristalización. Esto se comprueba al observarse amplias zonas amorfas

en micrografías por POM (ver sección 6.1.2.3). Groeninckx y col. (1980) cristalizaron PET a diferentes temperaturas (200°C a 240°C) a muy altos tiempos (17 horas), encontrando que la cristalinidad también aumentaba al incrementarse Tc, aunque no presentaba un máximo para disminuir nuevamente, esto debido a que las muestras tuvieron mucho tiempo para cristalizar, y por lo tanto presentaron menores zonas amorfas.

En la figura 6.11 se muestran resultados de intensidad relativa contra tiempo de cristalización registradas por TR-WAXD para el PET APM2. Se observa la evolución detallada de la cristalinidad apreciándose patrones iniciales poco definidos los cuales se perfeccionan con el tiempo. La figura 6.12 muestra el porcentaje de cristalinidad (% Xc) en función del tiempo para los mismos polímeros. Estas gráficas de cristalinidad (figura 6.12) tuvieron semejanza a las de intensidad de luz transmitida por POM (ver sección 6.1.2.3). En la región r_2 (160°C y 200°C) el material cristaliza rápidamente, mientras que en la región r_3 (220°C) lo hace más lentamente. Además, en la región r_2, a bajos tiempos de cristalización el material cristaliza rápidamente, mientras que a medianos y altos tiempos ya no cristaliza. Por el contrario, a altas temperaturas (220°C), la cristalización aumenta paulatinamente durante un lapso de tiempo (0 a 20 minutos) para después hacerlo más lentamente, alcanzando un grado de cristalización de aproximadamente 30% en 30 minutos, que es inferior al alcanzado a las otras temperaturas.

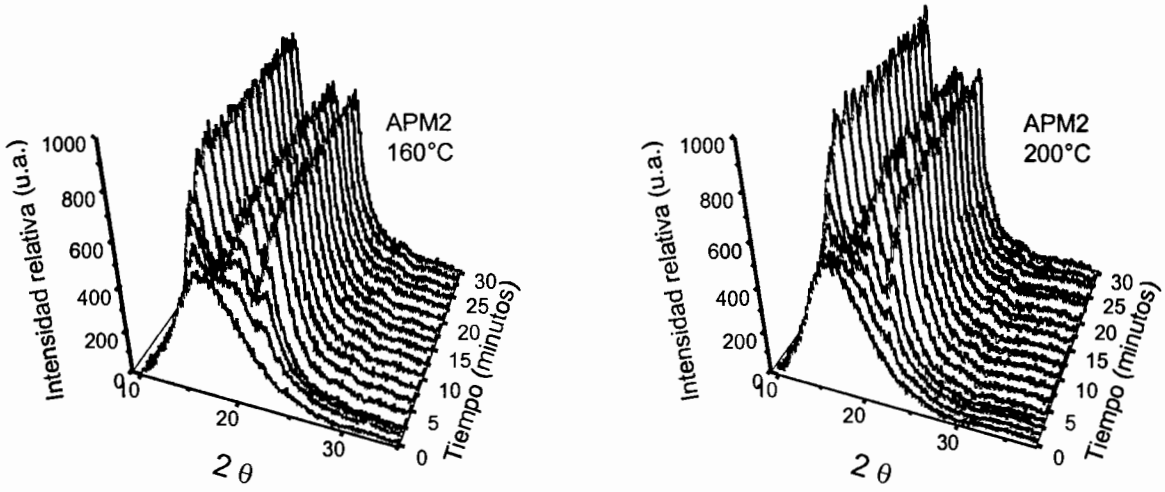


Fig 6.11 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-WAXD en modo de radiación acelerada para PET APM2 durante 30 minutos.

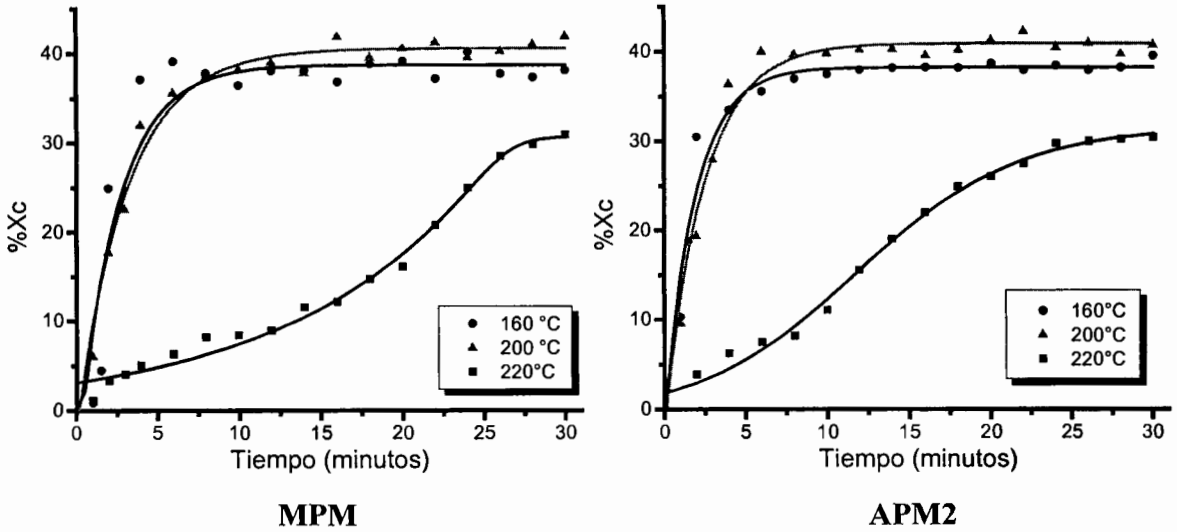


Fig 6.12 Cristalinidad en función del tiempo de cristalización para el PET MPM y APM2.

6.1.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS

El análisis de la cristalización por medio de dispersión de rayos-X (SAXS) y en tiempo resuelto (TR-SAXS) permite analizar parámetros a nivel lamelar como el período largo (L), el espesor cristalino (lc), y el espesor amorfo (la). Sin embargo, para poder obtenerlos se deberán transformar los datos experimentales de dispersión a espacio real mediante transformaciones de Fourier. La función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$ (Strobl y Schneider, 1980) o la función de distribución interfacial $g_1(r)$ (Santa-Cruz y col., 1991) permiten obtener estos parámetros. De manera general, en el presente trabajo se utilizó $\gamma_1(r)$ (Strobl y Schneider, 1980, Verma y col. 1996, Vonk, 1988, Santa Cruz y col., 1991). El análisis matemático y las funciones de correlación se muestran en el Apéndice (ver secciones 11.1 a 11.4 del Apéndice). Sin embargo, también se obtuvieron los valores por $g_1(r)$, con el fin de corroborar que el comportamiento era similar al de la función $\gamma_1(r)$.

La figura 6.13 muestra las curvas de SAXS de intensidad de dispersión I(q) contra q en espacio recíproco para muestras de PET cristalizadas isotérmicamente por 30 minutos. Puede observarse que el máximo de las curvas decrece de manera proporcional a la temperatura, y en consecuencia deberá haber un aumento del período largo, debido a su relación inversa (Balta-Calleja y Vonk, 1989).

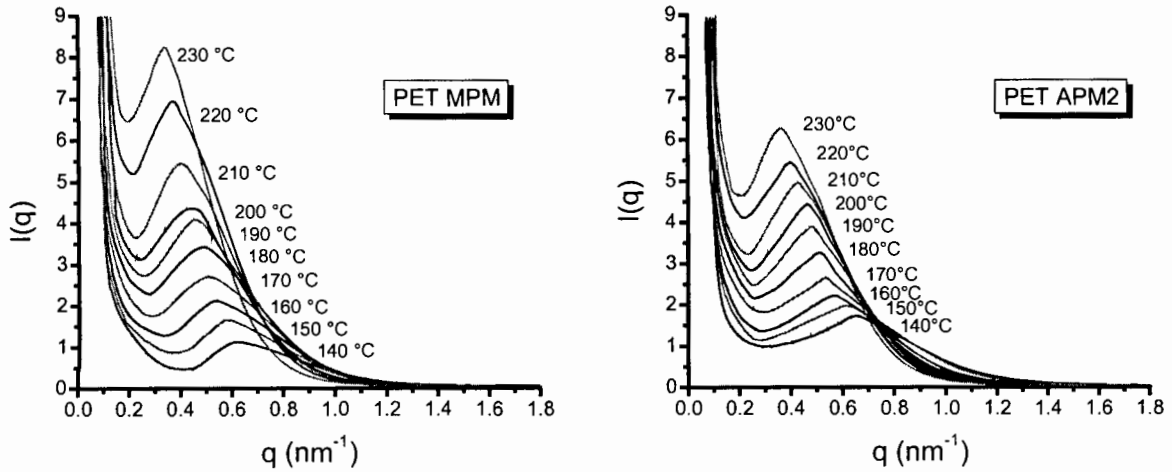


Fig. 6.13 Patrones de dispersión SAXS de PET de MPM y PET APM2. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

El modelo $\gamma_1(r)$ permite obtener tres parámetros importantes, espesor cristalino (lc), espesor amorfo (la) y período largo (L), este último es la suma de los dos primeros. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir del modelo no indican cual valor corresponde al espesor cristalino o al amorfo (Santa-Cruz, Balta Calleja y col, 1991). Al respecto, algunos autores (Avila-Orta y col., 2003; Xia y col, 2001; Wang y col., 1999; Hsiao y col, 1999) han propuesto que el valor más grande corresponde al espesor cristalino, mientras que otros (Lee y col., 2003; Jonas y col., 1994; Santa-Cruz y col., 1991, Groeninckx y col, 1980) han propuesto lo contrario. La función de correlación unidimensional [$\gamma_1(r)$] implica el uso de cálculos matemáticos para encontrar el espesor cristalino y el período largo, mismo que se asocia al primer máximo obtenido de la función $\gamma_1(r)$. En la figura 6.14 se muestra para el PET de MPM y APM2 los parámetros obtenidos por la función $\gamma_1(r)$ a diferentes Tc.

En el presente trabajo se eligió como espesor cristalino al valor más pequeño de la simulación, lo anterior debido a que al ser usado para calcular la fracción cristalina arrojó valores muy similares a los obtenidos por WAXD (figura 6.10), mismos que son mostrados en la figura 6.15. De esta manera, el valor más alto fue asignado al espesor amorfo (Santa-Cruz, Balta Calleja y col, 1991). Además, los resultados obtenidos por SAXS de cristalinidad (% Xc) y del espesor cristalino (lc) están en común acuerdo a los obtenidos por Groeninckx y col. (1980), quienes utilizaron SAXS y DSC de manera conjunta para

obtener lc sin utilizar la función $\gamma_1(r)$, por lo que la elección del espesor cristalino como el más pequeño de los espesores obtenidos por la función $\gamma_1(r)$ puede ser considerada correcta.

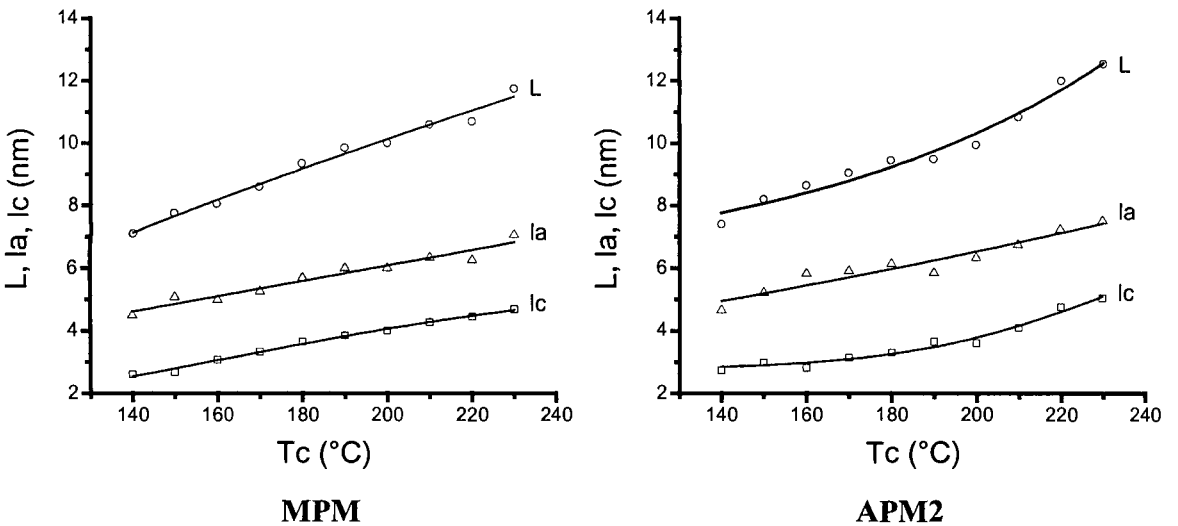


Fig. 6.14 Espesores cristalinos, amorfos y período largo contra Tc para los homopolímeros de PET de MPM y APM2 obtenidos por la función $\gamma_1(r)$.

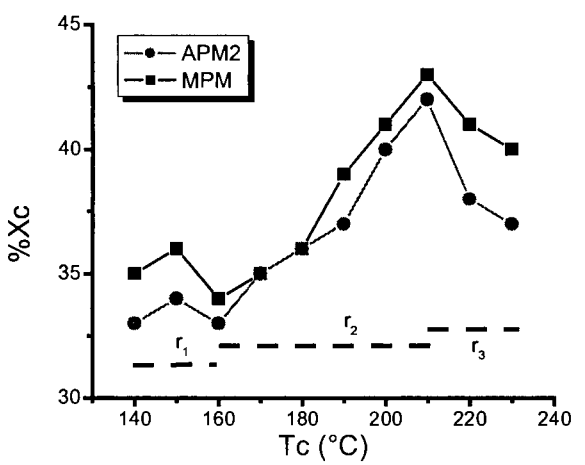


Fig. 6.15 Grado de cristalinidad obtenido por SAXS para PET de MPM y APM2.

Así mismo, la figura 6.16 muestra los parámetros morfológicos obtenidos por $g_1(r)$ para el PET APM2, se aprecia que el comportamiento de las variables es similar al obtenido por $\gamma_1(r)$. También se calculó el periodo largo a partir de la ecuación de Bragg (Bragg, 1913; Balta Calleja, 1989) o factor de Lorentz ($L = 2\pi / q_{max}$), cuyos valores son aproximados a los obtenidos por $\gamma_1(r)$.

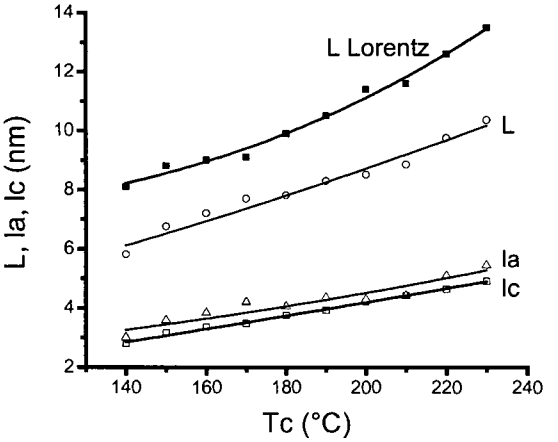


Fig. 6.16 Espesores cristalinos, amorfos y período largo contra Tc para el homopolímeros de PET de APM2 obtenidos por la función $g_1(r)$ y Lorentz.

Las curvas de la figura 6.14 muestran un aumento proporcional de los parámetros morfológicos al aumentar Tc. De manera particular, se observa que a mayor Tc se obtienen estructuras cristalinas más gruesas. Sin embargo, a más altas temperaturas también existen mayores zonas amorfas como se demostrará por micrografías de POM (ver sección 6.1.2.3), por lo que el espesor amorfo también deberá aumentar. Un aumento de espesor cristalino en función de Tc también fue reportado por Groeninckx y col (1980) en PET y por Strobl y col (1980) en LDPE. Respecto al aumento del peso molecular se observa un mayor espesor amorfo como era de esperarse. También para el polímero de alto peso molecular se observa que lc aumenta lentamente a bajas Tc, mientras que a mayores Tc el incremento es más rápido, indicando que una molécula con mayor tamaño tiene menor capacidad de difundirse y cristalizar a bajas Tc, requiriéndose entonces mayores temperaturas para poder cristalizar más libremente y obtener resultados comparables a los de un menor peso molecular.

La diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$) permite obtener información acerca de la perfección cristalina. La figura 6.17a muestra un aumento de esta variable con respecto a la temperatura, lo cual significa que hay mayor perfeccionamiento cristalino a más altas temperaturas. Aquí también se observa que el PET MPM muestra una $\Delta\rho$ mayor que la que se muestra en el PET APM2, lo que indica que el tamaño de las macromoléculas es un factor importante en el empaquetamiento molecular que conduce a la formación de cristales. A mayor tamaño, deberá haber un menor empaquetamiento que se reflejará en una disminución de $\Delta\rho$.

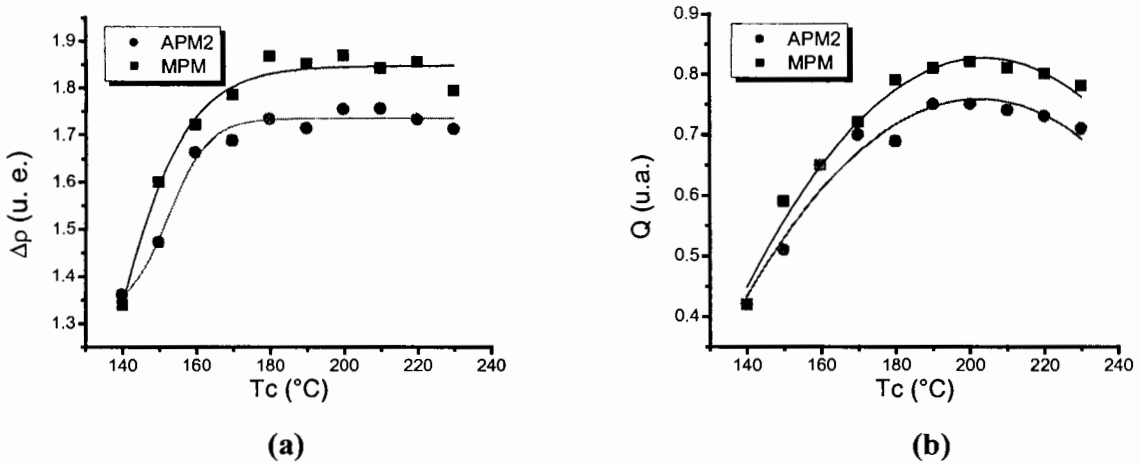


Fig. 6.17 (a) Diferencia de densidad electrónica (Δρ) y (b) invariante (Q) para PET MPM y APM2, muestras cristalizadas isotérmicamente a diferentes Tc por 30 minutos.

El comportamiento de la invariante Q se muestra en la figura 6.17b, en donde se observa que ésta se incrementa con respecto a la temperatura de cristalización hasta alcanzar un máximo, significando un aumento de la cantidad total de material cristalizado. Similarmente, este efecto fue observado previamente en el análisis de cristalinidad obtenido por WAXD (figura 6.10). Aquí también los valores de Q son mayores en el PET MPM en todo el rango de temperaturas, debido a su mayor capacidad para cristalizar.

Con el fin de estudiar los parámetros morfológicos anteriores (lc, la y L) en tiempo resuelto, se procedió a utilizar TR-SAXS. La figura 6.18 muestra los resultados del vector de dispersión q como función del tiempo para los homopolímeros. Se observa que al aumentar la Tc, el máximo aparece más tardíamente, asociado a una más lenta velocidad de cristalización del material como también fue observado por POM (ver sección 6.1.2.3).

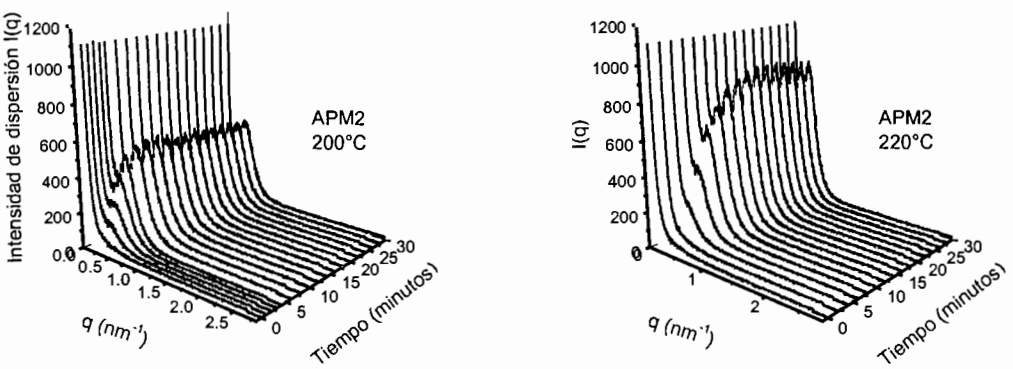
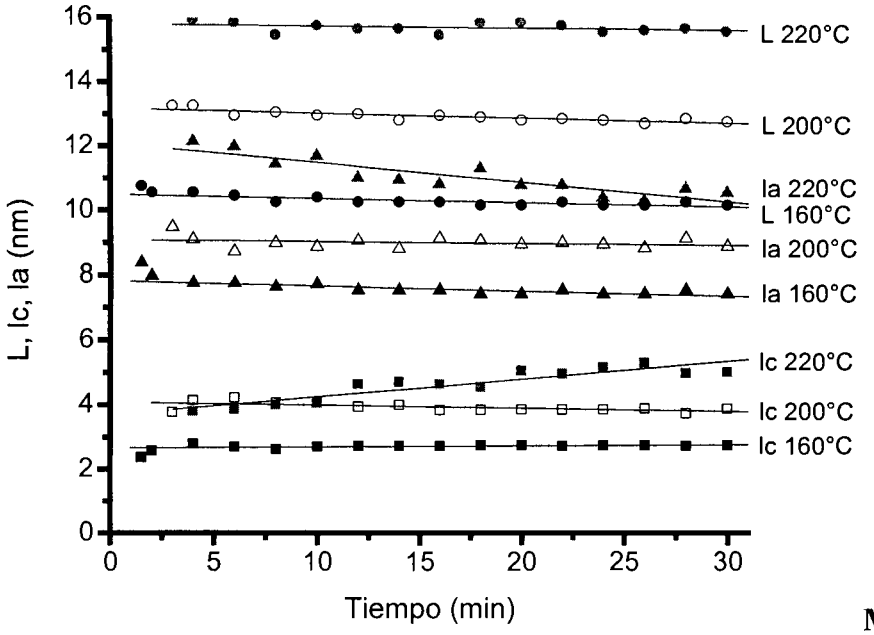
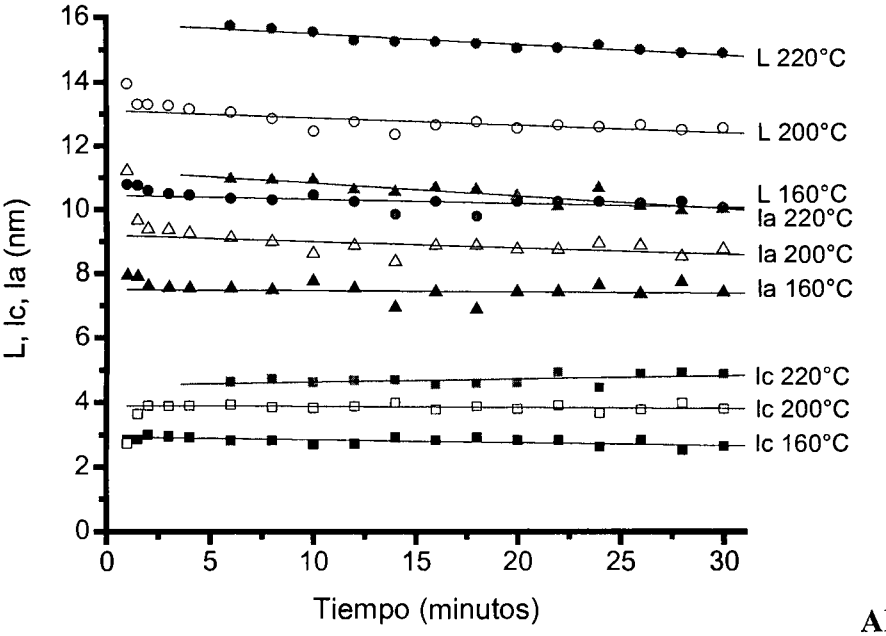


Fig 6.18 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para PET AMP2.

Utilizando la función de correlación $\gamma_1(r)$ (Strobl y col, 1980) se obtuvieron los parámetros morfológicos lc, la y L cuya evolución es mostrada en la figura 6.19. Se observa, por otra parte, que a 160°C y 200°C estos parámetros se mantienen prácticamente constantes. Debido a la lenta velocidad de cristalización a altas Tc (220°C), los parámetros morfológicos aparecieron tardíamente a esa temperatura en comparación con las otras Tc.



MPM



APM2

Fig 6.19 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma 1(r)$ de TR-SAXS para PET de MPM y APM2.

Similarmente a lo observado por SAXS (figura 6.14), se observa que cada parámetros es más grande conforme aumenta Tc. Así mismo, a altas temperaturas, el espesor cristalino aumenta paulatinamente, lo que indicaría un engrosamiento cristalino conforme se lleva a cabo la cristalización y una disminución del espesor amorfo. Un análisis detallado de lc a 220°C indica una evolución más rápida para el PET MPM comparado con el PET APM2. Este resultado indica que el aumento del %Xc observado por WAXD no sólo es debido a la formación de nuevos cristales, sino también al engrosamiento de los mismos. Este engrosamiento es mayor en el homopolímero de menor peso molecular.

La diferencia de densidad electrónica en función del tiempo es mostrada en la figura 6.20 a diferentes Tc. Los mayores valores de $\Delta\rho$ se observan a altas temperaturas (r_3), indicando un mayor perfeccionamiento cristalino, aunque este ocurra más lentamente. A mayor peso molecular se aprecia una menor diferencia electrónica, por lo que la perfección cristalina es menor. Lo anterior implica que a medida que se incrementa el tamaño de las cadenas, éstas tienen mayor dificultad para reorganizarse o reacomodarse durante la cristalización y formar cristales más perfectos.

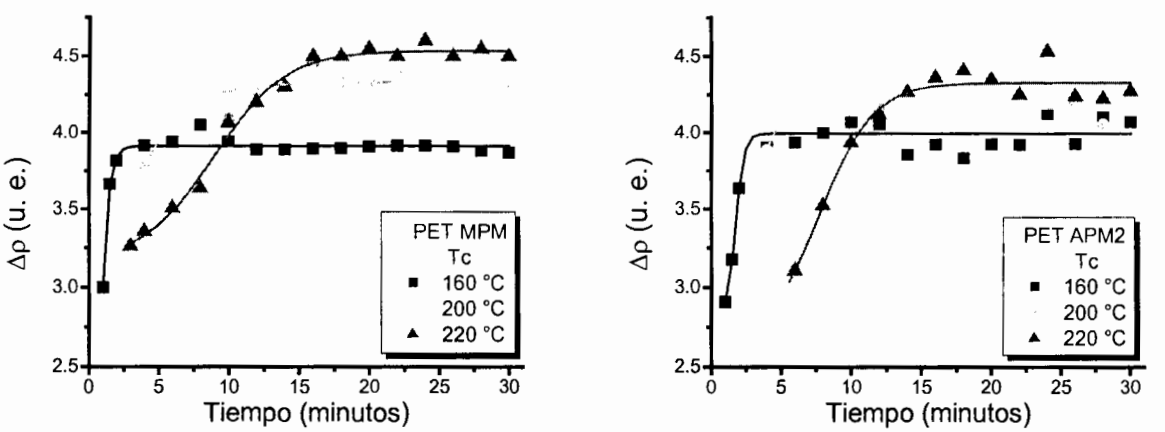
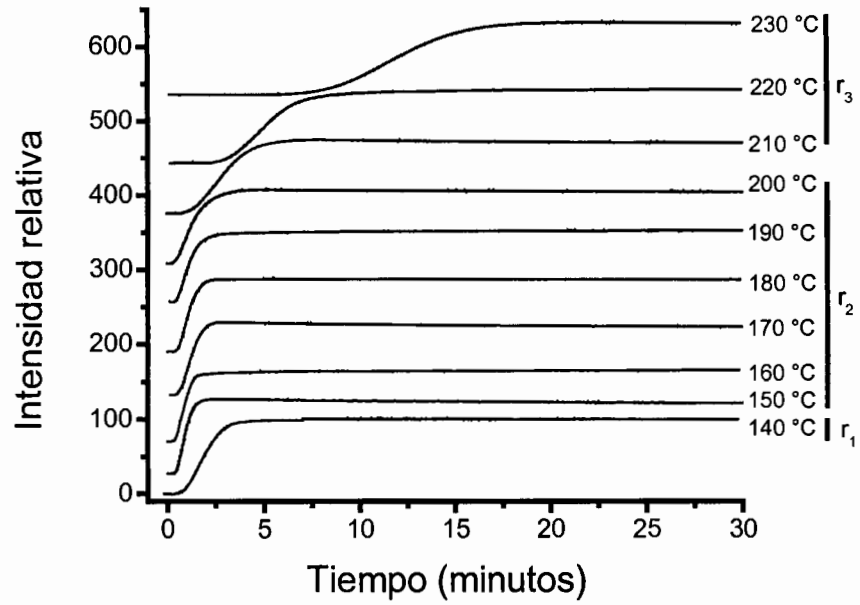


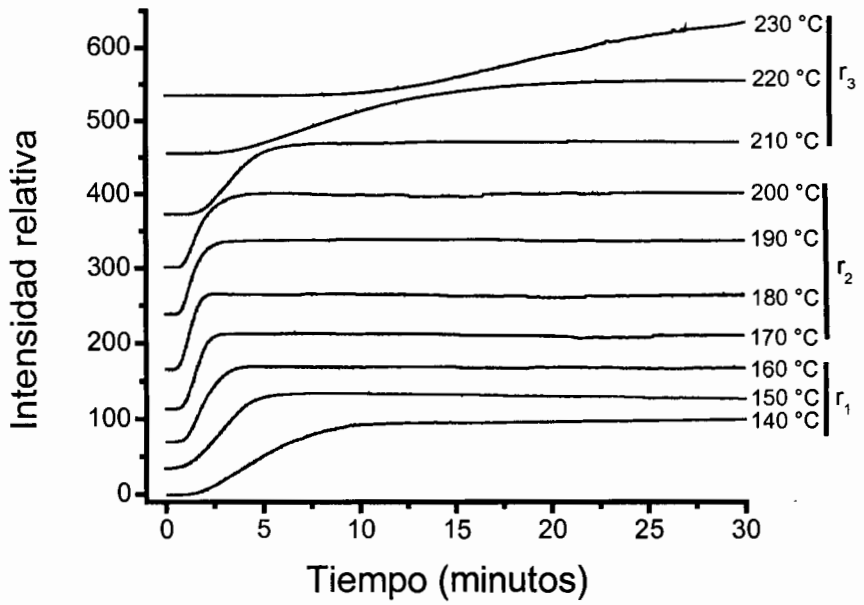
Fig. 6.20 Diferencia de densidad electrónica para PET MPM y APM2 por TR-SAXS.

6.1.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM

Con el fin de complementar los resultados obtenidos por WAXD y SAXS, se realizó un análisis en función del tiempo, de la morfología de los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente utilizando POM. Se efectuaron experimentos de cristalización *in situ* de películas delgadas de espesor constante utilizando luz polarizada y un fotodetector con el cual se registró la intensidad de luz transmitida. Los resultados se muestran en la figura 6.21, en donde para efectos de comparación las curvas fueron normalizadas.



BPM



APM1

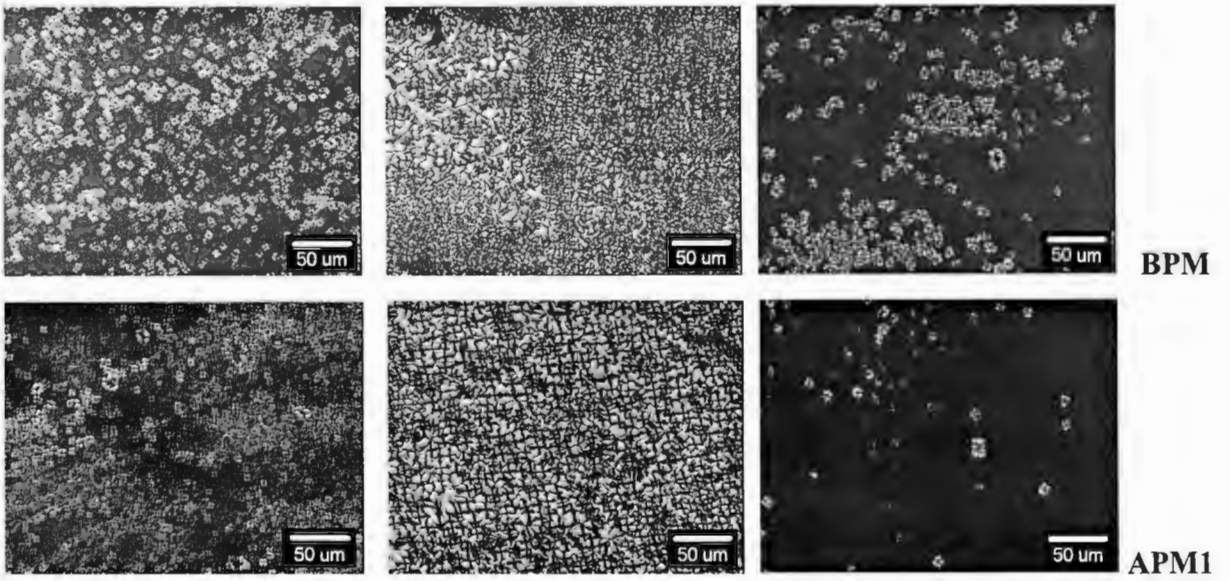
Fig 6.21 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET BPM y APM1. Se cristalizó durante 30 minutos a cada temperatura.

Puede observarse en los resultados que la forma de las curvas depende de la Tc a la cual fueron cristalizados los homopolímeros de PET. De manera general se observa la existencia de tres regiones que previamente se definieron como r_1, r_2 y r_3. La primera región (r_1) corresponde a las curvas en donde la intensidad de luz relativa aumenta paulatinamente, la segunda región (r_2) a curvas en donde la intensidad se incrementa rápidamente y la tercera región (r_3) a curvas en donde nuevamente la intensidad aumenta lentamente. En la tabla 6.3 se muestra para los homopolímeros el intervalo de temperatura que corresponde a cada región.

Tabla 6.3 Intervalos de temperatura para cada región de comportamiento en los homopolímeros de PET

Homopolímero	r_1	r_2	r_3
PET BPM	140°C	150°C a 200°C	210°C a 230°C
PET MPM	140°C	150°C a 200°C	210°C a 230°C
PET APM1	140°C a 160°C	170°C a 200°C	210°C a 230°C
PET APM2	140°C a 160°C	170°C a 200°C	210°C a 230°C

Simultáneamente se tomaron micrografías (figura 6.22), mismas que permitieron analizar la morfología durante la cristalización isotérmica.



140 °C (región r_1) **180°C (región r_2)** **230°C (región r_3)**

Fig 6.22 Micrografías (200X) por POM de los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 5 minutos.

De manera general, puede observarse en las micrografías que a bajas temperaturas de cristalización (región r_1) existe una gran cantidad de material no cristalizado (espacios amorfos). En la segunda región (r_2) el material se encuentra altamente cristalizando sin observarse espacios amorfos. En la última región (r_3) el material nuevamente esta parcialmente cristalizado, se observan grandes zonas amorfas por la presencia de pocos núcleos. Lo anterior corrobora lo obtenido por WAXD y SAXS, donde a bajas y elevadas Tc se observaron bajos contenidos cristalinos, mientras que esta variable era más elevada a medianas Tc. Como era de esperarse, un aumento del peso molecular provoca una cristalización más lenta del material (figura 6.21) y mayores espacios amorfos (figura 6.22).

Los resultados anteriores también están de acuerdo con los reportados por Groenickx y col. (1980) quienes observaron por medio de SEM mayores zonas amorfas a bajas Tc. Bian y col. (2003) por otro lado, al analizar curvas de intensidad transmitida, encontraron un incremento más rápido de la intensidad al aumentar Tc de 140°C a 180°C.

El análisis por SEM y TEM (figuras 6.24 y 6.25) permitió corroborar la presencia de 1 ó 2 estructuras o aglomerados cristalinos en cada región para los homopolímeros de PET MPM y PET APM2. Se observa que a 160°C (región r_1) hay aglomerados cristalinos delgados y pequeños (un solo tipo de estructura cristalina), a 200°C (región r_2) predomina la presencia de aglomerados cristalinos de diferentes tamaños (dos tipos de estructuras cristalinas), mientras que a 220°C (región r_3) se observan aglomerados cristalinos gruesos y grandes (un tipo de estructura cristalina). Este comportamiento se resume en la tabla 6.4. En la figura 6.23 se muestra esquemáticamente la morfología cristalina presente en cada región, misma que se dedujo a partir de las morfologías observadas por microscopía electrónica.

Tabla 6.4 Estructuras o aglomerados cristalinos para cada región en homopolímeros de PET.

Regiones	No. estructuras cristalinas	Tipo de estructura o aglomerado	Características
r_1	1	Estructura primaria	Estructuras delgadas y pequeñas
r_2	2	Estructura primaria y secundaria	Estructuras gruesas y delgadas
r_3	1	Estructura primaria	Estructuras gruesas y grandes

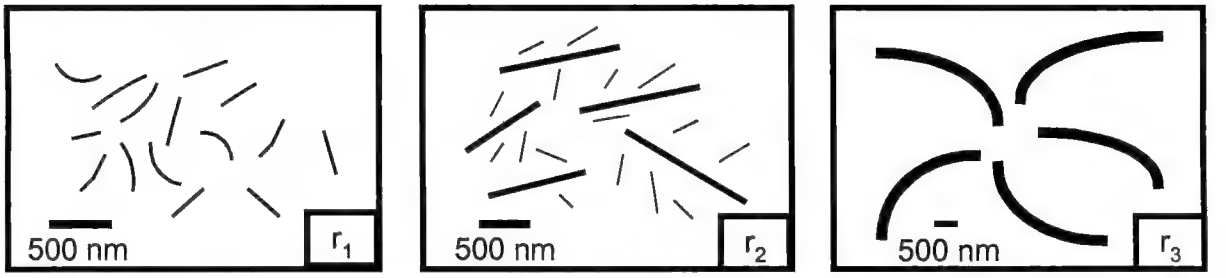
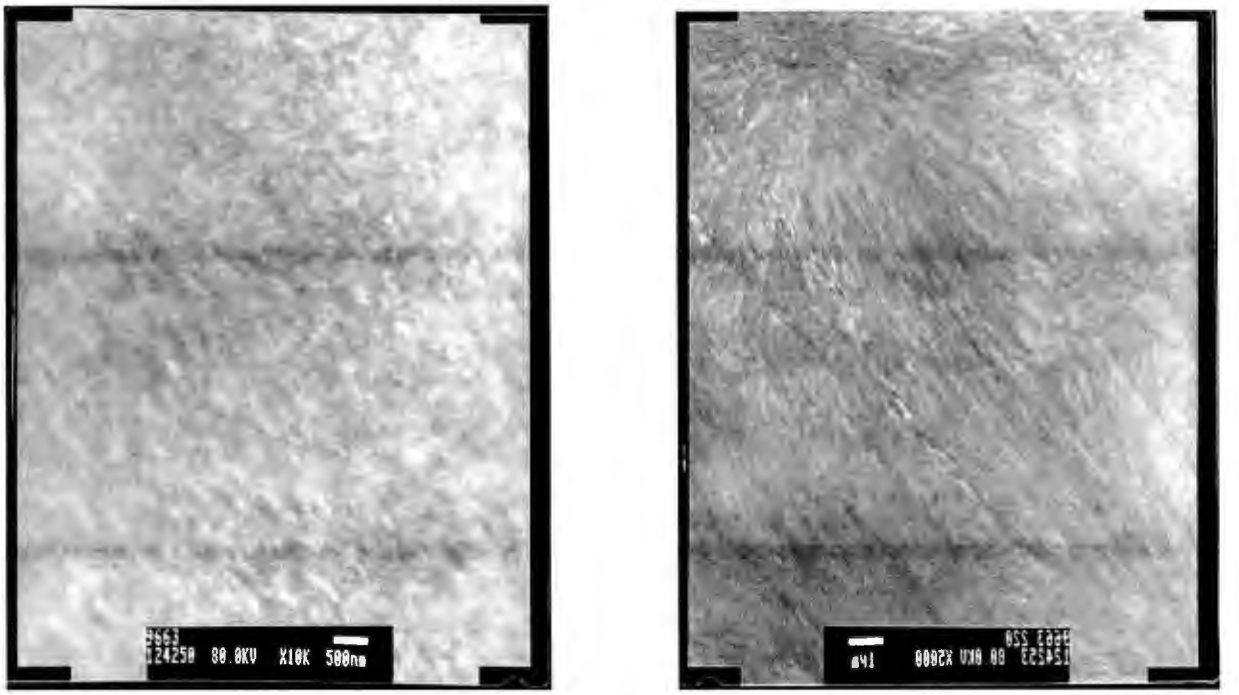


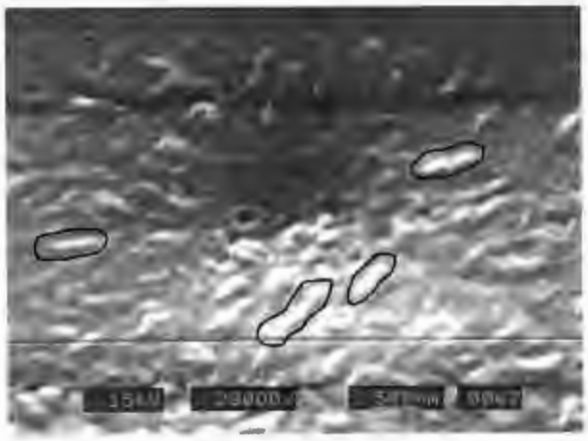
Fig 6.23 Diagrama esquemático de la morfología para las tres regiones.

Strobl y col (1980) reportaron resultados similares en términos de estructuras al analizar LDPE. Así mismo, Groeninckx y col (1980) reportaron engrosamiento cristalino en PET a altas temperaturas, aunque no observaron la presencia de dos tipos de estructuras cristalinas. Los resultados anteriores son entonces una indicación de que el comportamiento morfológico de PET es similar al de otros polímeros que cristalizan a bajas Tc. Se propone que las estructuras más claras observadas por SEM son los cristales, lo anterior de acuerdo a observaciones de POM, donde se apreció que a altas Tc las esferulitas presentaban estructuras cristalinas muy gruesas, como se observa en la figura 6.25 a 220°C.

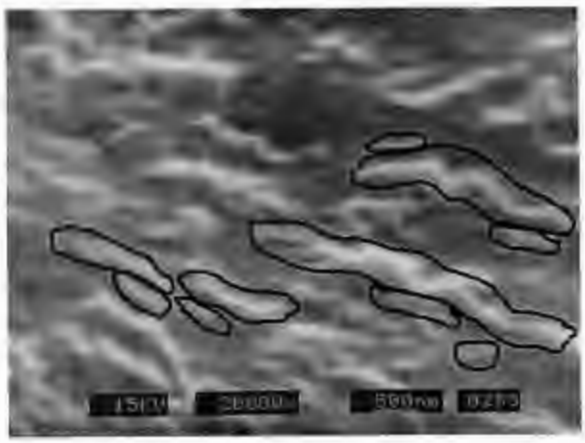


140 °C (región r_1) **220°C (región r_3)**

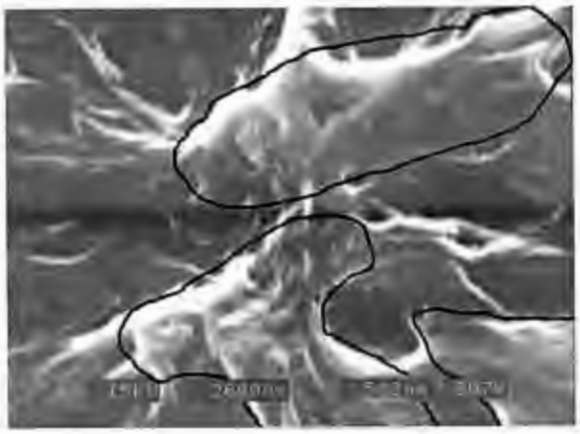
Fig 6.24 Micrografías por TEM del PET MPM cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos.



140 °C (región r_1)



200 °C (región r_2)



220°C (región r_3)

Fig 6.25 Micrografías por SEM del PET APM2 cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

6.1.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en homopolímeros

6.1.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD

Para finalizar el estudio de la fusión, se realizó un análisis por medio de difracción de rayos X en tiempo resuelto (TR-WAXD), permitiendo cuantificar y observar la velocidad con que funde el material durante el proceso en función de la temperatura. En la figura 6.26 se muestran curvas en 3 dimensiones de intensidad relativa contra 2θ contra temperatura. Además, en la figura 6.27 se muestra el grado de cristalinidad (%Xc) en función de la temperatura para los homopolímeros PET MPM y PET APM2. La fusión fue realizada a 4°C/min a partir de material cristalizado 30 minutos isotérmicamente.

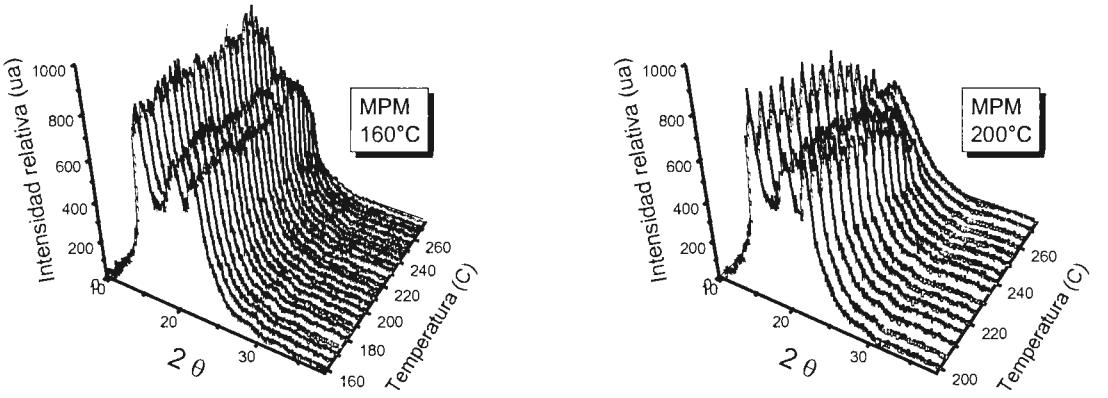


Fig 6.26 Fusión del PET MPM cristalizado isotérmicamente a 160 y 200°C. El estudio se hizo por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón).

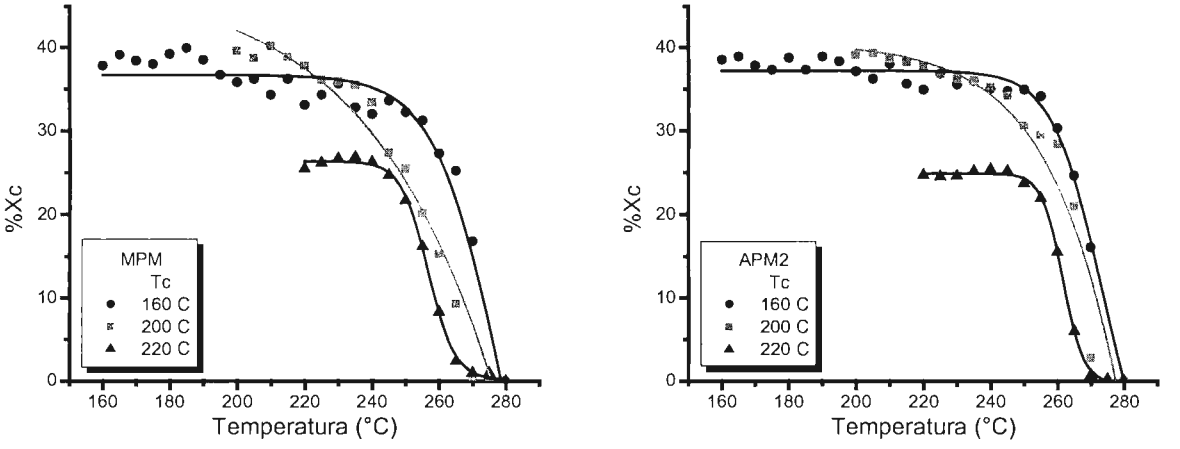


Fig 6.27 %Xc en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros de TR-WAXD para PET MPM y APM2 cristalizados isotérmicamente.

De los difractogramas se puede comprobar la presencia de estructura triclínica como se había verificado durante la cristalización por WAXD. De manera general se observa que a bajas Tc el material funde hasta altas temperaturas, a medianas Tc el material funde lentamente y por etapas, mismo que se asocia a la alta presencia de cristales secundarios, mientras que a altas Tc el material funde lentamente, aunque en una sola etapa.

6.1.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS

La fusión fue estudiada por TR-SAXS, la figura 6.28 muestra las curvas de I(q) contra q obtenidas durante la fusión mientras que la figura 6.29 muestra los parámetros morfológicos obtenidos de la simulación de $\gamma_1(r)$ (Strobl y col, 1980).

Se observa de manera general un incremento de todas las variables (figura 6.29). Así mismo, a bajas Tc, el espesor cristalino se incrementa más significativamente que a altas Tc, lo que indica que los cristales están engrosando durante la fusión, por lo que el fenómeno de recristalización ocurre tal y como se había demostrado por MDSC (figura 6.7). A más altas Tc este efecto es menos significativo, debido a que los cristales son muy gruesos y más perfectos. El incremento del peso molecular originó una menor recristalización como era de esperarse debido a que se observaron valores más pequeños del espesor cristalino. El incremento de todas las variables está de acuerdo con lo reportado por Avila-Orta y col. (2003), quienes estudiaron la fusión del PET cristalizado a 200°C y de manera similar los autores atribuyeron el aumento del espesor cristalino a una mayor recristalización, aunque estos autores asignaron el espesor cristalino al espesor más grueso y obtuvieron los parámetros morfológicos por medio de la función $g_1(r)$. Se propone que el incremento del espesor cristalino al final de la fusión (figura 6.29, para las tres temperaturas) se debe a que primero funden los cristales menos gruesos, quedando sin fundir los cristales más gruesos y con más altos espesores cristalinos, lo que origina este aumento aparente del espesor. Lo anterior se corrobora por TR-WAXD (figura 6.27) al observarse una disminución de la cristalinidad al final de la fusión, indicando la fusión de material.

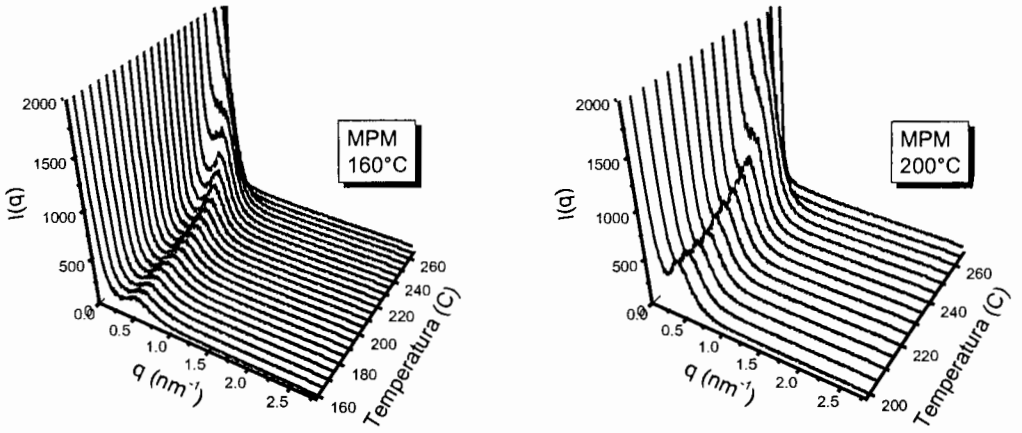


Fig 6.28 Fusión del PET MPM cristalizado isotérmicamente. El estudio se hizo por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón).

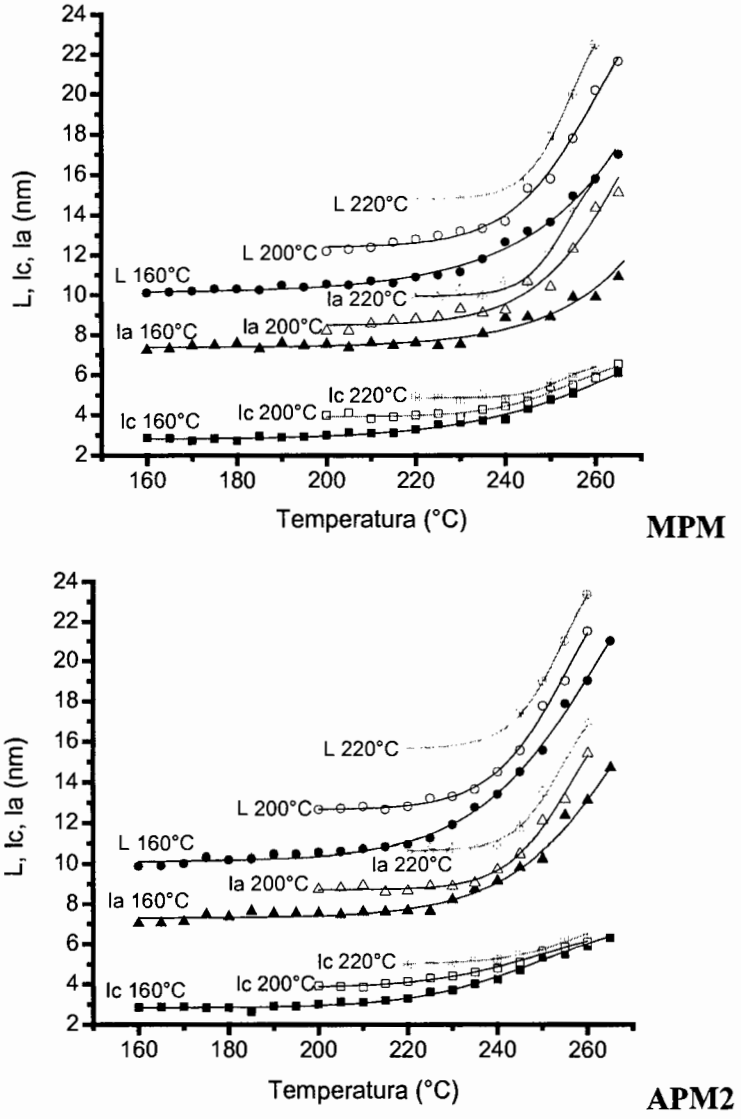


Fig 6.29 Parámetros morfológicos obtenidos por $\gamma_1(r)$ para homopolímeros de PET.

La diferencia de densidad electrónica se muestra en la figura 6.30, observándose un mayor incremento de Δρ a bajas Tc, para luego disminuir nuevamente, mientras que a altas Tc el valor permanece constante para luego decrecer. Lo anterior significa que durante la fusión ocurre un perfeccionamiento cristalino a las más bajas Tc, y que puede ser asociado a la elevada recristalización en esa región, mientras que a mayores Tc la recristalización es mucho menor como se había encontrado previamente por MDSC.

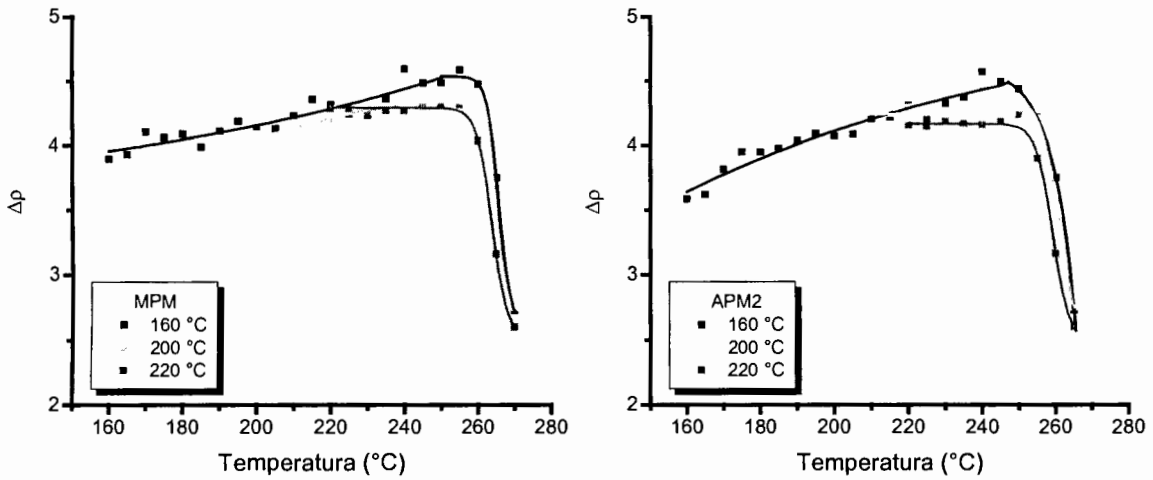


Fig. 6.30 Diferencia de densidad electrónica para homopolímeros de PET durante la fusión de muestras cristalizadas isotérmicamente.

De los resultados anteriores se propone para la fusión el siguiente modelo morfológico en función de las tres diferentes regiones:

1. En la primera región (bajas Tc) se observa una mayor cantidad de material recristalizado, entonces la tercera endoterma está relacionada a material que se perfecciona o recristaliza durante la fusión y funde a altas temperaturas, debido a que los cristales al inicio de la fusión eran más delgados y con mayores posibilidades de engrosar y perfeccionarse. La primera endoterma correspondería a cristales muy poco organizados y que funden muy tempranamente.

2. En la segunda región (Tc intermedias), la disminución de material recristalizado es debida a que a estas temperaturas hay alto contenido de material cristalizado al inicio de la fusión con estructuras más gruesas que en la anterior región. La presencia de dos estructuras cristalinas sugiere que la segunda endoterma estaría asociada a cristales primarios y secundarios que no consiguieron engrosar o perfeccionarse, mientras que la tercera endoterma correspondería a los cristales más gruesos (formados isotérmicamente o recristalizados durante la fusión).

3. La tercera región (altas Tc) presenta una endoterma que se desplaza a mayores temperaturas, debido a que al inicio de la fusión se tienen cristales muy gruesos y además la reorganización durante la fusión es mucho menor. Esta endoterma estará entonces asociada a los cristales gruesos que se engrosaron isotérmicamente, además por la ausencia de cristales pequeños no se presentará la primera endoterma. Los cristales al volverse más gruesos por efecto del incremento de la Tc originan endotermas que se presentan a mayores temperaturas.

Se ha sugerido que el aumento del peso molecular deberá provocar un mayor aumento de cristales secundarios (Medellín-Rodríguez, 1997), lo anterior está de acuerdo con los resultados de DSC al observarse que la segunda endoterma (asociada a cristales secundarios) aparece a menores temperaturas de cristalización en el PET de APM1 y APM2 y evoluciona más rápidamente en comparación con el PET de BPM y MPM, como se discutió previamente en párrafos anteriores.

El modelo morfológico descrito anteriormente presenta similitudes a los reportados en la literatura (Wang y col., 1999; Avila-Orta y col., 2003), debido a que también en los que se propone una combinación de las hipótesis de cristalización secundaria y recristalización a temperaturas cercanas al segundo rango, aunque estos autores tomaron como análisis únicamente el segundo rango ($\Delta T = 80°C$) y además utilizaron como espesor cristalino el valor más grande obtenido de la simulación $g_1(r)$. De acuerdo a estos modelos, una buena parte del material se reorganiza y funde a la más alta endoterma, mientras que la segunda endoterma estaría relacionada a cristales primarios y secundarios formados previamente a la fusión.

6.2 Análisis de la cristalización y fusión de copolímeros de exclusión

6.2.1 Fusión de copolímeros de P(ET/CT) de exclusión por DSC y MDSC

Existen pocos estudios acerca de la fusión de copolímeros de exclusión de P(ET/CT). Yoshie y col. (1994) encontraron que este copolímero presentaba dos rangos de cristalización, a bajos contenidos de CT se presentaba exclusión molecular, mientras que a altos contenidos de CT se presentaba inclusión. En esta sección se estudia la fusión del copolímero en el rango de exclusión. Por otro lado, se ha encontrado que el incremento del comonómero CT presenta durante la fusión un incremento de la segunda endoterma, misma que se asocia a un mayor contenido de cristales secundarios (Medellín- Rodríguez y col. 1998, Avila-Orta y col., 2003).

El estudio de la fusión partió de un análisis calorimétrico. La figura 6.31 muestra los termogramas de fusión DSC del copolímero de P(ET/CT) con 3.5 % CT. Se observa en los resultados la presencia de tres regiones definidas como R_1, R_2 y R_3. En la primera y tercera región aparecen dos endotermas mientras que en la segunda se presentan tres de ellas.

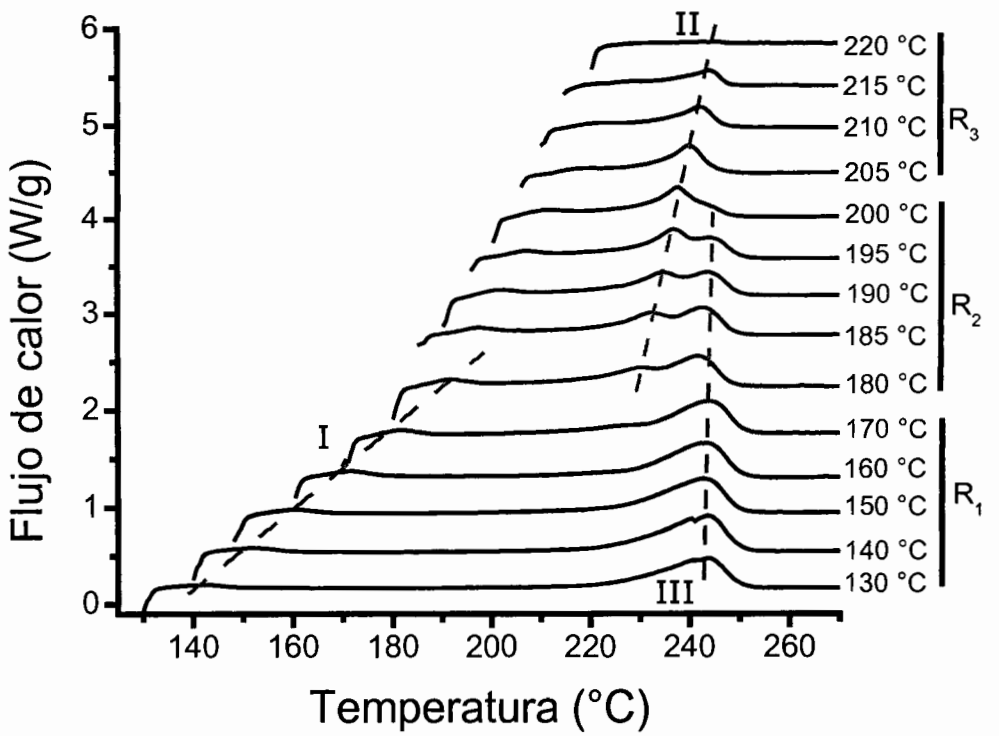


Fig 6.31 Endotermas de fusión para copolímeros exclusión. La cristalización isotérmica fue de 30 min. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde Tc a Tm°.

La tabla 6.5 muestra para las tres regiones sus intervalos de temperatura correspondientes. Se observa un retardamiento de 10°C para el caso del copolímero, mismo que concuerda con la diferencia de 10°C con respecto a Tm° entre ambos copolímeros.

Tabla 6.5 Intervalos de temperatura para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los copolímeros de P(ET/CT) de exclusión. Los datos se obtuvieron a partir de curvas de DSC.

Copolímero	R_1 (I, III)	R_2 (I, II, III)	R_3 (II)
0.0 %CT	140°C a 180°C	190°C a 210°C	215°C a 230°C
3.5 %CT	130°C a 170°C	180°C a 200°C	205°C a 220°C

La figura 6.32 muestra la evolución de las temperaturas de fusión donde la endoterma I aumenta, la endoterma II aparece en la segunda región, y se recorre a mayores temperaturas a altas Tc y finamente la endoterma III es casi constante y deja de presentarse a altas Tc. En la literatura se ha reportado fusión múltiple en copolímeros de P(ET/CT), encontrando triple fusión en el segundo rango, así como desaparición de la tercera endoterma al pasar a la tercera región (Avila-Orta y col. 2003, Medellín y col., 1998).

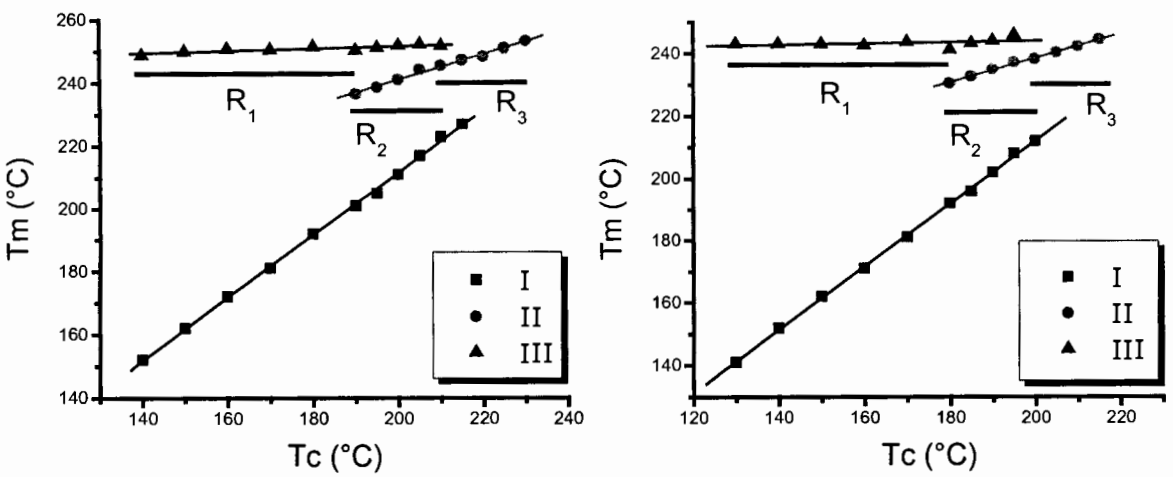
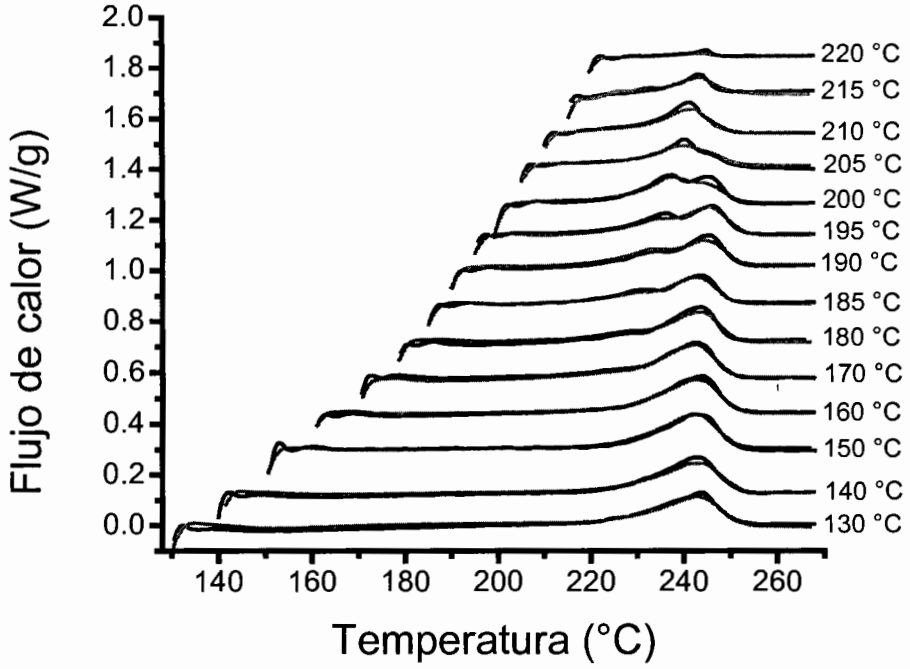


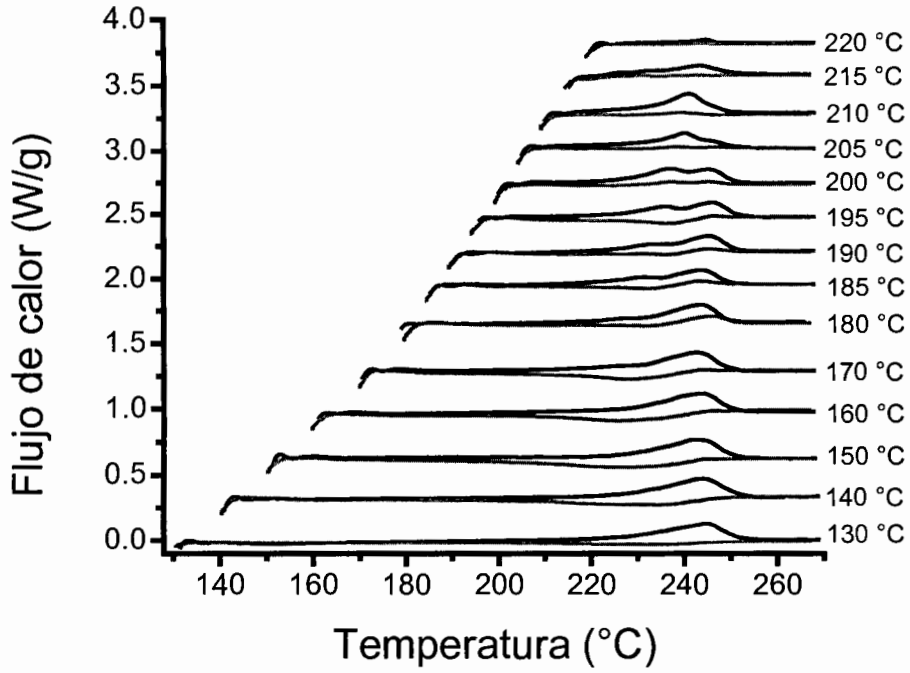
Fig 6.32 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los copolímeros de exclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc.

Utilizando DSC modulado se calculó la cantidad de material que se reorganiza o recristaliza durante el proceso a partir del flujo de calor no reversible (Reading, 1993). Las curvas de fusión por MDSC, así como los termogramas modulados se muestran en la figura

6.33 para el copolímero de exclusión. La velocidad de calentamiento y la modulación fueron de 4°C/min se realizó y ±0.636 °C/min respectivamente. Se encontró la presencia de tres regiones como en DSC.



(A)



(B)

Fig 6.33 (A) Endotermas de fusión y flujo de calor total, (B) flujo de calor total y calor no reversible para el copolímero de exclusión cristalizado isotérmicamente por 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°.

Con el fin de obtener un mejor análisis, el calor no reversible se muestra en la figura 6.34 para ambos copolímeros. De esta figura se aprecian tres regiones: la primera región corresponde a temperaturas donde se presenta alta recristalización del material, la segunda a la sección donde disminuye la cantidad de material recristalizado y la última región se localiza a las más altas Tc, donde la recristalización es muy pequeña.

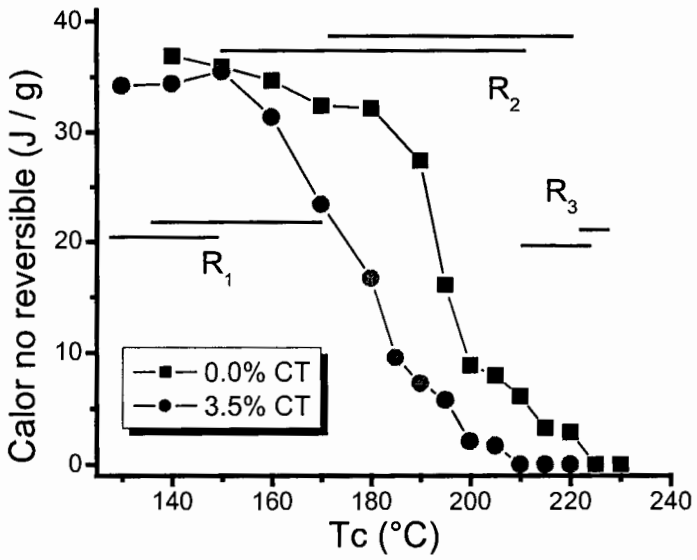


Fig 6.34 Calor no reversible para copolímeros de exclusión. Valores determinados a partir de MDSC.

De acuerdo a estas observaciones, el modelo morfológico propuesto para la fusión de homopolímeros de PET puede aplicarse a los copolímeros de exclusión. En la primera región hay mayor cantidad de material recristalizado, entonces la tercera endoterma observada por DSC es asociada a material que se perfecciona durante la fusión. En la segunda región, debido a la presencia de la triple fusión, la segunda endoterma es asociada a cristales primarios y secundarios que no engrosaron fuertemente, y la tercera endoterma se asocia a material reorganizado. La tercera región se asocia a cristales muy gruesos que funden a una sola endoterma de alta temperatura, estos cristales ya existían previamente desde el inicio de la fusión, por lo que no se presentó engrosamiento durante el proceso. Con el fin de corroborar las presentes observaciones, se procederá a analizar la cristalización isotérmica para verificar si es posible extrapolar el modelo a los copolímeros.

Así mismo, por calorimetría (Tc de 180°C) se observa que la segunda endoterma (asociada a cristales secundarios) aparece más tempranamente en el copolímero de exclusión como se demuestra en la tabla 6.5. Lo anterior está de acuerdo con lo reportado por Medellín-Rodríguez (1998) quien encontró un aumento de cristalización secundaria al incrementarse el contenido de comonómero a un mismo grado de superenfriamiento (ΔT = 80°C). De manera paralela, el análisis de Avrami permitió corroborar que el copolímero de exclusión presenta más tempranamente la cristalización secundaria, como se observa en la tabla 6.6.

Tabla 6.6 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los copolímeros de P(ET/CT) obtenidos para cada temperatura de cristalización.

	0.0 % CT		3.5 % CT		
Regiones	**Temp. (°C)**	**Cristalización secundaria**	**Temp. (°C)**	**Cristalización secundaria**	**Regiones**
	140	Nula	130	Nula	R_1
R_1	150	Nula	140	Nula	
	160	Nula	150	Mediana	
	170	Nula	160	Alta	
	180	Mediana	170	Alta	R_2
R_2	190	Mediana	180	Alta	
	200	Alta	190	Alta	
	210	Mediana	200	Mediana	
R_3	220	Nula	210	Nula	R_3
	230	Nula	220	Nula	

6.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en copolímeros de exclusión

6.2.2.1 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD

Los difractogramas de rayos X (WAXD) y en tiempo resuelto (TR-WAXD) para los copolímeros de exclusión molecular son mostrados en la figura 6.35. De los difractogramas se calculó el grado de cristalinidad (%Xc) separando el halo amorfo de la porción cristalina (para obtenerlos se utilizó el software OriginLab ver. 7). Por WAXD se observa un

comportamiento triclínico como en el homopolímero (Farikov y col., 1975). Este resultado también es corroborado en los difractogramas obtenidos por TR-WAXD. Se observan picos cristalinos más definidos en el homopolímero debido a que su cristalinidad es más alta.

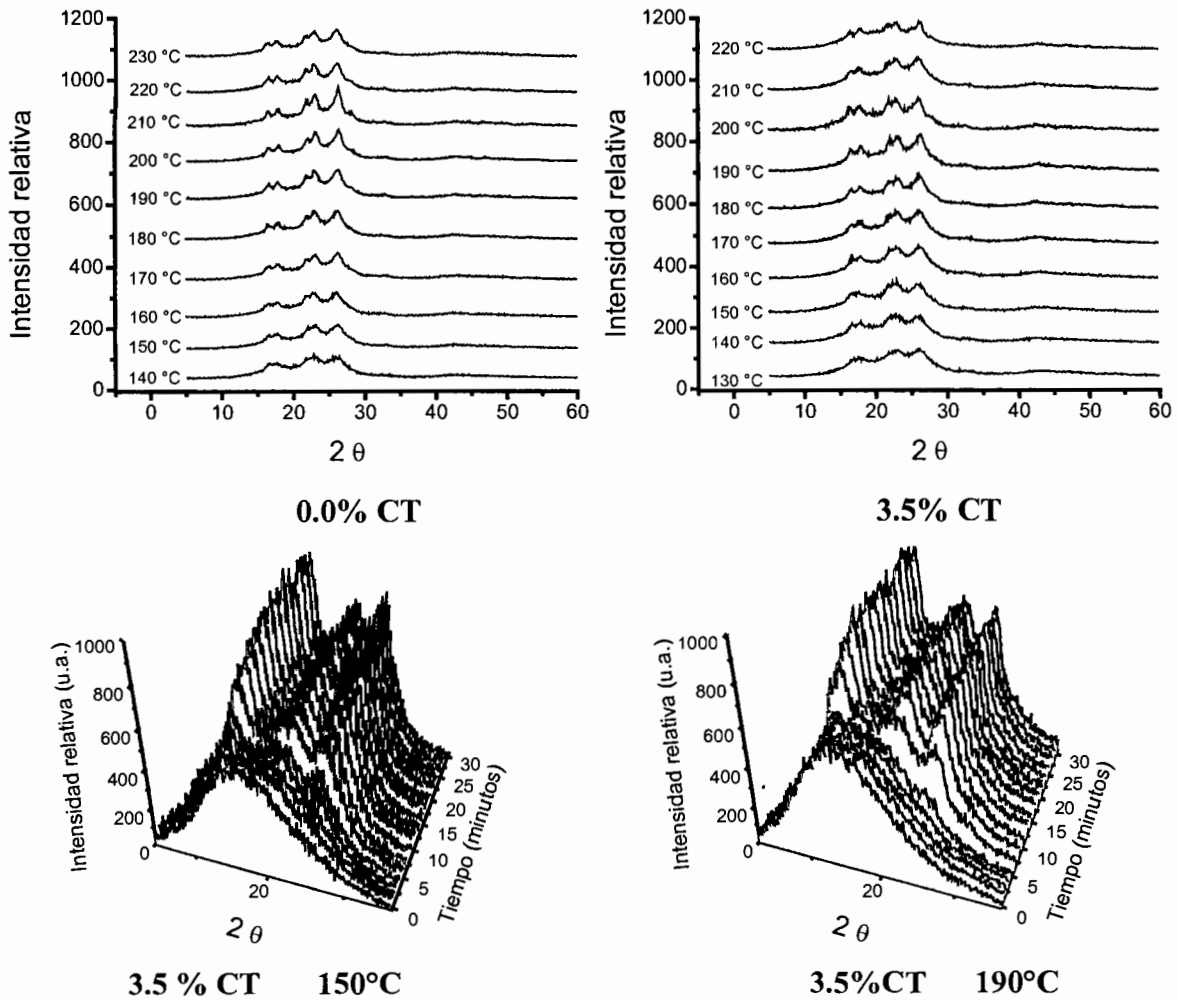


Fig. 6.35 Difractogramas de WAXD y TR-WAXD de pastillas de P(ET/CT) de 0.0%CT y 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

De forma similar a los homopolímeros, se observan tres regiones al analizar el porcentaje de material cristalino por WAXD (figura 6.36). En la primera región la cristalinidad aumenta lentamente, en la segunda más rápidamente y en la tercera comienza a decaer. El aumento del contenido de comonómero provoca una disminución general de la cristalinidad, debido a la exclusión de los segmentos de cadena de los cristales (Sánchez y Eby, 1973, Yoo y col, 1994, Yoshie y col, 1994). Como era de esperarse, se obtuvo un

máximo al final de la segunda región en ambos polímeros, siendo más alto el del homopolímero, debido al mejor acomodo de las cadenas durante la cristalización.

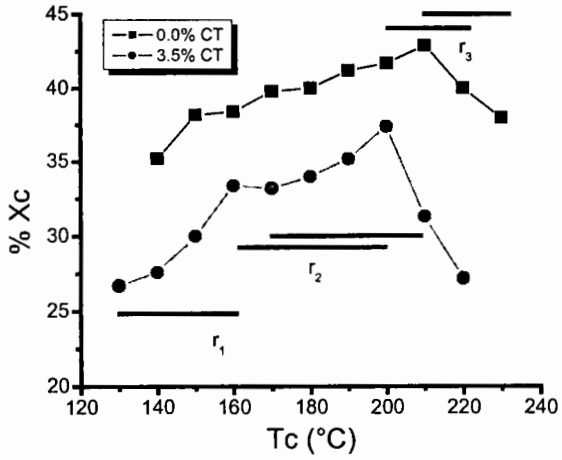


Fig. 6.36 Porciento de cristalinidad contra Tc para los copolímeros de P(ET/CT).

La figura 6.37 muestra el %Xc en función del tiempo de cristalización isotérmica obtenida por TR-WAXD para los copolímeros cristalizados durante 30 minutos desde el estado amorfo.

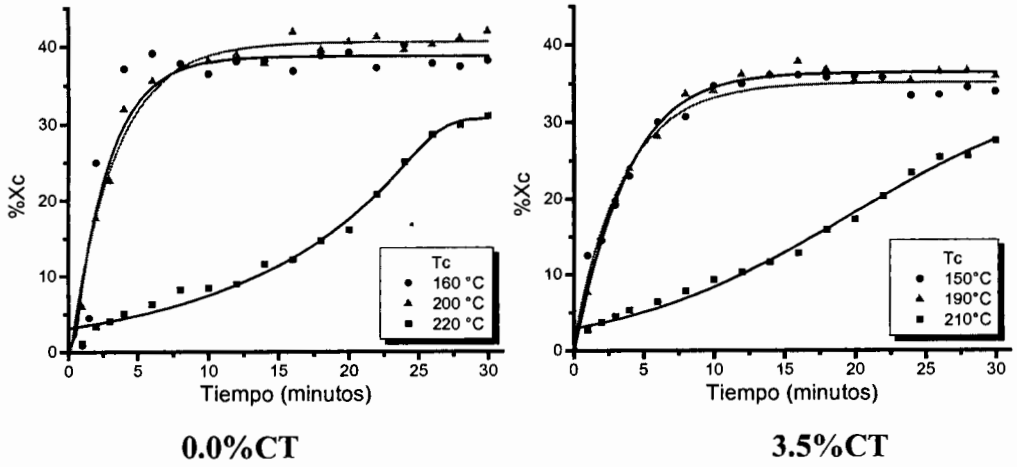


Fig 6.37 Cristalinidad en función del tiempo obtenida de la cristalización isotérmica al decovolucionar espectros de TR-WAXD para los copolímeros de P(ET/CT).

Se observa que las gráficas de %Xc por TR-WAXD (figura 6.37) se asemejan a las de intensidad de luz transmitida obtenidas por POM (sección 6.2.2.3). En estos difractogramas se observa que a Tc bajas (150°C y 160°C) e intermedias (190°C y 200°C)

el material cristaliza más rápidamente que a temperaturas altas (210°C y 220°C). A Tc intermedias se observa que el material cristaliza rápidamente llegando a un aparente máximo de cristalización en un tiempo no mayor a los 15 minutos. En contraste, a altas temperaturas el material cristaliza lentamente durante todo el proceso (210°C y 220°C) alcanzando menores grados de cristalización. Como era de esperarse, hay menor cantidad de material cristalino en el copolímero, como se observó por WAXD (figura 6.36).

6.2.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS

El análisis de la cristalización por medio de SAXS es mostrado en la figura 6.38. Para ambos polímeros, se deduce un aumento del período largo al observarse que el máximo de las curvas decrece con la temperatura isotérmica en SAXS (Balta Calleja y Vonk , 1989). Para obtener los parámetros morfológicos se utilizó la función de correlación $\gamma_1(r)$ (apéndice 1), y se muestran en la figura 6.39. Nuevamente, se eligió como espesor cristalino al más bajo valor obtenido de $\gamma_1(r)$, debido a que éste permitió obtener valores de cristalinidad muy similares a los obtenidos por WAXD (figura 6.37) (Lee y col., 2003; Jonas y col., 1994; Santa-Cruz y col., 1991, Groeninckx y col., 1980).

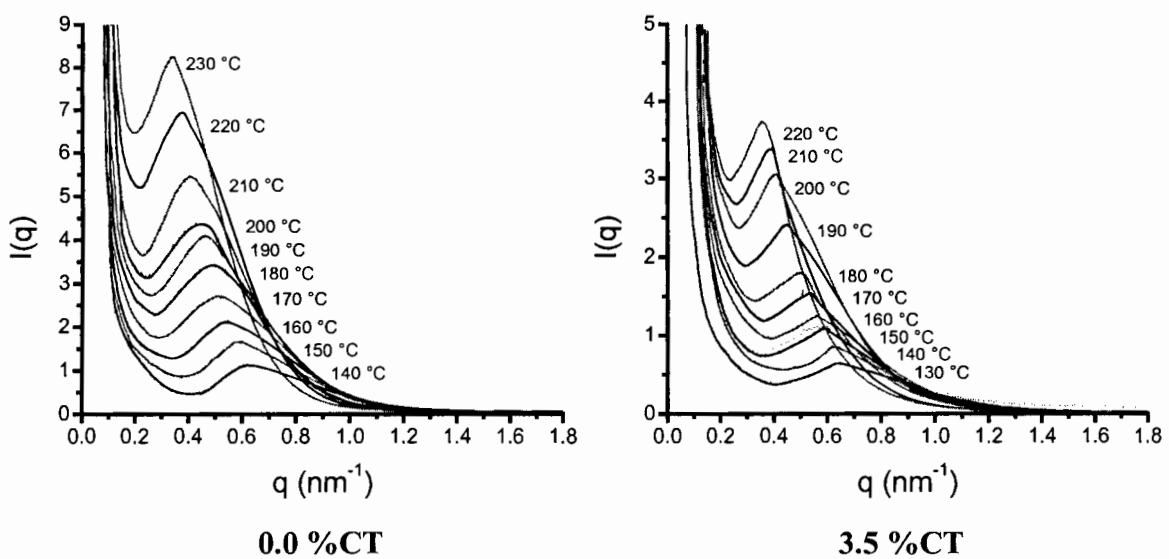


Fig. 6.38 SAXS de PET de 0.0%CT y 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada Tc.

Al incrementarse la temperatura de cristalización, hubo un aumento de todos los parámetros como se aprecia en la figura 6.39, indicando mayores espesores cristalinos conforme se incrementa Tc. Paralelamente, como fue observado en WAXD y como se verá por POM (ver sección 6.2.2.3), se presentaron más zonas amorfas a las más altas temperaturas, registrándose por SAXS un aumento del espesor amorfo. El efecto del comonómero de rechazo provocó menores espesores cristalinos y mayores espesores amorfos por efecto de exclusión molecular (Yoo y col, 1994). Es interesante notar que en el copolímero de exclusión la diferencia entre la y lc se acentúa de manera importante al aumentar Tc. Esto indica que si bien hay un perfeccionamiento cristalino a altas Tc (debido a que lc aumenta), también hay mayor propensión al desorden molecular que origina mayores espacios amorfos, debido a la exclusión molecular. Esto se comprueba en la figura 6.39 donde se aprecia menor contenido cristalino (mayores espacios amorfos) para el copolímero a elevadas Tc.

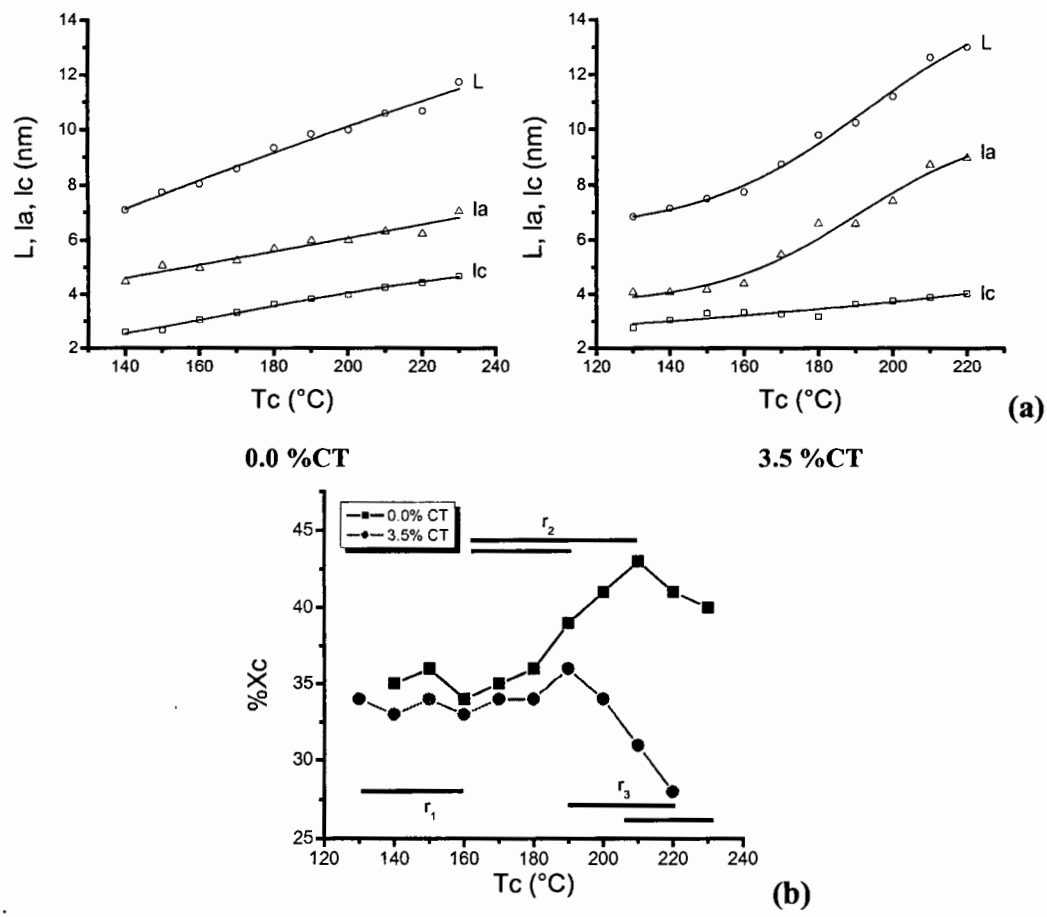


Fig. 6.39 Espesores cristalinos, amorfos, período largo y porciento de cristalinidad contra temperatura para los copolímeros de PET de 0.0%CT y 3.5 %CT.

La figura 6.40a muestra un aumento de la diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$) con respecto a la temperatura, indicando mayor perfeccionamiento cristalino. Este resultado indica que los cristales obtenidos no sólo son más grandes sino que también deberán ser más perfectos a altas temperaturas. Así mismo, la diferencia electrónica es menor en el caso del copolímero, debido a que los cristales son más imperfectos por efecto de la exclusión. La invariante Q (figura 6.40b), se incrementa más rápidamente en el homopolímero mientras que en el copolímero su evolución es más lenta. Esto puede ser asociado a que el copolímero tiene una menor capacidad de cristalizar en todo el rango. Lo anterior está de acuerdo a lo obtenido por WAXD en el análisis de cristalinidad.

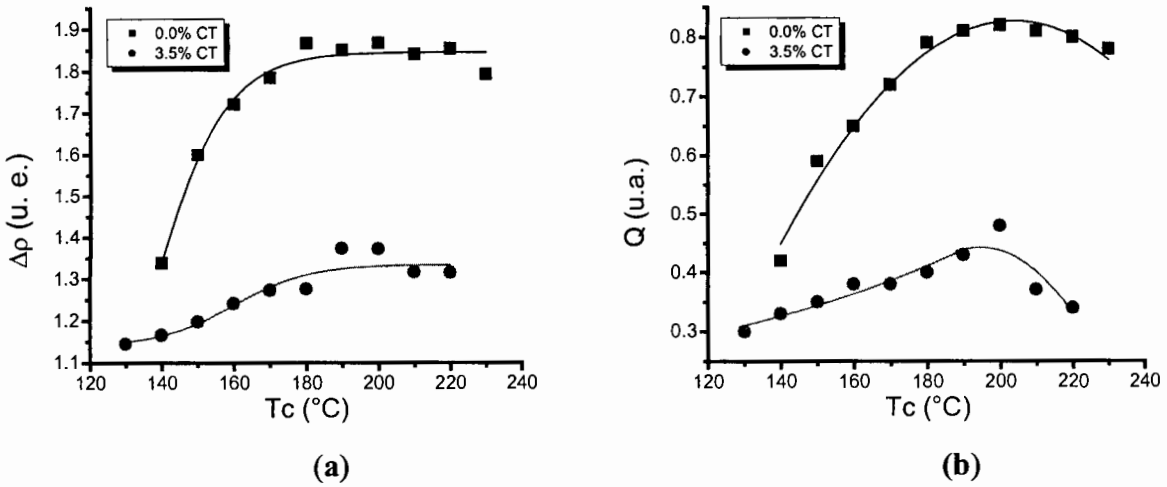


Fig. 6.40 (a) Diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$), (b) invariante (Q) para copolímeros de P(ET/CT) de exclusión.

Las curvas de dispersión en tiempo resuelto (TR-SAXS) para el copolímero de 3.5 %CT se muestran en la figura 6.41. debido a la más lenta cristalización del material a altas Tc, las curvas de dispersión aparecen a más altos tiempos. Los parámetros morfológicos se presentan en la figura 6.42. Se aprecia un incremento general de los parámetros al aumentar de una Tc a otra, lo cual concuerda con los resultados de SAXS. Además se observa un aumento de lc y un decremento en el espesor amorfo conforme transcurre el tiempo de cristalización.

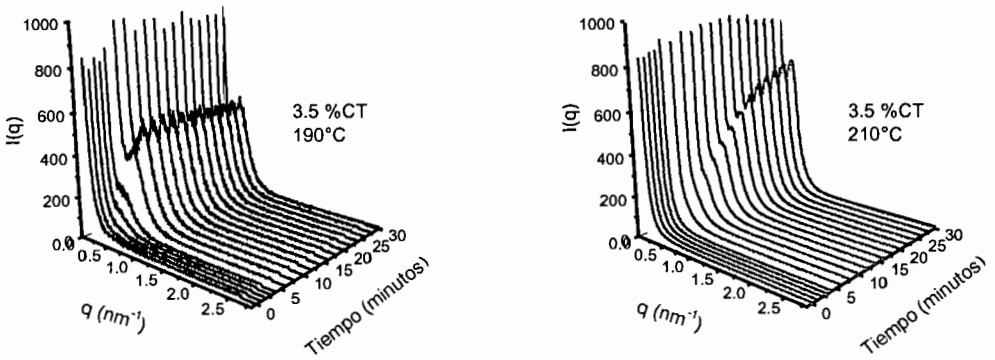


Fig 6.41 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para el PET 3.5%CT.

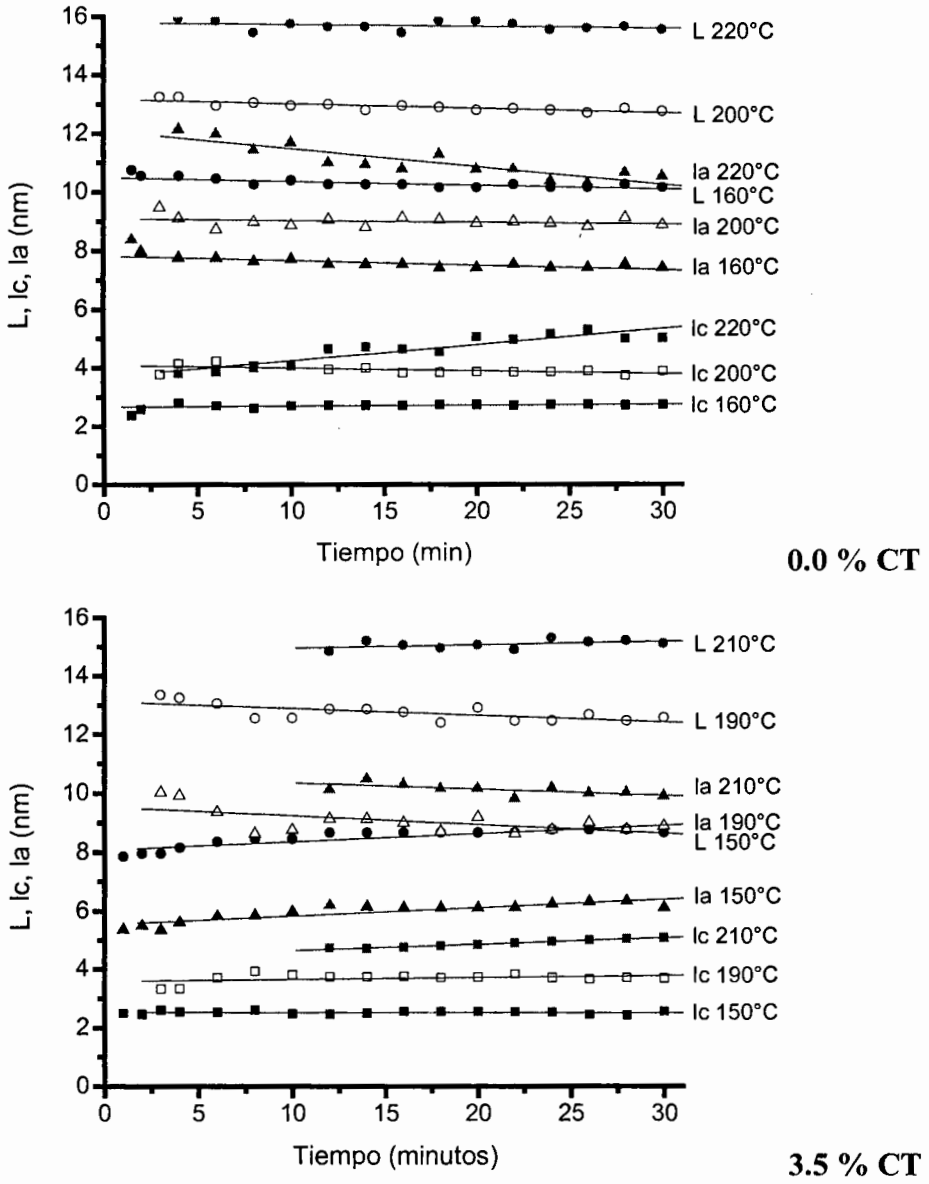
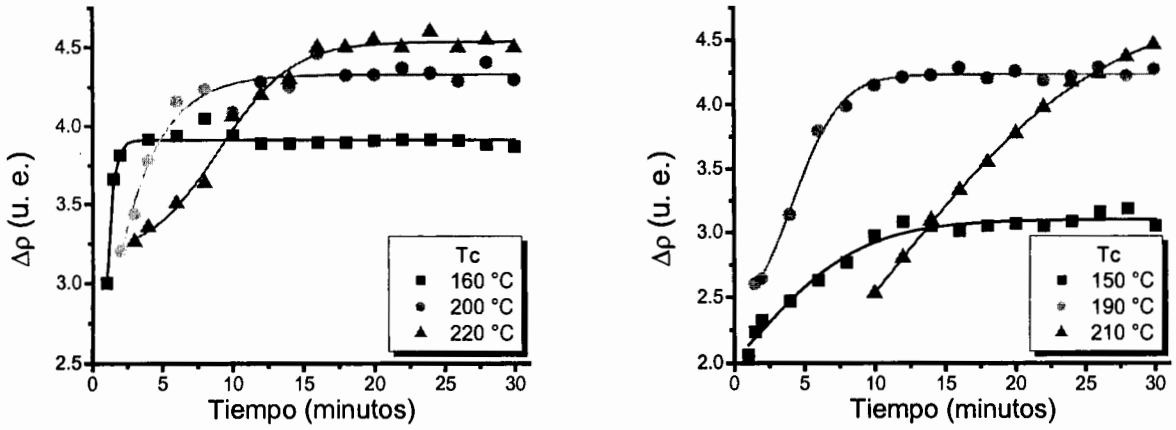


Fig 6.42 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma_1(r)$ para los copolímeros.

La figura 6.43 muestra la diferencia de densidad electrónica (TR-SAXS). Bajas Tc muestran valores más bajos de Δρ con lenta evolución, indicando poco perfeccionamiento cristalino. A medianas Tc, la evolución es más rápida con valores más altos de Δρ. A altas Tc, se obtiene el más alto valor de Δρ que indica un mayor perfeccionamiento cristalino, aunque evolucione más lentamente. La presencia de comonómero de exclusión originó menores valores y una más lenta evolución de Δρ indicando menor perfeccionamiento cristalino, como se demostró previamente por SAXS.



0.0%CT **3.5%CT**

Fig. 6.43 Diferencia de densidad electrónica por TR-SAXS para copolímeros de P(ET/CT).

6.2.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM

La cristalización isotérmica de los copolímeros de exclusión se registró nuevamente midiendo la intensidad de luz transmitida por medio de un fotomonitor y los resultados se presentan en la figura 6.44. Se observó nuevamente la existencia de tres regiones (r_1, r_2 y r_3) cuyos intervalos de Tc se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7 Intervalos de temperatura para cada región en los copolímeros de P(ET/CT).

Copolímero	r_1	r_2	r_3
PET 0% CT	140°C	150°C a 200°C	210°C a 230°C
PET 3.5% CT	130°C a 150°C	160°C a 190°C	200°C a 220°C

Las tres regiones pueden ser explicadas en términos similares a los utilizados para explicar la cristalización de los homopolímeros de PET (ver sección 6.1.2.3.), aunque debido a su naturaleza, el copolímero de exclusión retarda los efectos asociados a la temperatura debido a que el comonómero es rechazado, lo que dificulta el acomodo de las cadenas en los cristales (Yoo y col., 1994).

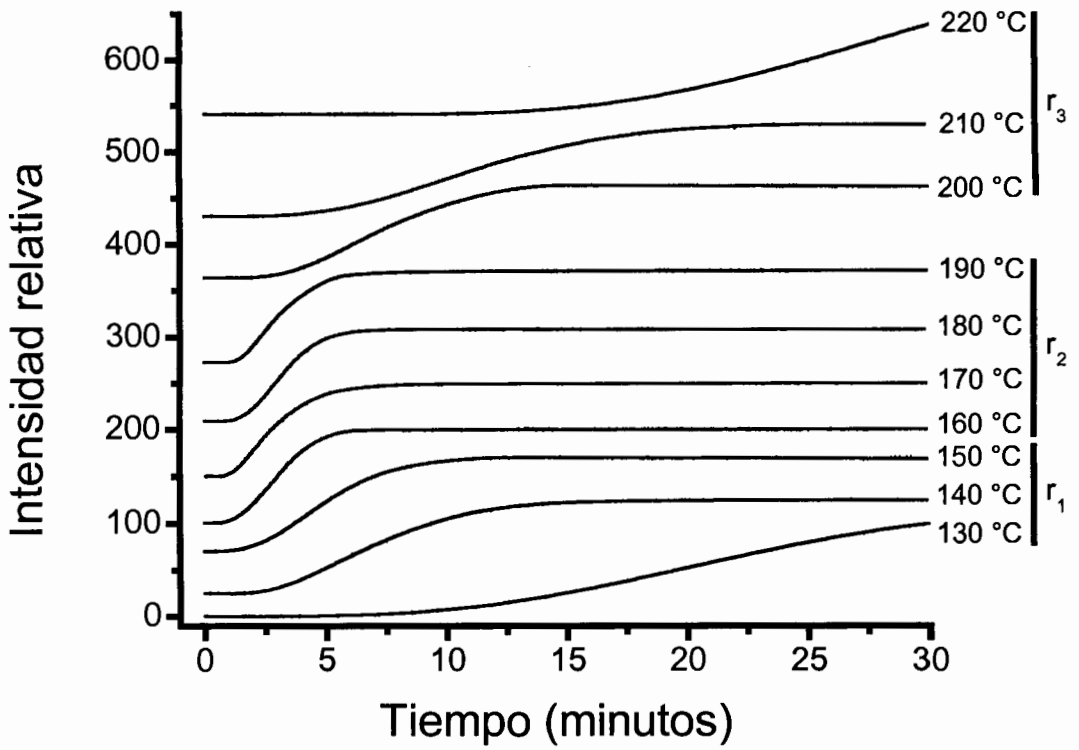
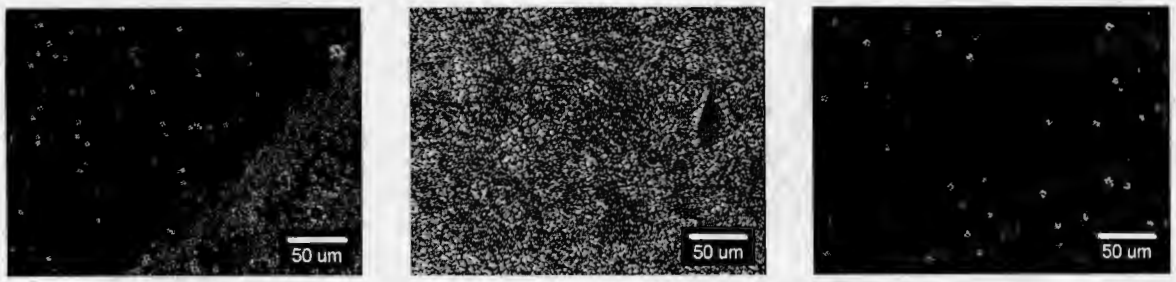


Fig 6.44 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

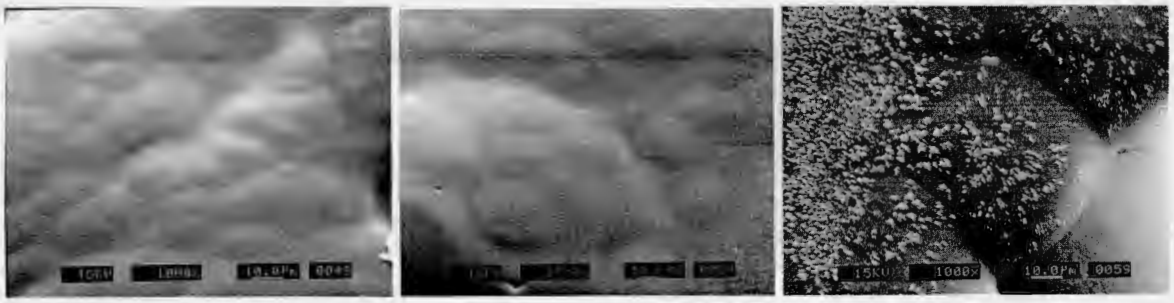
De manera similar a los homopolímeros, las micrografías POM (figura 6.45) muestran que a bajas y altas temperaturas de cristalización (r_1 y r_3) existe una cantidad importante de material no cristalizado bajo condiciones isotérmicas, mientras que a Tc intermedias (r_2) el material se encuentra altamente cristalizado, en otras palabras, deberán de existir mayores espacios amorfos al inicio de la fusión en aquellos casos en los que la velocidad de cristalización sea muy baja. La presencia de comonómero de exclusión molecular provoca una cristalización más lenta y mayores espacios amorfos.



130 °C (región r_1) **190°C (región r_2)** **220°C (región r_3)**

Fig 6.45 Micrografías del PET 3.5%CT cristalizado isotérmicamente durante 5 minutos.

Paralelamente se observó un incremento del tamaño de las esferulitas conforme se aumentaba la temperatura de cristalización, lo anterior fue observado por SEM (figura 6.46) y se resume en la tabla 6.8.



130 °C (región r_1) **190 °C (región r_2)** **210°C (región r_3)**

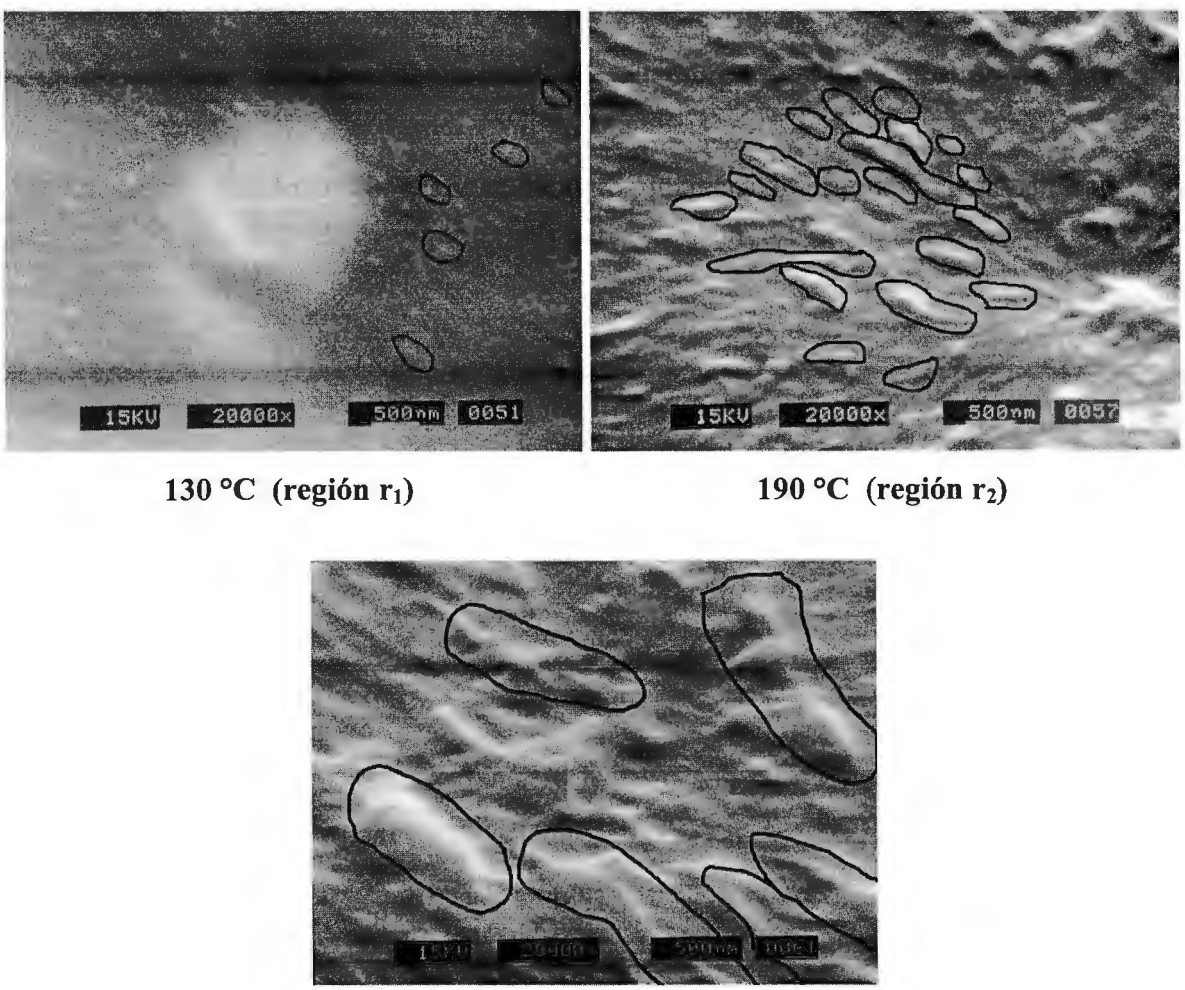
Fig 6.46 Micrografías por SEM del PET 3.5%CT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

Tabla 6.8 Efectos y morfología para cada región en los copolímeros de P(ET/CT).

Regiones	Velocidad de cristalización	Zonas amorfas	Morfología
r_1	Lenta	Grandes	Esferulitica pequeña
r_2	Rápida	Nula	Esferulitica mediana
r_3	Muy lenta	Grandes	Esferulítica grande

Con el fin de corroborar la presencia de aglomerados o estructuras cristalinas en cada región, se realizó un análisis por SEM para el copolímero de 3.5% CT (figura 6.47). Se observa en la primera región (130°C) cristales delgados y pequeños (es decir un solo tipo de estructura cristalina), sin embargo, es posible observar que en la segunda región

predomina la presencia de diferentes tamaños (dos estructuras cristalinas), mientras que en la última región se observan cristales más grandes y gruesos (un solo tipo de estructura cristalina nuevamente). Sin embargo, a diferencia de los homopolímeros, estos cristales son más pequeños debido a que el comonómero de rechazo origina mayor imperfección cristalina al ser excluido de los cristales (Yoo y col., 1994). Adicionalmente, en la primera región (figura 6.47 a 130°C) se observan más espacios amorfos que en los homopolímeros (figuras 6.22 y 6.25 a 140°C) por efecto del comonómero de rechazo el cual da lugar a retardos en la velocidad de cristalización. El comportamiento del copolímero también puede ser interpretado por el modelo de la figura 6.23 y la tabla 6.4, que fue previamente mostrada en la sección 6.1.2.3.



130 °C (región r_1) **190 °C (región r_2)**

210°C (región r_3)

Fig 6.47 Micrografías por SEM del PET 3.5% CT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

6.2.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en copolímeros de exclusión

6.2.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD

A partir de difractogramas de rayos X obtenidos en tiempo resuelto (TR-WAXD) se obtuvo la fracción cristalina, que se muestra en la figura 6.48. Las curvas de %Xc no muestran un incremento de la cristalinidad durante la fusión, indicando que prácticamente no se generó nuevo material cristalino durante el calentamiento. Por otro lado, a Tc intermedias se aprecia una curva con dos pendientes, que se asocia a una fusión por etapas, corroborando lo observado previamente por POM y SEM al apreciarse durante la cristalización la presencia de dos estructuras cristalinas.

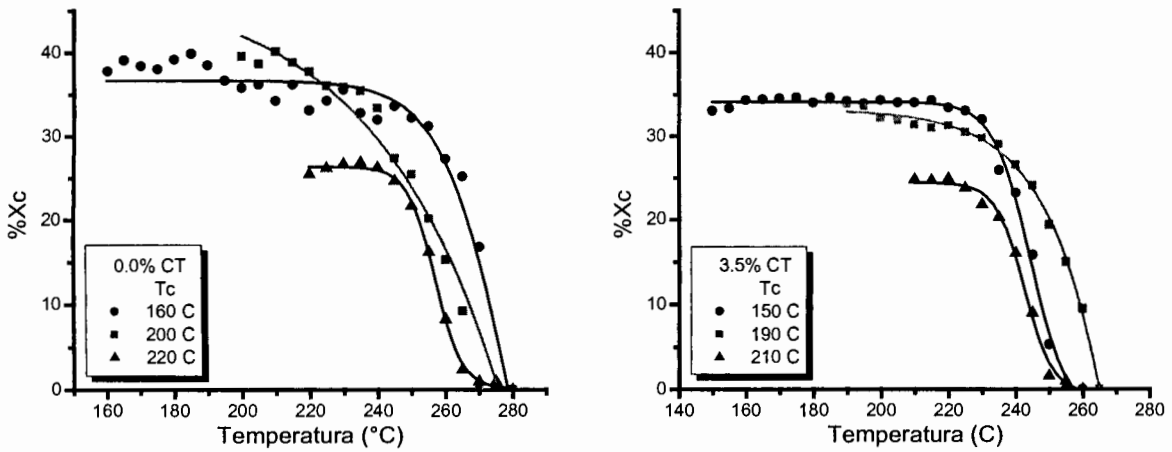


Fig 6.48 %Xc en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros TR-WAXD en copolímeros de exclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc.

6.2.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS

Partiendo de curvas de dispersión obtenidas por TR-SAXS y utilizando la función $\gamma_1(r)$ se obtuvieron los parámetros morfológicos (figura 6.49). Se observa que a bajas Tc hay un incremento de lc, lo que demuestra un alto engrosamiento cristalino en esa región. En menor proporción, a altas Tc el incremento es muy pequeño, indicando muy poco engrosamiento. Se corrobora entonces que el aumento de la Tc origina una menor recristalización del material debido al más lento o nulo desarrollo de lc. Así mismo, el

aumento del contenido de comonómero produce una más lenta evolución de lc, deduciéndose una menor recristalización, corroborando lo obtenido por MDSC. Lo anterior está de acuerdo a lo reportado por Avila-Orta y col. (2003), quienes encontraron un aumento del espesor cristalino a temperaturas intermedias para copolímeros de la misma naturaleza, atribuyendo también lo anterior a fenómenos de reorganización (aunque estos autores eligieron lc como el espesor más grande obtenido de la función $g_1(r)$). Por otra parte, el aumento repentino de lc en la parte final de la fusión puede relacionarse a la fusión de estructuras delgadas (160°C) o secundarias (200°C) que no recristalizaron, sobreviviendo las estructuras gruesas que poseen mayor espesor cristalino y originan un incremento en lc.

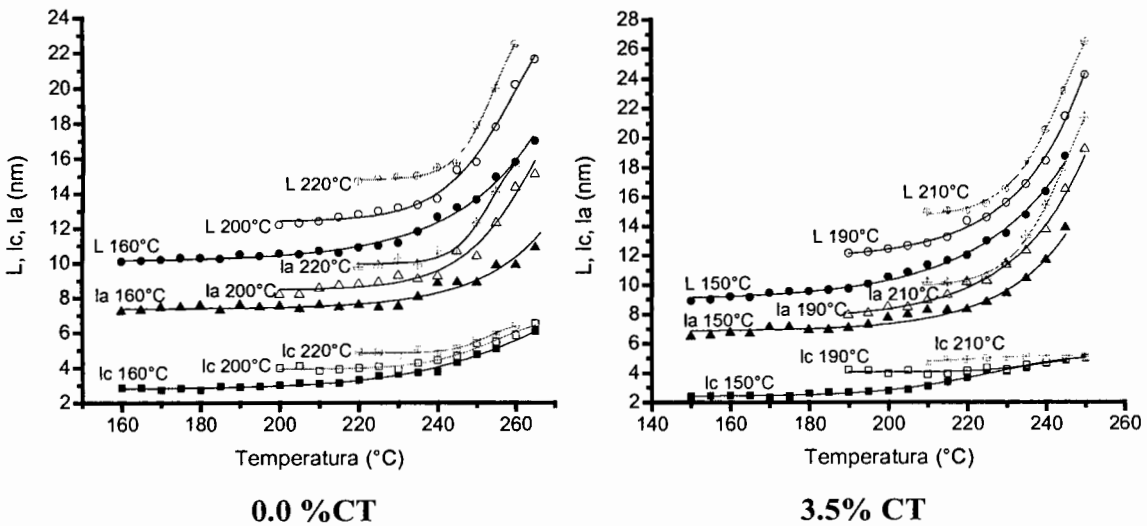


Fig 6.49 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma_1(r)$ para copolímeros.

La figura 6.50 muestra la diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$). A bajas Tc hay un incremento en el perfeccionamiento cristalino. A altas Tc no se presentó el engrosamiento cristalino durante la fusión, por lo que se asume que casi no hay perfeccionamiento cristalino. Lo anterior corrobora lo obtenido por MDSC al encontrarse una mayor recristalización en la primera región, mientras que en la última esta era muy pequeña o nula. Así mismo, el aumento de comonómero origina una disminución del perfeccionamiento por efectos de exclusión molecular, aunque de manera similar al

homopolímero, también muestra una alta recristalización en la primera región al observarse un aumento pronunciado de Δρ.

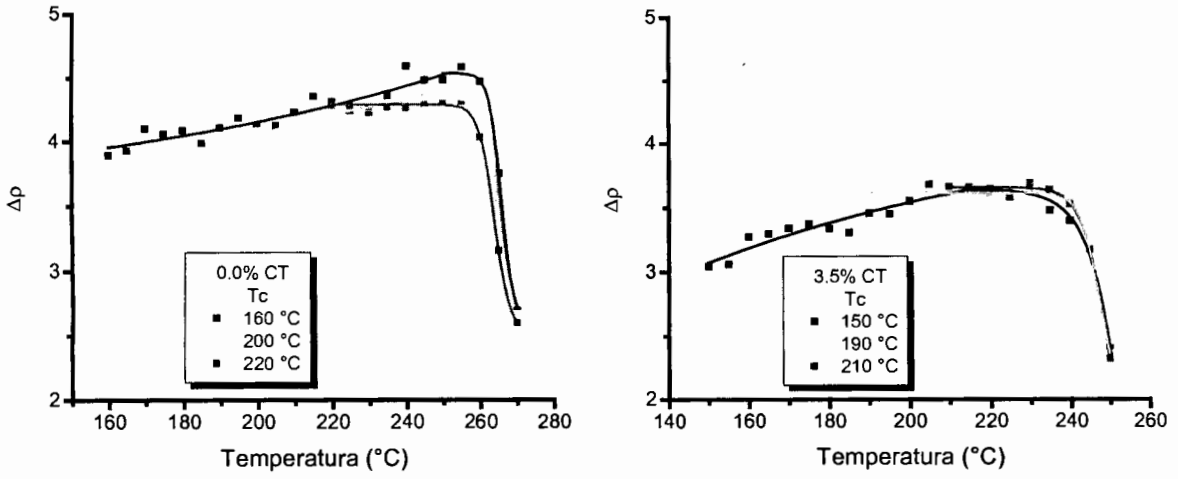


Fig. 6.50 Diferencia de densidad electrónica para los copolímeros durante la fusión.

Las observaciones obtenidas a partir de la cristalización y la fusión del copolímero de exclusión son sumamente similares a las de los homopolímeros. Por lo anterior, el modelo morfológico propuesto para la fusión de homopolímeros de PET también puede aplicarse a los copolímeros de exclusión. Este modelo fue presentado al final de la sección 6.1.3. En el primer caso la naturaleza de las imperfecciones se atribuyeron a mayores longitudes de cadena conforme aumenta el peso molecular, mientras que en el segundo caso serán originadas por la exclusión molecular de segmentos cristalinos al aumentar el contenido de comonómero.

De manera complementaria, en la literatura se ha reportado que el incremento de comonómero en el rango de exclusión contribuye a una mayor cristalización secundaria al menos a un mismo grado de superenfriamiento (ΔT=80°C) (Medellín-Rodríguez, 1998). Esto está de acuerdo con lo encontrado en el presente trabajo debido a que por calorimetría se observó que la segunda endoterma (asociada a cristales secundarios) apareció más tempranamente en el copolímero de exclusión, como fue discutido previamente en la sección 6.2.1.

6.3 Análisis de la cristalización y fusión de copolímeros de inclusión

6.3.1 Fusión de copolímeros de P(ET/CT) de inclusión cristalizados isotérmicamente

En la literatura existen estudios donde se reporta que durante la cristalización de copolímeros de P(ET/CT) con altos contenidos de CT se presenta la inclusión molecular, es decir, que tanto el ET como el CT forman parte del cristal (Yoshie y col., 1994). En la presente sección se estudia la fusión de este tipo de copolímeros. Es de esperarse una reducción de especies secundarias durante la fusión por efecto de la inclusión molecular. Este comportamiento deberá ser inverso al observado en el copolímero de la región de exclusión, donde se observó un incremento de las especies secundarias.

Las endotermas obtenidas por calorimetría para el PCT y el P(ET/CT) de 81%CT se observan en la figuras 6.51 y 6.52 mostrando la presencia de tres regiones. En la primera región aparecen dos endotermas (I y III), en la segunda aparecen las tres endotermas (I, II, III), mientras que en la tercera región sólo aparece una endoterma (II) que se desplaza a más altas temperaturas a medida que se incrementa la Tc.

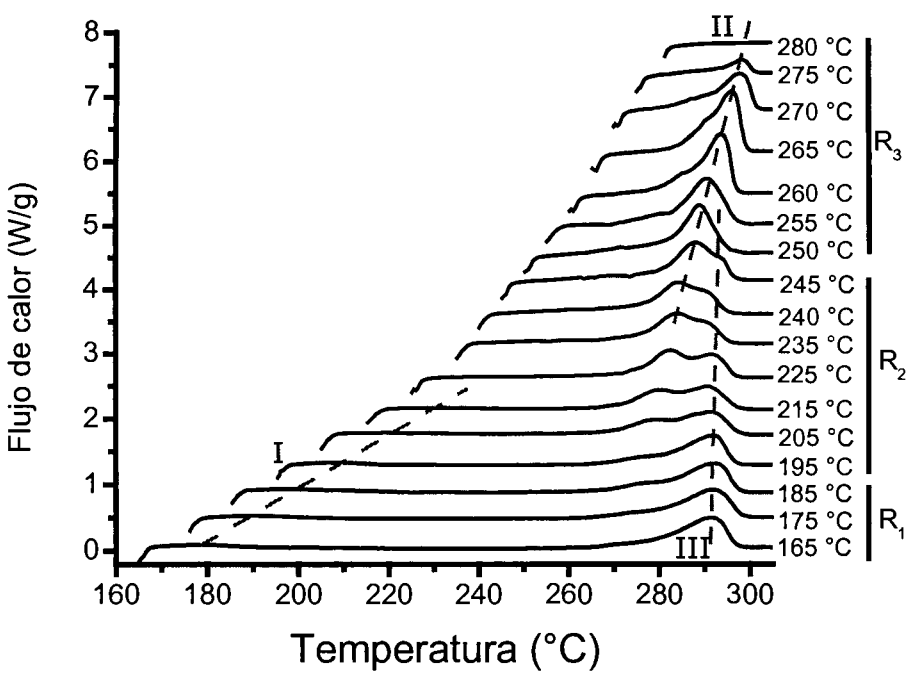


Fig 6.51 Endotermas de fusión para PCT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde Tc a Tm°.

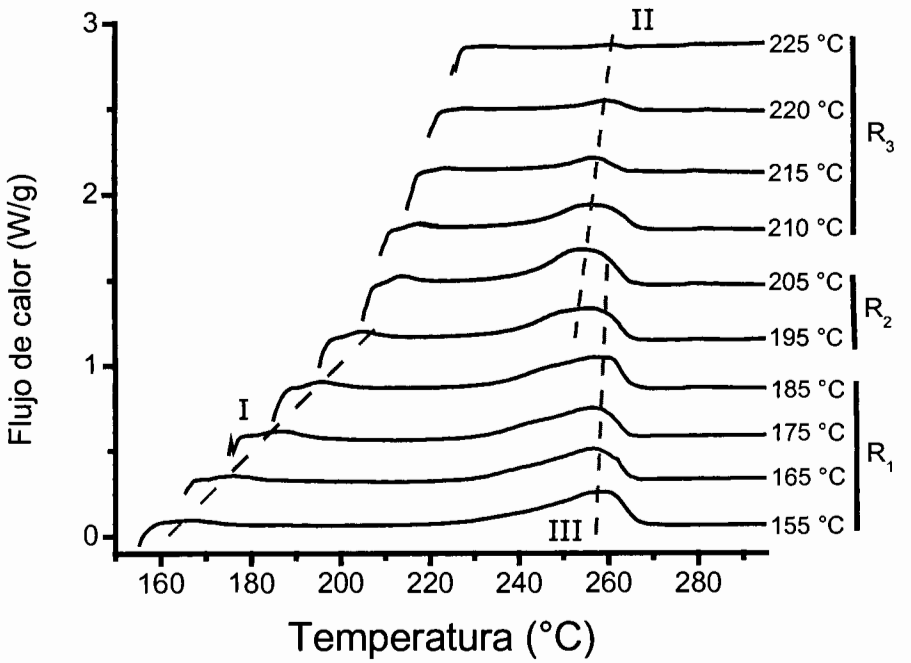


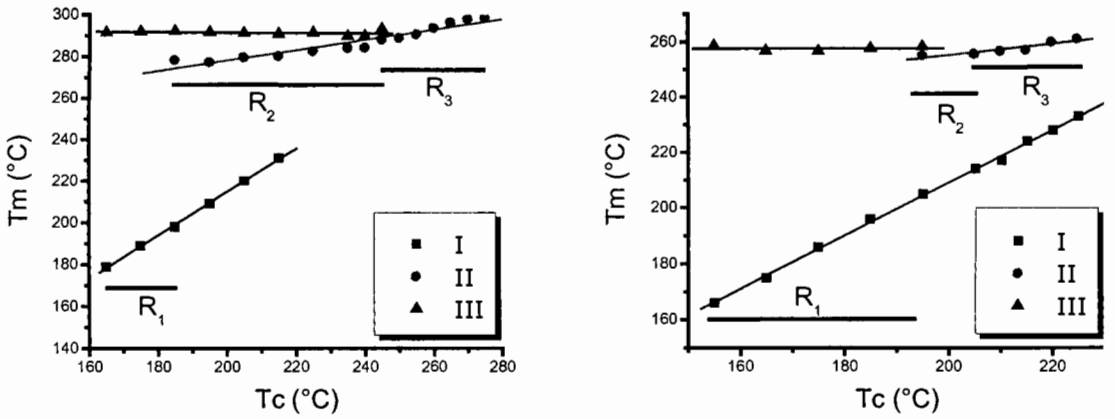
Fig 6.52 Endotermas de fusión para PET 81%CT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde Tc a Tm°.

En la tabla 6.9 se resumen las temperaturas que corresponden a cada región y la figura 6.53 muestra la evolución de las temperaturas de fusión. Recientemente, Almendárez-Camarillo (2002) encontró triple fusión del PCT, así como la aparente desaparición de la segunda endoterma para el homopolímero de 81 %CT, lo anterior fue realizado a temperaturas que se sitúan en el segundo rango, lo cual está de acuerdo con lo presentado en el presente trabajo. Por otro lado, las temperaturas de fusión en el PCT son mucho mayores en parte a que este material presenta una Tm° más alta que el copolímero.

Tabla 6.9 Intervalos de temperaturas de cristalización para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los copolímeros de PCT. Los datos se obtuvieron a partir de curvas de DSC.

Copolímero	R_1 (I,III)	R_2 (I, II, III)	R_3 (II)
PCT	165°C a 185°C	195°C a 245°C	250°C a 275°C
81 %CT	155°C a 185°C	195°C a 205°C	210°C a 225°C

Para el caso del copolímero de inclusión las endotermas II y III no están claramente separadas como en el caso del homopolímero de PCT. Se propone que en la segunda región ambas endotermas convolucionan y aparentan ser una endoterma única.

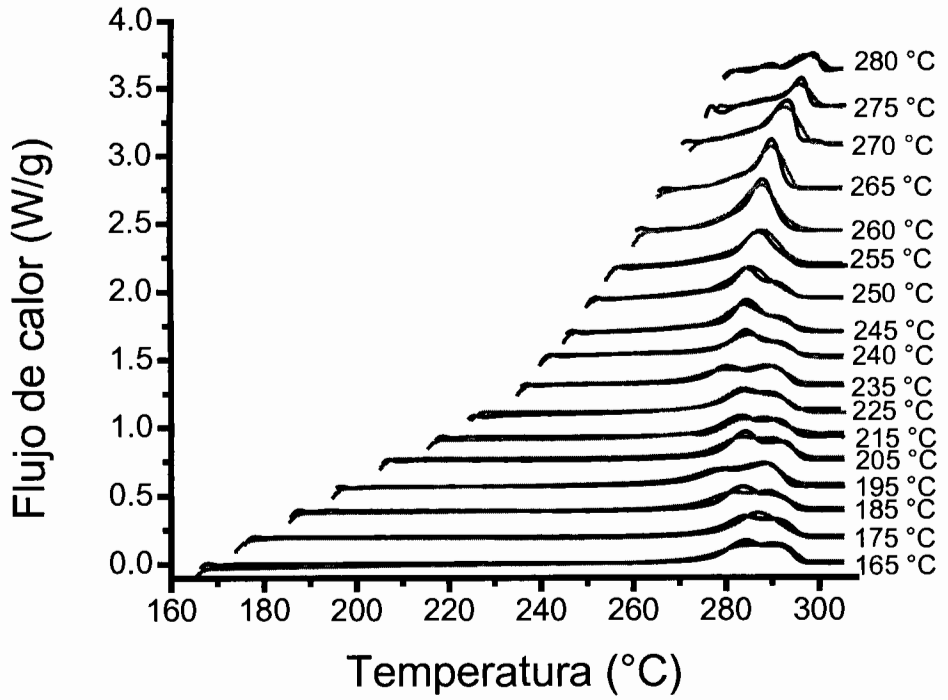


PCT **81%CT**

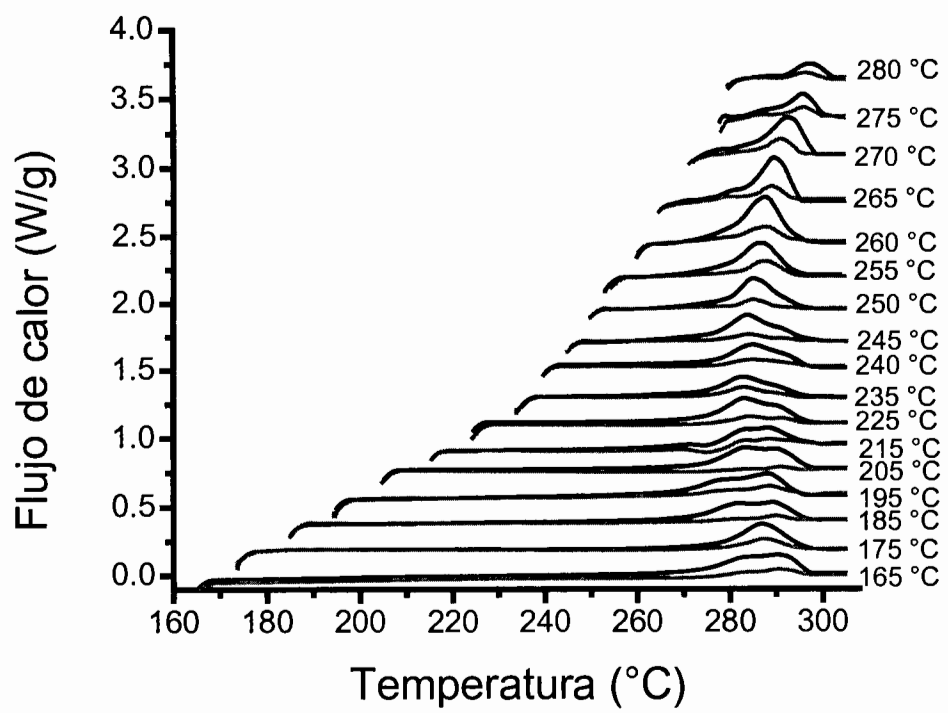
Fig 6.53 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los copolímeros de inclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc.

La calorimetría modulada es mostrada en la figura 6.54. Nuevamente, fue posible encontrar por esta técnica la presencia de tres regiones. El flujo de calor no reversible se observa en la figura 6.55. La primera región presenta alta recristalización del material, la segunda región muestra una disminución de la misma, y la tercera región un valor muy pequeño o nulo de esta variable y localizada a las más altas Tc. Similarmente a los homopolímeros de PET, por la alta reorganización de material en la primera región, la tercera endoterma se asocia a material recristalizado. Por la disminución de material recristalizado durante la segunda región, la segunda endoterma es asociada a material que no recristalizó durante la fusión, mientras que en la tercera región se asocia a cristales muy gruesos que funden a alta temperatura.

El decremento más temprano de la segunda endoterma en copolímeros de inclusión estaría asociado a la inclusión molecular de unidades de ET en los cristales de CT. El copolímero de inclusión no tiende entonces a la formación tan alta de cristalización secundaria como en el caso del homopolímero de PCT. Lo anterior está de acuerdo con lo reportado por Almendárez-Camarillo (2002), aunque este autor propuso que la segunda endoterma era prácticamente inexistente y que por ello era muy baja o nula la cristalización secundaria en el copolímero de inclusión. Sin embargo, la existencia de cristalización secundaria en este material será demostrada al realizar el análisis de Avrami, aunque como se mencionó previamente será menor que en el homopolímero de PCT.



(A)



(B)

Fig 6.54 (A) Endotermas de fusión y flujo de calor total, (B) flujo de calor total y calor no reversible para el PCT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°.

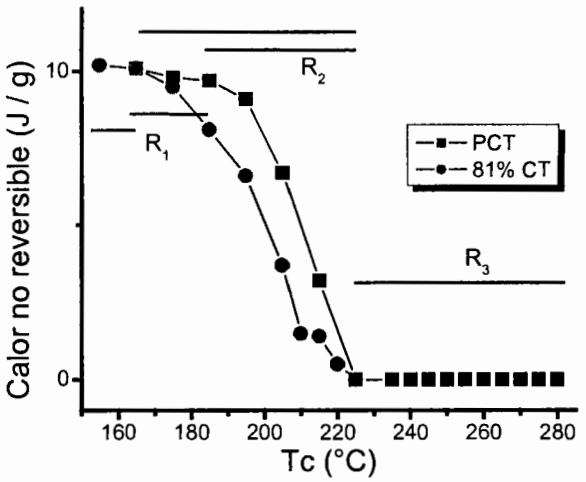


Fig 6.55 Calor no reversible para copolímeros de inclusión. Valores determinados a partir de MDSC.

Por medio del análisis de Avrami se detectó la presencia de cristalización secundaria antes del calentamiento. El modelo fue aplicado a las curvas de intensidad de luz transmitida obtenidas durante la cristalización isotérmica de los copolímeros de P(ET/CT) inclusión. En la figura 6.56 se muestra para el homopolímero de PCT.

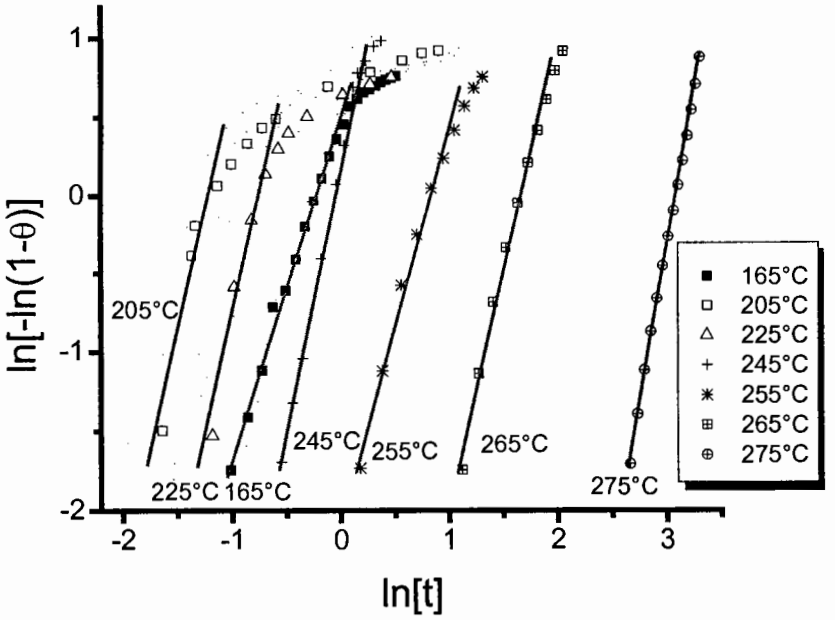


Fig 6.56 Curvas de Avrami obtenidas de intensidad de luz transmitida por POM para el PCT cristalizado isotérmicamente por 30 minutos a cada temperatura.

Los resultados obtenidos por el análisis de Avrami se muestran en la tabla 6.10.

Nuevamente se aprecian tres regiones, donde hay baja (R_1), elevada (R_2) y nula presencia (R_3) de cristales secundarios respectivamente, tal y como se muestra en la tabla 6.11. Tal y como se mencionó previamente, el copolímero de inclusión también presenta cristalización secundaria, aunque menor al PCT.

Tabla 6.10 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los copolímeros de inclusión obtenidos para cada temperatura de cristalización.

	PCT		**81 % CT**		
Regiones	**Temp. (°C)**	**Cristalización secundaria**	**Temp. (°C)**	**Cristalización secundaria**	**Regiones**
R_1	165	Baja	155	Baja	R_1
	175	Mediana	165	Mediana	
	185	Elevada	175	Mediana	R_2
	195	Elevada	185	Mediana	
R_2	205	Elevada	195	Baja	
	215	Elevada	205	Nula	R_3
	225	Elevada	215	Nula	
	235	Mediana	225	Nula	
	245	Baja			
R_3	255	Baja			
	265	Baja			
	275	Nula			

Tabla 6.11 Intervalos de temperatura para cada región en el homopolímero de PCT y copolímero de P(ET/CT) 81%CT.

Copolímero	**R_1**	**R_2**	**R_3**
PCT 100%CT	165°C	175°C a 235°C	245°C a 275°C
PET 81%CT	155°C	165°C a 185°C	195°C a 225°C

Con el fin de verificar si el modelo de los homopolímeros de PET aplicaba también a los copolímeros de inclusión, se realizó el estudio del comportamiento de las estructuras cristalinas presentes antes y durante la fusión por medio de espectroscopia por rayos X y por microscopía óptica y electrónica.

6.3.2 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD, SAXS, POM y SEM en copolímeros de inclusión

6.3.2.1 Análisis de la cristalización isotérmica por WAXD y TR-WAXD

Las figuras 6.57 y 6.58 muestran los difractogramas de WAXD y TR-WAXD para los copolímeros. Se corrobora estructura triclínica en PCT reportada por Boye (1961) al no observarse cambios en los difractogramas.

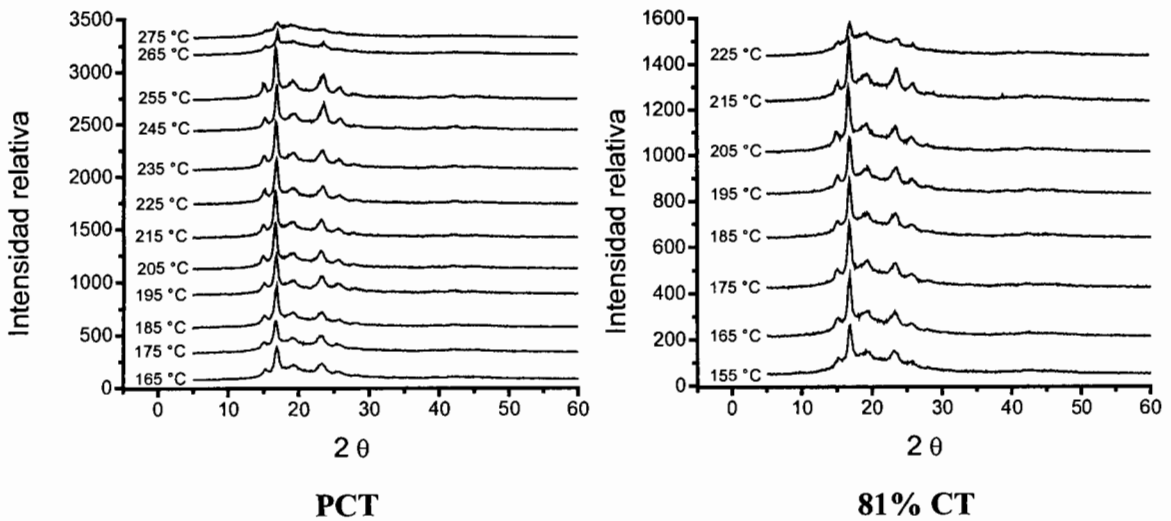


Fig. 6.57 Difractogramas de WAXD de pastillas de PCT y P(ET/CT) 81%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

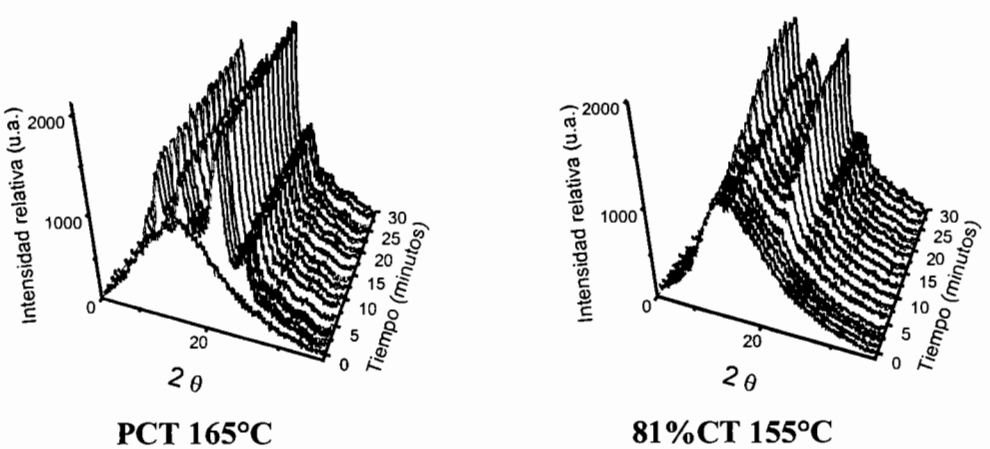


Fig 6.58 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para PCT y 81%CT.

El porcentaje cristalino calculado a partir de los difractogramas es mostrado en la fig.

6.59 para el WAXD y figura 6.60 para el TR-WAXD. En la figura 6.59 se observaron tres regiones: el aumento es paulatino en la primera región, más rápido en la segunda hasta alcanzar un máximo, para luego decaer en la última región. El aumento de comonómero provoca una más lenta respuesta y menor cantidad de cristales como se esperaba.

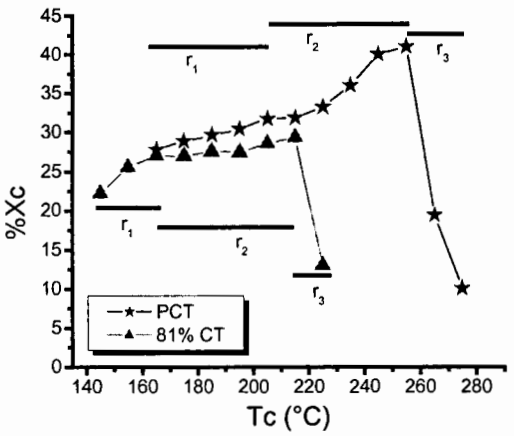


Fig. 6.59 Porciento de cristalinidad contra temperatura para PCT y 81%CT.

La figura 6.60 muestra para el PCT una menor cristalinidad a bajas Tc que a las Tc intermedias, indicando que el aumento de temperatura favorece el movimiento molecular lo que origina una mayor cristalización del material. Sin embargo, a muy altas Tc la cristalinidad es mucho menor posiblemente por la alta vibración molecular. La presencia de comonómero (81%CT) provoca una disminución en la cristalización por requerirse de acomodos más complejos que el homopolímero de PCT (Yoo y col., 1994), como se apreció previamente por WAXD.

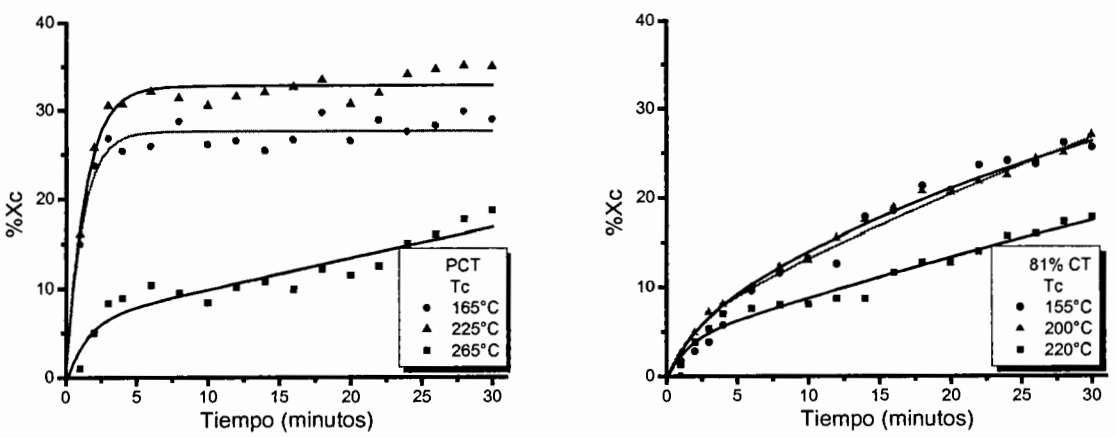
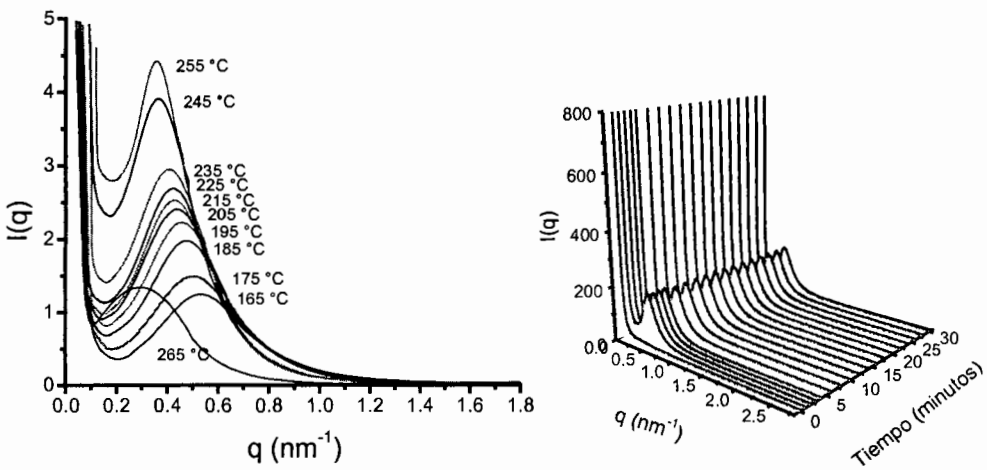


Fig 6.60 Cristalinidad en función del tiempo obtenida de la cristalización isotérmica al decovolucionar espectros de TR-WAXD para el PCT y 81%CT.

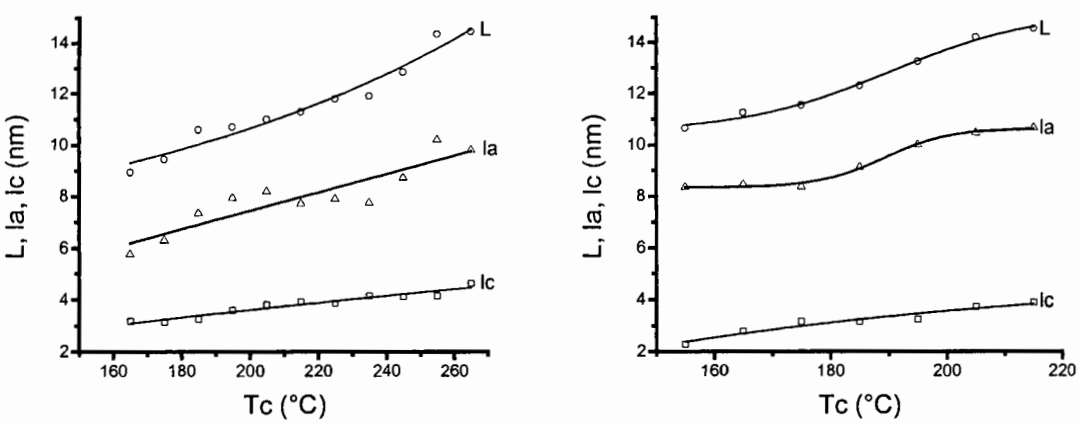
6.3.2.2 Análisis de la cristalización isotérmica por SAXS y TR-SAXS

En las figuras 6.61 se muestran las curvas de dispersión obtenidas por medio de SAXS y TR-SAXS. De su análisis se deduce un aumento del periodo largo (Balta-Calleja y Vonk, 1989). Usando la función de correlación $\gamma_1(r)$ (apéndice 1) se obtuvieron los parámetros morfológicos (figura 6.62). Nuevamente lc fue el menor valor por obtenerse valores de %Xc (figura 6.63) muy similares a los de WAXD (Lee y col., 2003; Jonas y col., 1994; Santa-Cruz y col., 1991).



PCT **PCT 165°C**

Fig. 6.61 Dispersión por SAXS y TR-SAXS de pastillas de PCT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.



PCT **81 %CT**

Fig. 6.62 Espesores cristalinos, amorfos y periodo largo contra Tc para PCT y 81%CT.

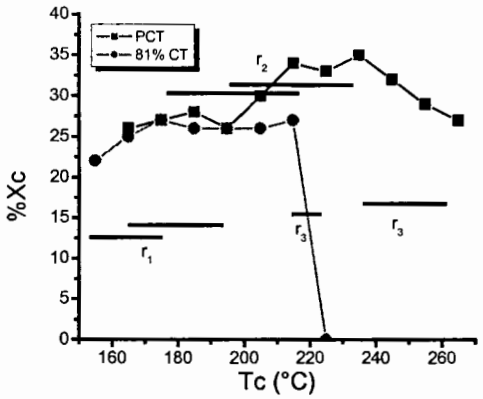
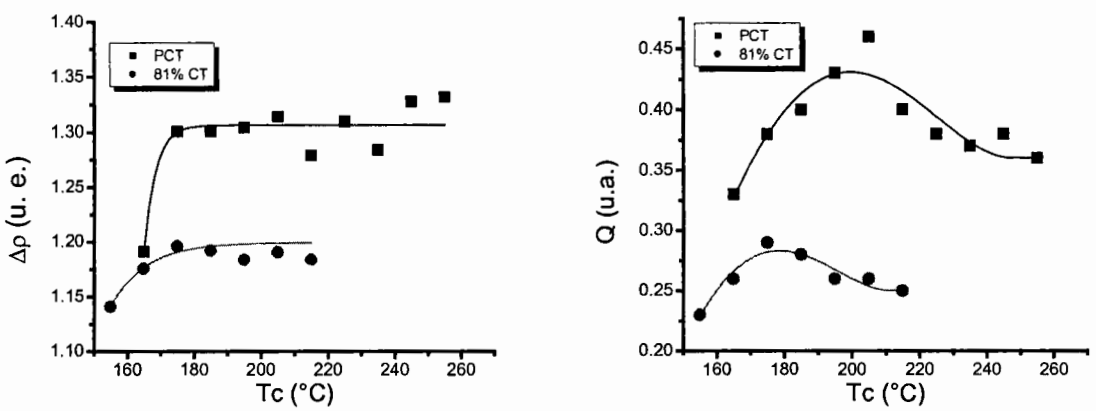


Fig. 6.63 Porciento de cristalinidad obtenido por SAXS para copolímeros de inclusión.

En la fig 6.62 se observa que el espesor cristalino se incrementa en función de la Tc, aunque simultáneamente aumenta el espesor amorfo indicando mayores zonas amorfas. La presencia del comonómero de inclusión conduce a menores espesores cristalinos y mayores espesores amorfos. Lo anterior debido a que a pesar de que las unidades de ET formen parte de los cristales (Yoo y col, 1994), probablemente se originan arreglos más imperfectos por la poca homogeneidad entre unidades ET y CT dentro de los cristales.

Se observa además un mayor perfeccionamiento cristalino al aumentar la temperatura (figura 6.64a). Una menor diferencia electrónica en el copolímero indica menor perfeccionamiento cristalino, que concuerda con lo discutido en el párrafo anterior. Por otro lado, la invariante Q (figura 6.64b) inicialmente se incrementa, por lo que el monto cristalino aumenta hasta presentar un máximo, para después disminuir, tal y como fue observado por WAXD. El copolímero nuevamente exhibe un menor monto cristalino.



(a) **(b)**

Fig. 6.64 (a) Diferencia de densidad electrónica (Δρ) e (b) invariante (Q).

Utilizando la función de correlación $\gamma_1(r)$ en las curvas de dispersión de TR-SAXS se obtuvieron los parámetros morfológicos, mismos que son mostrados en la figura 6.65. Se observó que el aumento de Tc provoca un incremento en los parámetros morfológicos, como se apreció previamente por SAXS. Así mismo, conforme transcurre el tiempo el espesor cristalino se incrementa, mientras que el amorfo disminuye. El efecto es más marcado en el copolímero, al cristalizar más lentamente conforme transcurre el tiempo, como se apreciará por POM (sección 6.3.2.3.).

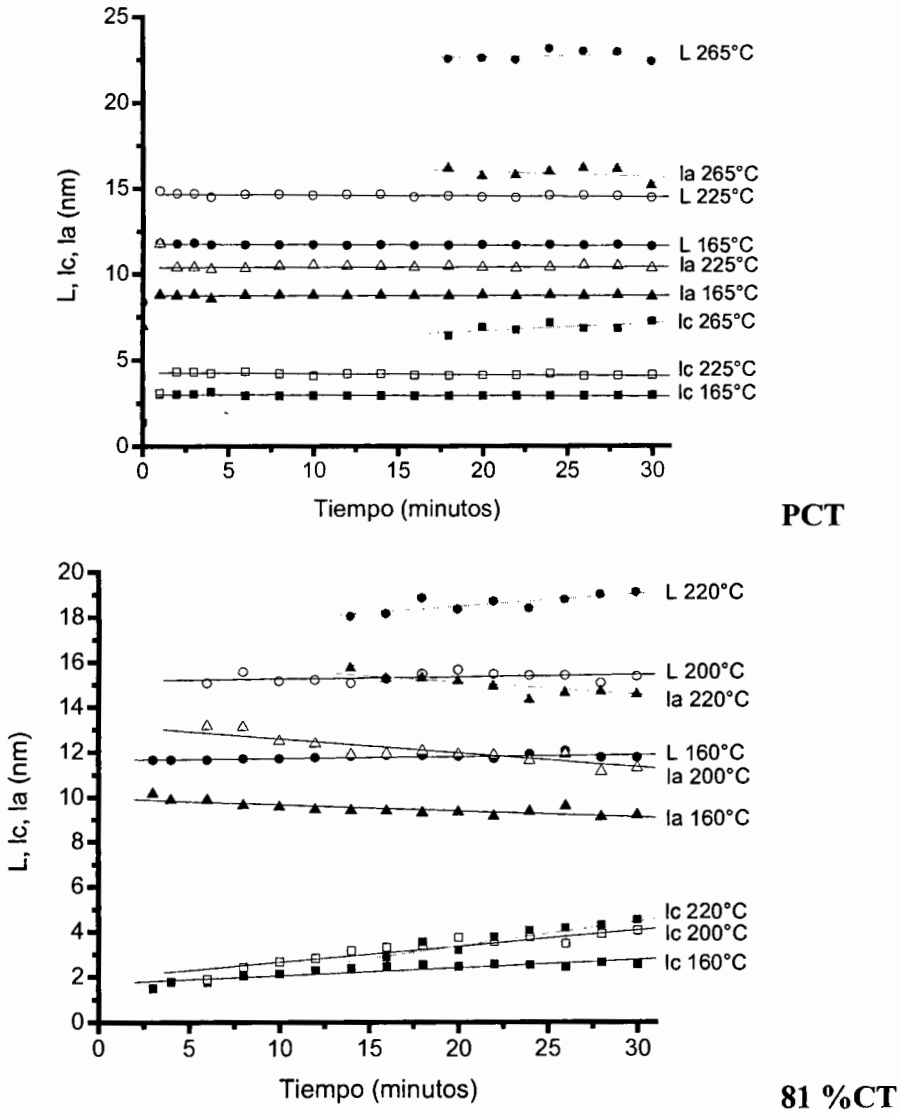


Fig 6.65 Parámetros morfológicos de simulación $\gamma(r)$ para los copolímeros de inclusión.

El perfeccionamiento cristalino es menor a bajas temperaturas de cristalización (figura 6.66) como se observó por SAXS. A medida que se incrementa la temperatura de

cristalización, la perfección aumenta, aunque evoluciona más lentamente. Se obtiene un menor perfeccionamiento cristalino al estar presente el comonómero de inclusión, corroborando lo obtenido por SAXS.

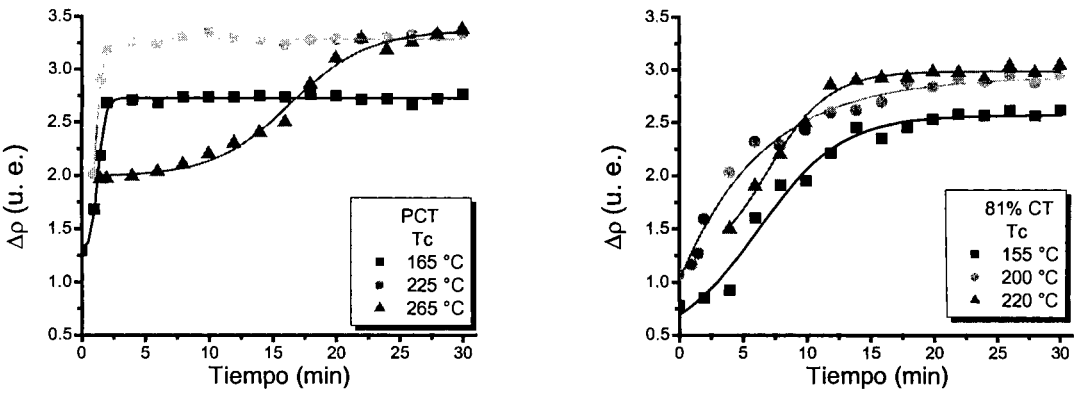


Fig. 6.66 Diferencia de densidad electrónica para copolímeros de inclusión por TR-SAXS.

6.2.2.3 Análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM y TEM

Las curvas de intensidad de luz transmitida para copolímeros de inclusión son mostradas en las figuras 6.67 y 6.68. Nuevamente tres regiones son observadas en función de la intensidad de luz transmitida. La tabla 6.12 muestra los intervalos de temperatura para las tres regiones encontradas.

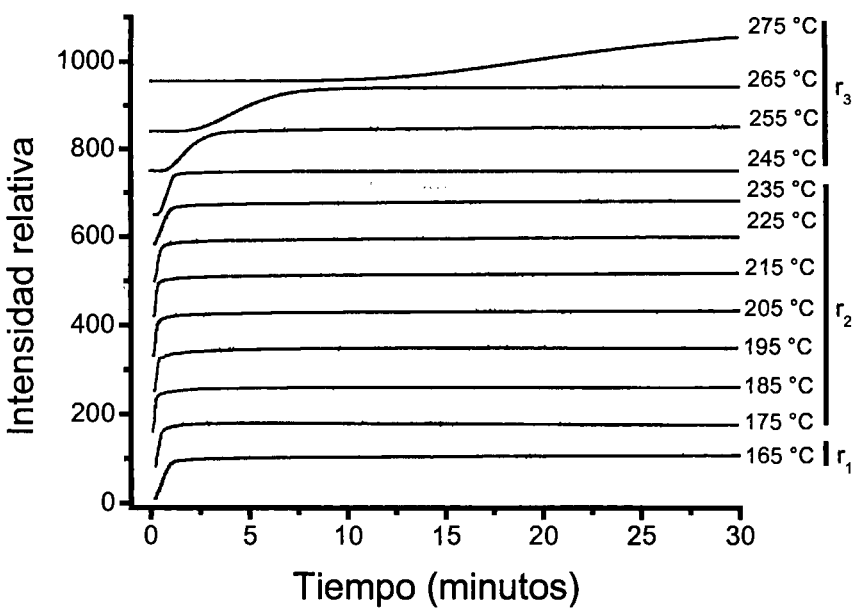
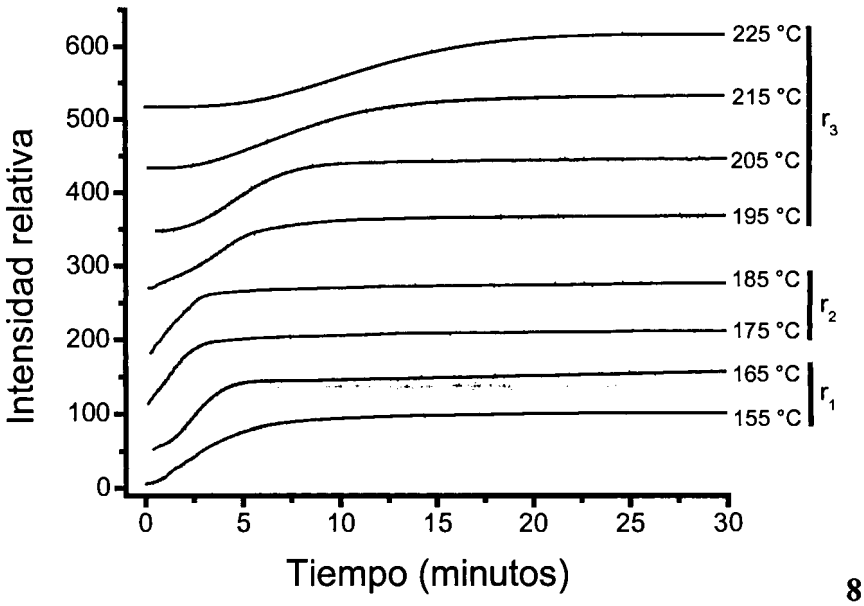


Fig 6.67 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PCT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.



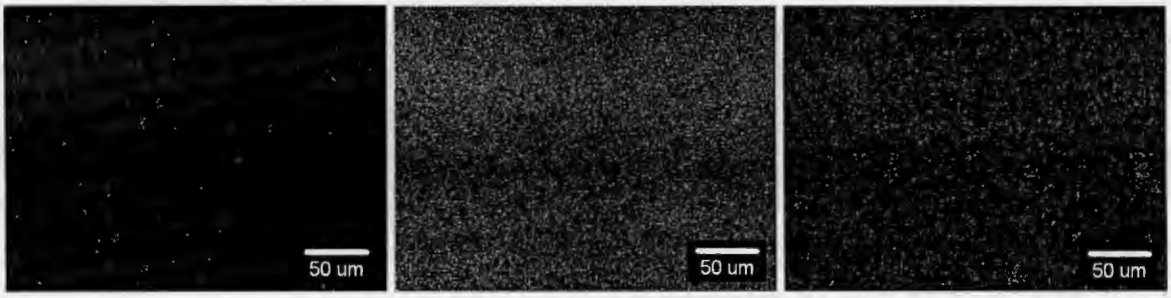
81 CT

Fig 6.68 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET 81%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

Tabla 6.12 Intervalos de temperatura para cada región en los copolímeros de P(ET/CT).

Polímero	r_1	r_2	r_3
PCT 100%CT	165°C	175°C a 235°C	245°C a 275°C
PET 81% CT	155°C a 165°C	175°C a 185°C	195°C a 225°C

En la primera región, el PCT muestra una cristalización lenta. Se observa además que la presencia de comonómero amplía esta región, lo anterior debido a que aún existiendo inclusión molecular en los cristales, las macromoléculas necesitan acomodos más complejos para organizarse que en el caso del homopolímero de PCT (Yoo y col., 1994), por lo que cristaliza más lentamente. En la segunda región la Tc es lo suficientemente alta para producir una cristalización más rápida, aunque la presencia de comonómero retarda este efecto. Finalmente, en la tercera región se produce una disminución de la velocidad de cristalización en ambos polímeros, observándose mayores zonas amorfas en las micrografías de la figura 6.69. El comportamiento de las tres regiones es muy similar al de los homopolímeros de PET y copolímeros de exclusión, mismo que fue mostrado previamente en la tabla 6.8.



PCT 165 °C (región r_1) **PCT 215°C (región r_2)** **PCT 265°C (región r_3)**

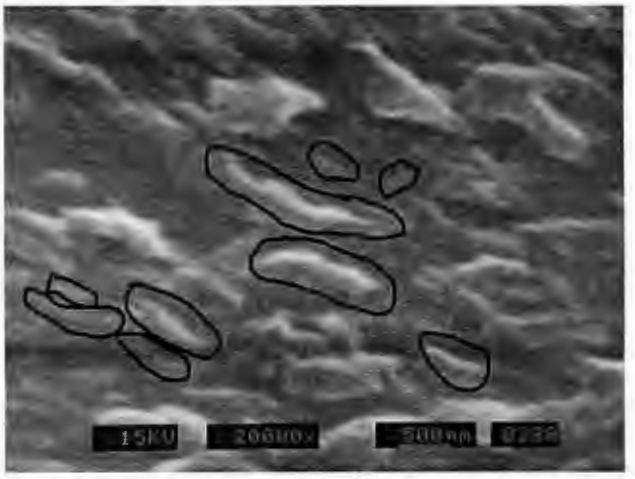
Fig 6.69 Micrografías del PCT cristalizado isotérmicamente por 5 minutos.

Por SEM se observó la presencia de una a dos aglomerados o estructuras cristalinas, mismas que se pueden apreciar a partir de las micrografías de la figura 6.70. En la región r_1 se observan cristales delgados (1 aglomerado o estructura cristalina) En la región r_2 predominan cristales de diferentes tamaños (2 tipos de estructuras); este comportamiento es mucho más marcado para el homopolímero de PCT, mientras que para el copolímero de inclusión molecular predominó un sólo tipo de aglomerado cristalino con muy pocas estructuras secundarias. En la región r_3 se observan cristales más gruesos (1 estructura) en el PCT y aún más gruesos en el copolímero de inclusión. El comportamiento se resume en la tabla 6.13.

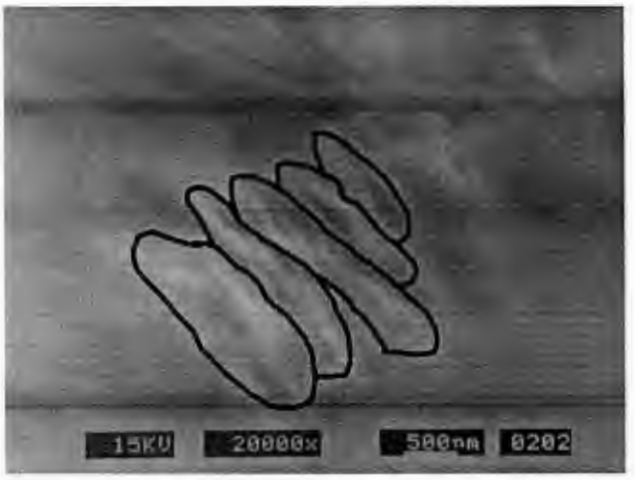
Tabla 6.13 Estructuras cristalinas para cada región en el PCT y P(ET/CT) 81%CT.

Regiones	No. estructuras cristalinas	Tipo de Estructura	Características
r_1	1	Estructura primaria	Estructuras delgadas
r_2	2	Estructura primaria y secundaria (PCT)	Estructuras gruesas y delgadas (PCT)
	1	Estructura primaria (81CT)	Estructuras gruesas (81%CT)
r_3	1	Estructura primaria	Estructuras gruesas

165 °C (región r_1)



225 °C (región r_2)



265°C (región r_3)

Fig 6.70 Micrografías por SEM del PCT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos.

6.3.3 Análisis de la fusión por TR-WAXD y TR-SAXS en copolímeros de inclusión

6.3.3.1 Análisis de la fusión por TR-WAXD

Los patrones de TR-WAXD se muestran en la figura 6.71 y la fracción cristalina correspondiente en la figura 6.72, presentando estructura triclínica durante la fusión. Se aprecia además una fusión por etapas a temperaturas intermedias de cristalización, es decir, la fusión de dos tipos de estructuras cristalinas. Nuevamente para el caso del copolímero, está fusión por etapas es mucho menos marcada, debido a la menor presencia de cristales secundarios como se había propuesto previamente.

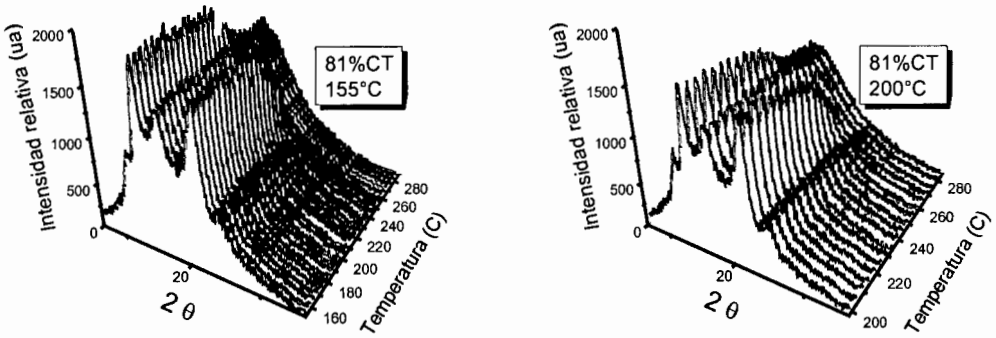


Fig 6.71 Fusión de PCT y 81%CT cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc. El estudio se hizo por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón).

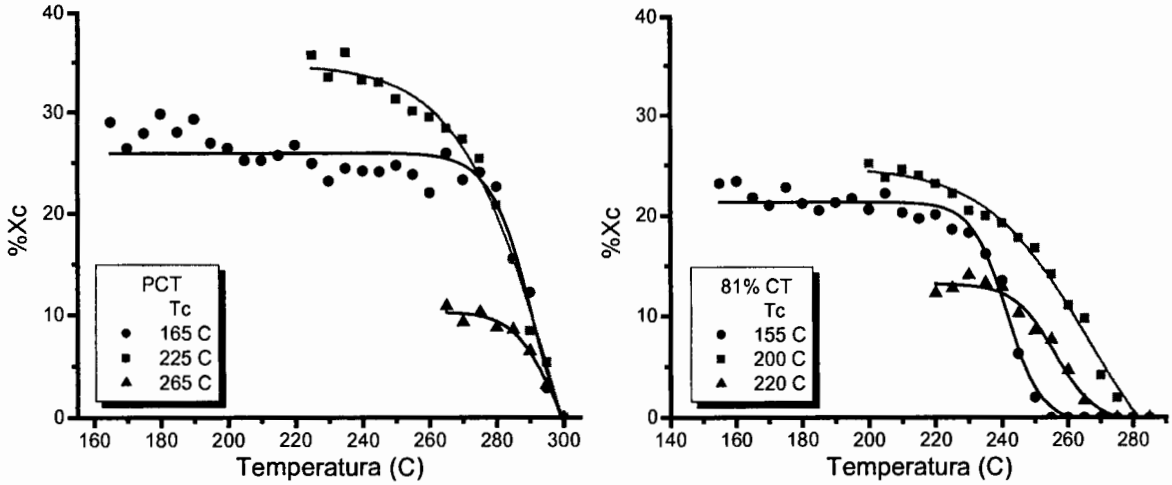


Fig 6.72 Cristalinidad en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros de TR-WAXD para copolímeros de inclusión.

6.3.3.2 Análisis de la fusión por TR-SAXS

Las gráficas de dispersión por TR-SAXS son mostradas en la figura 6.73. Utilizando $\gamma_1(r)$ se obtuvieron los parámetros morfológicos, que se mostrados en la figura 6.74. A bajas Tc, se observa un incremento cristalino indicando un engrosamiento cristalino que corrobora la recristalización del material durante la fusión en esta región. En contraste, a las más altas Tc no hay incremento de esta variable, por lo que no se presentó *engrosamiento* cristalino ni tampoco recristalización. Por otro lado, el aumento del contenido de comonómero originó menores engrosamientos, lo anterior por la menor recristalización como se observó previamente por MDSC.

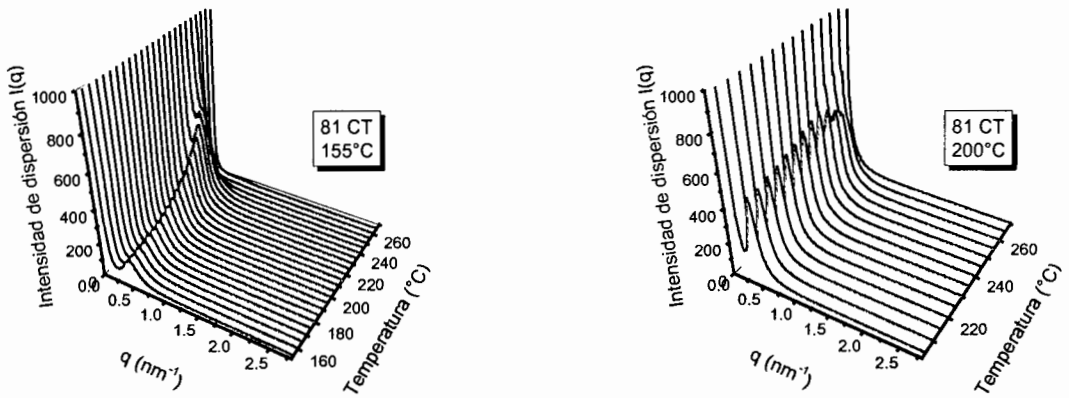


Fig 6.73 Fusión del copolímero 81%CT cristalizado isotérmicamente a diferentes Tc. El estudio se hizo por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón).

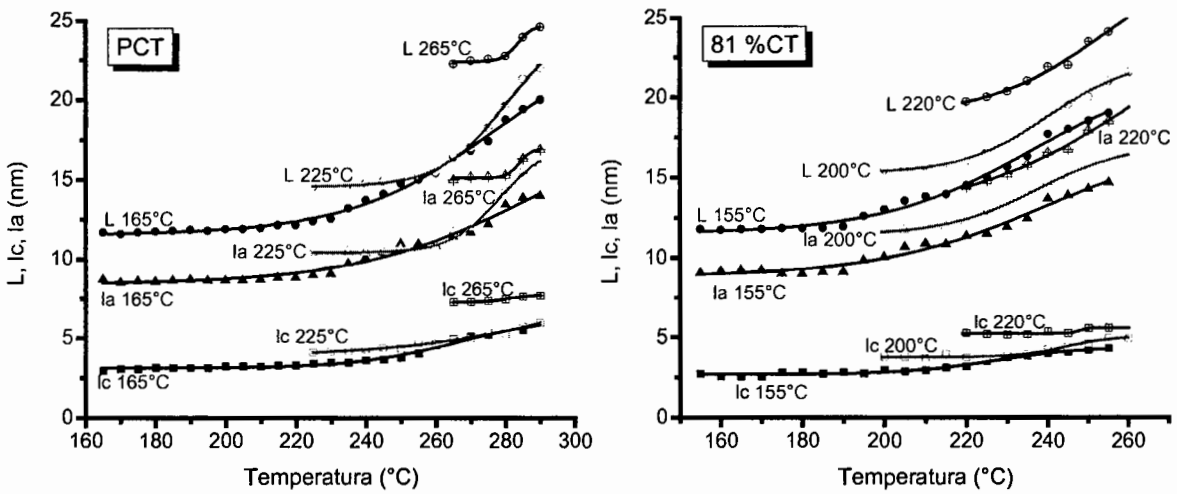


Fig 6.74 Parámetros morfológicos para copolímeros de inclusión.

Finalmente, la diferencia de densidad electrónica es presentada en la figura 6.75. En ella se aprecia que a bajas Tc hay un fuerte aumento de la diferencia electrónica, indicando un mayor perfeccionamiento, mientras que a las más elevadas Tc no hay un aumento de ésta, por lo que en está región no presentó perfeccionamiento cristalino durante la fusión. La presencia de comonómero condujo a valores más pequeños de $\Delta\rho$ o de perfeccionamiento, deduciéndose que el efecto de incluir segmentos de comonómero en los cristales en el rango de inclusión será el de obtener cristales más imperfectos en comparación a los del homopolímero PCT.

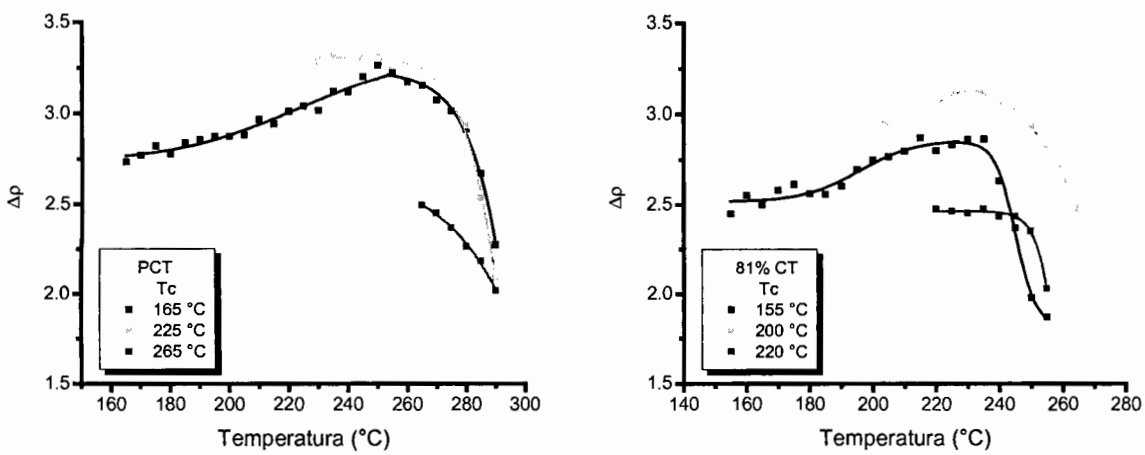


Fig. 6.75 Diferencia de densidad electrónica para copolímeros de inclusión.

La cristalización y la fusión del homopolímero de PCT y el copolímero de inclusión, siguen un comportamiento muy similar al de los homopolímeros de PET. Debido a ello, el modelo morfológico propuesto para la fusión de homopolímeros de PET también puede aplicarse a los copolímeros de inclusión. Este modelo fue presentado al final de la sección 6.1.3. Se propone que la naturaleza de la cristalización secundaria para el copolímero de inclusión es debida a imperfecciones cristalinas por la inclusión defectuosa de los segmentos cristalinos en el cristal. Así mismo, la presencia de cristalización secundaria en el copolímero de inclusión será menor que la obtenida por el aumento del peso molecular o la presencia de comonómeros de exclusión.

6.4 Modelos morfológicos de cristalización y fusión

Hasta el momento se han discutido la cristalización y fusión a partir de los datos experimentales. Sin embargo, buscando explicar los resultados previos desde un punto de vista morfológico, se proponen los siguientes modelos para el proceso de cristalización y fusión en PET, PCT y copolímeros de P(ET/CT).

6.4.1. Cristalización

Bajas Temperaturas de cristalización (región 1)

Los resultados de SEM mostraron estructuras cristalinas delgadas y uniformes, mientras por POM se apreciaron amplias zonas amorfas. Lo anterior también fue corroborado por WAXD al obtenerse los más bajos valores de %Xc. Por SAXS se observó el más bajo espesor cristalino, periodo largo y perfeccionamiento con respecto a las otras regiones, y TR-SAXS mostró que el espesor cristalino permanece constante durante el tiempo, por lo que no hay engrosamiento cristalino significativo durante el proceso. El análisis de Avrami arrojó la presencia de una sóla familia cristalina. De lo anterior se propone la formación de estructuras cristalinas delgadas que no engrosan durante el proceso de cristalización como se muestra en la figura 6.76.

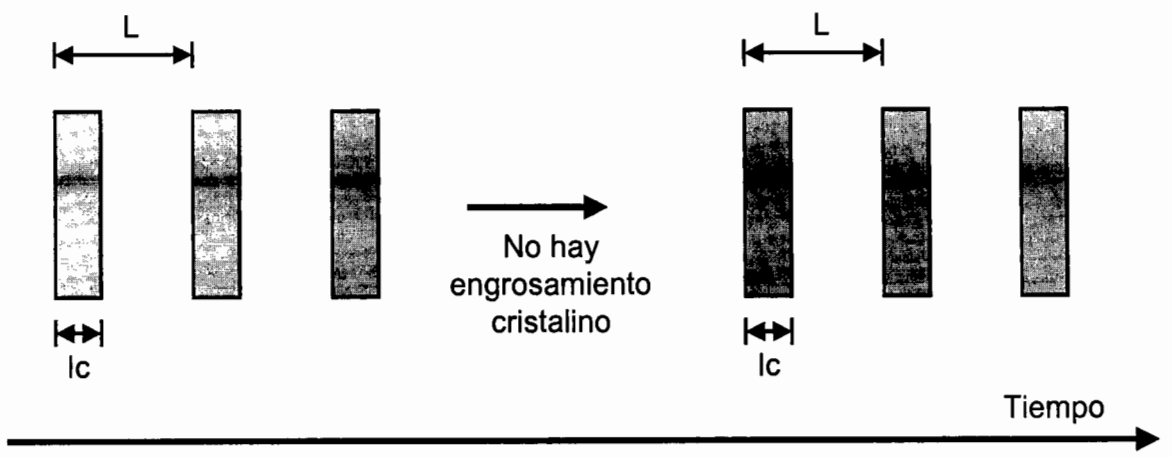


Fig 6.76 Modelo morfológico para cristalización a bajas Tc.

Temperaturas de cristalización intermedias (región 2)

La microscopía electrónica mostró estructuras gruesas y delgadas mientras que por microscopía óptica se detectó alta cristalinidad. Lo anterior se corroboró por WAXD al obtenerse los más altos valores de %Xc, que pueden asociarse a una alta presencia de cristales secundarios, tal y como fue detectado por el análisis de Avrami. El estudio por SAXS mostró un perfeccionamiento cristalino, así como un período largo mayor que el observado en la primera región. Por TR-SAXS se observó que el espesor y el perfeccionamiento cristalino aumentaron paulatinamente con respecto al tiempo, mientras que el periodo largo disminuyó. Por la presencia de dos estructuras cristalinas (cristales primarios y secundarios), se propone un modelo basado en estructuras primarias gruesas que coexisten con estructuras secundarias más pequeñas y delgadas. Durante el proceso se forman primero los cristales primarios y después los secundarios, seguidos de un engrosamiento paulatino de los primarios, como se muestra en la figura 6.77.

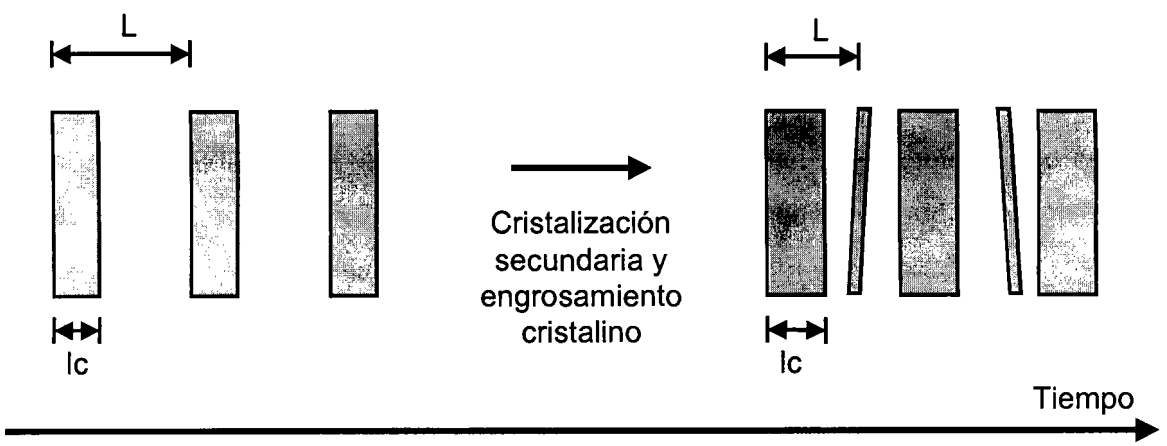


Fig 6.77 Modelo morfológico para cristalización a Tc intermedias.

Altas Temperaturas de cristalización (región 3)

Los resultados de SEM y POM muestran estructuras gruesas con significativas zonas amorfas, como paralelamente fue observado por WAXD. Una sola familia cristalina fue apreciada por el análisis de Avrami. El análisis de SAXS mostró los más altos valores de espesor cristalino, periodo largo y perfeccionamiento con respecto a las otras regiones. El estudio de TR-SAXS mostró que el espesor cristalino aumenta en función del tiempo,

deduciéndose un engrosamiento cristalino significativo durante el proceso, donde las estructuras delgadas engrosan fuertemente como se muestra en la figura 6.78.

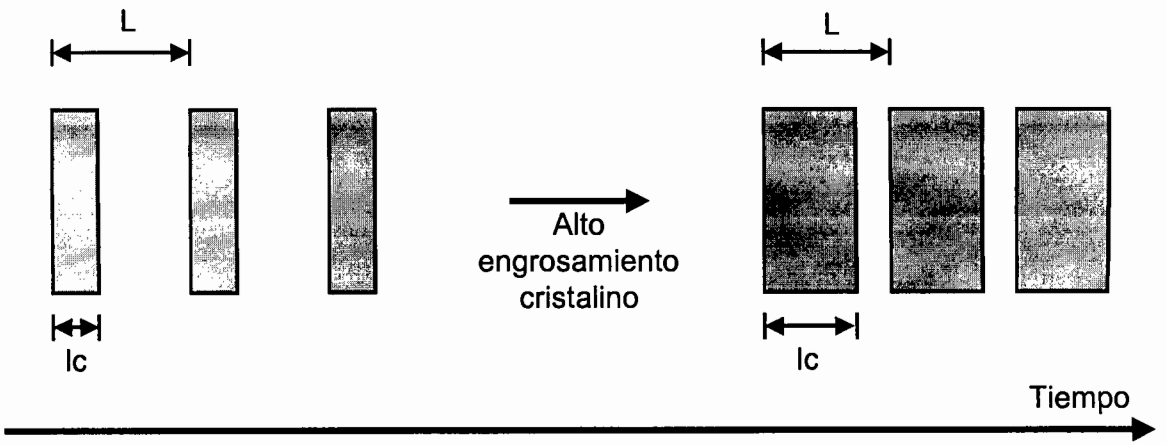


Fig 6.78 Modelo morfológico para cristalización a altas Tc.

6.4.2. Fusión

Bajas Temperaturas de cristalización (región 1)

Los resultados de DSC muestran dos endotermas de fusión, una a baja temperaturas y la otra a las más altas temperaturas (endotermas I y III). La MDSC mostró los valores más altos de material recristalizado en esta región. El estudio por TR-SAXS mostró que el espesor cristalino aumenta fuertemente durante la fusión, que se traduce en un alto engrosamiento cristalino; lo anterior se corroboró al observar un incremento en la densidad electrónica indicando un perfeccionamiento cristalino durante la fusión. Se propone entonces la presencia de estructuras delgadas que durante el proceso engrosan y funden a altas temperaturas, tal y como se muestra en la figura 6.79.

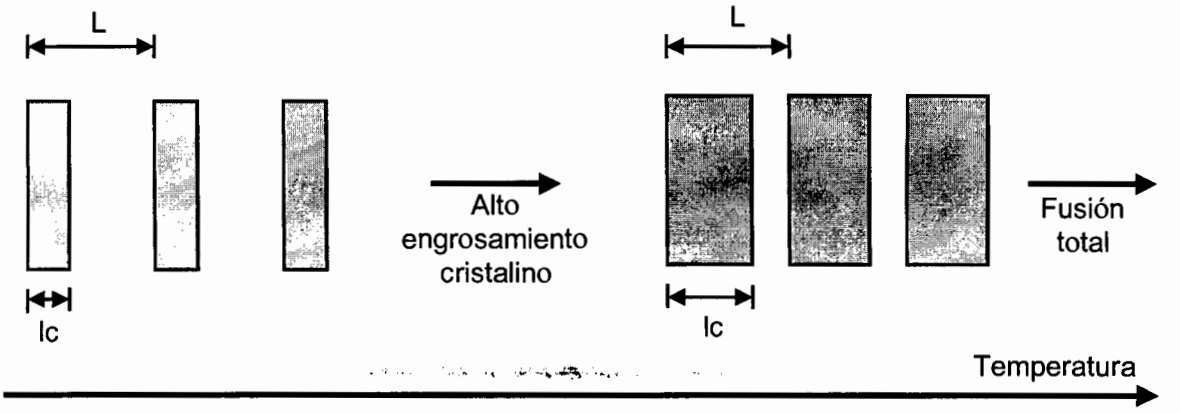


Fig 6.79 Modelo morfológico para fusión a bajas Tc.

Temperaturas de cristalización intermedias (región 2)

Se observan tres endotermas de fusión por calorimetría (endotermas I, II y III), mientras que por modulado hay un decaimiento del material recristalizado. Por TR-WAXD se deduce que ocurre una fusión por etapas al observar el comportamiento de la cristalinidad. TR-SAXS mostró que el espesor cristalino y el periodo largo aumentan durante la fusión aunque en menor proporción que en la primera región, indicando que el engrosamiento cristalino es menor, por la posible existencia de estructuras primarias gruesas presentes al inicio de la fusión. El engrosamiento correspondería a las estructuras primarias y posiblemente también a las secundarias, y por ello se observa el aumento de la diferencia de densidad electrónica, aunque en menor proporción que a la primera región. El modelo se muestra en la figura 6.80, y correspondería a estructuras primarias y secundarias que engrosan ligeramente durante el proceso de fusión.

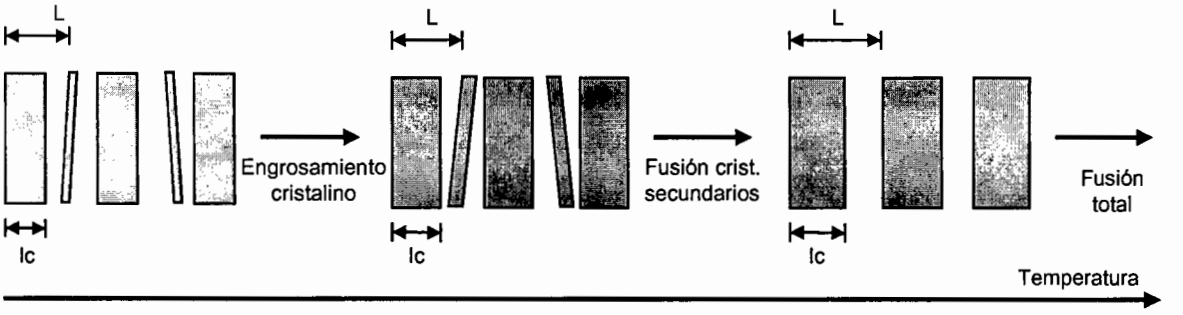


Fig 6.80 Modelo morfológico para fusión a Tc intermedias.

Altas Temperaturas de cristalización (región 3)

La calorimetría muestra únicamente una endoterma de fusión (endoterma II), misma que se mueve a mayores temperaturas conforme aumenta la Tc, mientras que por MDSC se obtuvieron los más bajos o nulos valores de recristalización. TR-WAXD no señaló cambios significativos durante el proceso, mientras que TR-SAXS mostró que el espesor cristalino y la diferencia de densidad electrónica permanecen constantes durante buena parte de la fusión, indicando que no hay un engrosamiento cristalino. Se deduce que el elevado espesor cristalino observado al inicio de la fusión fue producido previamente al calentamiento; es decir, durante la cristalización, y por ello no se observó un aumento del mismo durante el calentamiento. Sin embargo, al cristalizar a mayores Tc se presentará mayor engrosamiento cristalino, y posteriormente, al ser calentado el material este fundirá a mayores temperaturas, y este efecto será observado como un desplazamiento de la endoterma. El modelo se muestra en la figura 6.81.

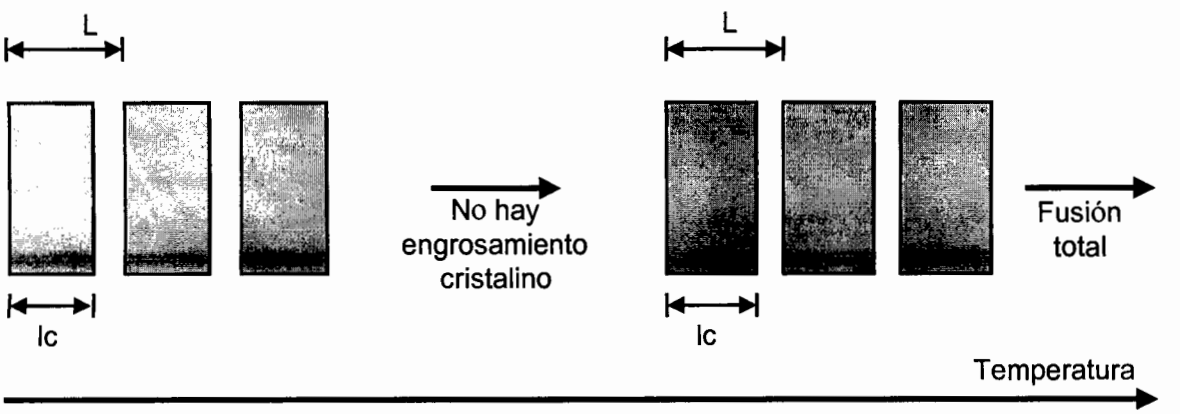


Fig 6.81 Modelo morfológico para fusión a altas Tc.

6.5 Propiedades mecánicas en muestras de PET cristalizadas isotérmicamente

En polímeros semicristalinos como PET, el contenido cristalino, tamaño de las esferulitas y el aumento de peso molecular, son algunos de los factores que afectan sus propiedades mecánicas (Torres y col, 2000). Se han realizado diversos estudios acerca de la relación entre la estructura cristalina y comportamiento mecánico en PET así como en otros polímeros. Uno de los modelos más populares para interpretar la deformación es el modelo de dos fases, donde se propone una fase cristalina de alta densidad y otra amorfa de baja densidad. El módulo de Young y ciertas respuestas mecánicas se relacionan directamente con la fracción cristalina del material (Rastogui y col., 2004; Cowie, 1991). Por ejemplo, se han realizado estudios detallados de propiedades mecánicas en polietilenos muy cristalinos y en copolímeros de etileno (Kennedy y col., 1994, 1995) donde se verificó este fenómeno.

En el caso específico del PET, son menores los estudios que examinan el efecto de la cristalinidad o de otras variables en las propiedades mecánicas. Uno de los primeros trabajos fueron realizados por Marshall y Thompson (1954) y Thompson (1959), quienes estudiaron PET amorfo examinando su deformación a diferentes temperaturas y velocidades, encontrando que el aumento de la velocidad de deformación produce mayores esfuerzos, lo cual fue atribuido a cristalización inducida por el esfuerzo, como se corroboró por rayos X. Ward (1967) examinó fibras de PET a temperatura ambiente variando condiciones de deformación, así como fracción cristalina del material, entrecruzamiento y preorientaciones. Propuso un modelo sencillo donde el estirado de las fibras conduce a que el conjunto de unidades anisotrópicas se alínien con el esfuerzo aplicado. Recientemente, Zaroulies y Boyce (1997) mostraron que a temperaturas inferiores a la Tg, en compresión uniaxial, y para un cierto rango de temperaturas y de velocidades, no se presentan la cristalización inducida por el esfuerzo. Finalmente, Rastogi y col (2004) analizaron PET cristalizado a diferentes Tc donde propusieron un modelo de tres fases.

En el presente trabajo, se analizaron las propiedades mecánicas bajo normas ASTM en muestras de PET APM2 sometidas a cristalización isotérmica a diferentes Tc (140°C a 230°C), lo anterior con el fin de hallar la relación morfología-propiedades mecánicas en

muestras cristalizadas. El análisis mecánico consistió en pruebas de tensión (ASTM D638), deformación (ASTM D790), impacto Izod (ASTM D256) y de dureza (ASTM D2240).

6.5.1 Análisis de elongación y flexión

El análisis de la elongación en muestras de PET cristalizadas isotérmicamente se muestra en la figura 6.82, que corresponden al módulo de Young y porcentaje de elongación (%ε) contra Tc, respectivamente.

Los resultados observados de la figura 6.82 pueden ser explicados partiendo del análisis de la cristalización isotérmica de homopolímeros de PET (sección 6.1.2). A bajas Tc (r_1) hay una menor presencia cristalina como se observó por WAXD (figura 6.10), lo que origina bajos valores del módulo de Young, así como los más altos porcentajes de elongación. A Tc intermedias (r_2) se presenta la más alta cristalinidad del estudio, por lo que el módulo de Young aumentará fuertemente, mientras que la elongación disminuirá. A las más altas Tc (r_3) el contenido cristalino decae nuevamente, sin embargo, la presencia de estructuras gruesas como se apreció por SAXS (figura 6.14) y SEM (figura 6.25) refuerzan el material de manera que el módulo de Young se ve ligeramente mejorado con respecto al observado para el caso de Tc intermedias, y ocurriendo lo inverso para el caso de la elongación, donde el %ε sigue disminuyendo ligeramente. Rastogi y col (2004) estudiaron PET a diferentes Tc, encontrando que al aumentar la cristalinidad así como el espesor cristalino el módulo de Young se incrementaba, corroborando los resultados observados.

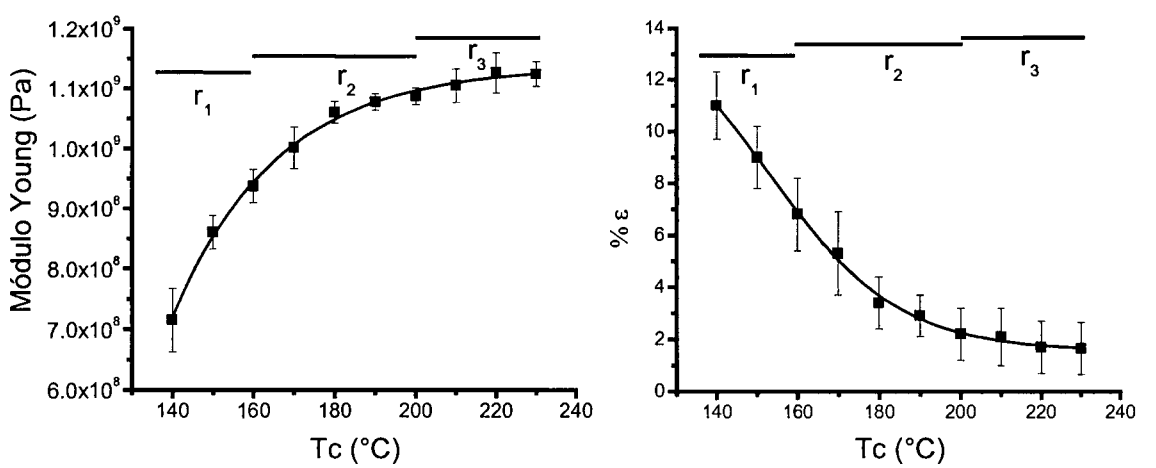


Fig 6.82 Módulo de Young y % elongación para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente, análisis modo elongación.

Con el fin de reforzar los resultados anteriores, se realizó un análisis en modo flexión, y las curvas correspondientes se muestran en la figura 6.83. Como era de esperarse, el módulo de Young aumenta mientras que la elongación disminuye, a medida que se pasa de la región 1 a la región 3, tal y como se observó en los ensayos de tensión.

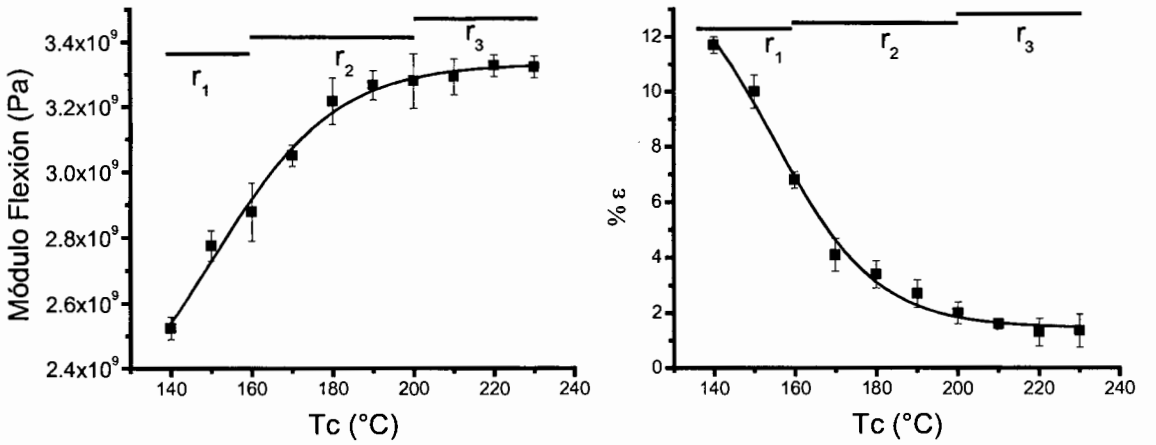


Fig 6.83 Módulo de Young para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente, análisis en modo flexión.

6.5.2 Análisis de dureza e impacto Izod

El análisis de la dureza Shore-D es mostrada en la figura 6.84, mientras que la figura 6.85 muestra el análisis al impacto Izod. Se observa que a bajas Tc la dureza es pequeña y aumenta hasta alcanzar un valor máximo, para después mantienerse constante. La resistencia al impacto disminuye paulatinamente, aunque a altas Tc parece mantenerse en valores similares.

Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera. Al haber un mayor contenido amorfo a bajas Tc (r_1) (WAXD, figura 6.10), el material absorbe mayor energía por impacto y presenta por lo tanto los valores más elevados en esta propiedad, sin embargo, será penetrado más fácilmente mostrando los valores más bajos de dureza. Al aumentar Tc (r_2), el contenido cristalino aumenta y el espacio amorfo disminuye, por lo que se presenta un comportamiento inverso al de bajas Tc. Para altas Tc (r_3), a pesar de haber un mayor

contenido amorfo, las estructuras cristalinas gruesas presentes (SAXS y SEM, figuras 6.14 y 6.25), no permiten una fácil penetración provocando un aumento en la dureza y una disminución a la resistencia al impacto. Abu-Isa y col. (1996) reportaron para PET una resistencia al impacto Izod de 16 J/m, valor que está en el rango de los valores obtenidos en el presente trabajo.

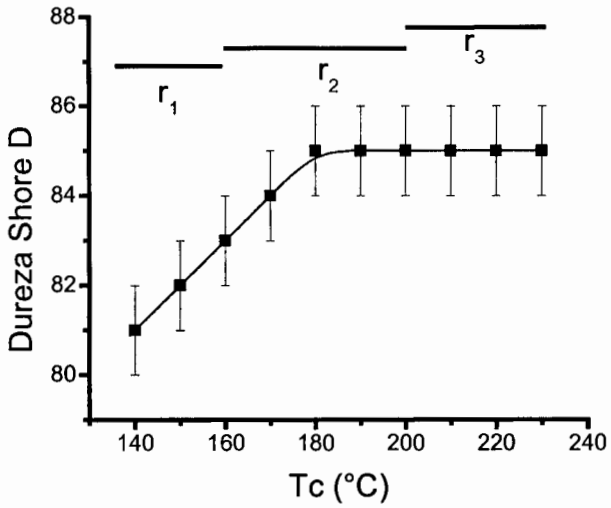


Fig 6.84 Dureza Shore D para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente.

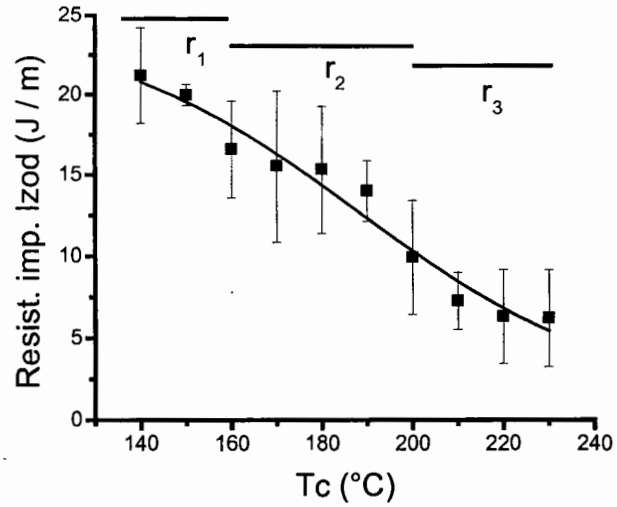


Fig 6.85 Resistencia al impacto Izod para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente.

6.5.3 Modelos morfológicos para la elongación de muestras cristalinas

A partir de los modelos morfológicos de cristalización isotérmica propuestos previamente (sección 6.4) se plantean modelos de dos fases (amorfo-cristalino) para explicar la elongación y algunas de las propiedades mecánicas en cada región cristalina. Los modelos sugeridos se basan en la orientación de las estructuras lamelares al plano de esfuerzo, lo cual está de acuerdo con algunos reportes de la literatura (Peterlin, 1971a, 1971b, 1972).

Bajas temperaturas de cristalización (r_1)

En la primera región se presentan bajos espesores cristalinos con amplias zonas amorfas, que al ser sometidas a un esfuerzo uniaxial ayudarán a obtener una mayor elongación. Esto originará una mejor orientación de los cristales así como del material amorfo, y por ello, el material tendrá un ligero comportamiento anisotrópico. Además, el material mostrará un bajo módulo de Young, mayor flexión, su dureza será baja y podrán absorber altas cantidades de energía por impacto.

Temperaturas de cristalización intermedias (r_2)

La alta presencia de cristalización secundaria originará un mayor contenido cristalino y producirá una menor elongación que la región anterior, por lo que la orientación de los cristales y material amorfo es menor. Por otro lado, con respecto a r_1 el módulo de Young aumentará, la flexión disminuirá, su dureza aumentará y absorberá medianas cantidades de energía al ser impactada.

Altas temperaturas de cristalización Tc (r_3)

Los cristales gruesos predominan en esta región, aunque también hay una cantidad relativamente importante de zonas amorfas, sin embargo, los cristales gruesos originarán una fractura más temprana del material al ser elongado. Así mismo, el módulo de Young alcanzará sus máximos valores, mientras que la flexión los más bajos, tendrá alta dureza y al ser impactada se fracturará más fácilmente la muestra. Debido a la baja elongación reportada, la orientación es casi nula y el material es altamente isotrópico al ser elongado.

7 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la cristalización y fusión de homopolímeros de PET, PCT y copolímeros de P(ET/CT) variando la temperatura de cristalización. Los resultados se interpretaron en términos de las hipótesis de recristalización y cristalización secundaria, encontrándose que la fusión isotérmica puede ser explicada al combinar ambos modelos.

El análisis de la cristalización isotérmica por POM, SEM, TEM, WAXD, SAXS TR-WAXD y TR-SAXS reveló la presencia de tres regiones en función de la temperatura de cristalización para los polímeros del presente trabajo.

La primera región (r_1) o bajas temperaturas de cristalización se observó por POM una lenta cristalización del material, probablemente por la baja energía presente en el sistema. El aumento del peso molecular mostró un intervalo más amplio de temperatura para esta región, debido a que una macromolécula de mayor tamaño tiene mayor dificultad para difundirse y cristalizar. La presencia de comonómero de exclusión molecular amplió también este primer intervalo en términos de la temperatura, debido a que al haber rechazos por exclusión molecular se provocan imperfecciones presentándose mayores dificultades para cristalizar. En el caso del comonómero de inclusión, sucedió el mismo efecto, debido a que aún existiendo inclusión molecular en los cristales, las macromoléculas necesitan acomodos más complejos para organizarse que en el caso del homopolímero de PCT, por lo que cristaliza más lentamente. La segunda región (r_2) correspondió a temperaturas de cristalización intermedias, donde la temperatura es lo suficientemente alta para provocar una rápida cristalización. Nuevamente, al aumentar el peso molecular o el contenido de comonómero se necesitaron mayores temperaturas para cristalizar rápidamente. La tercera región (r_3) asociada a altas temperaturas de cristalización mostró un decremento de la cristalización atribuida a la baja nucleación del sistema.

La existencia de las tres regiones fue corroborada por SEM y TEM: en la primera región se observaron cristales delgados y pequeños (1 aglomerado o un solo tipo de estructura), en la segunda predominaban cristales de diferentes tamaños (2 aglomerados o dos tipos de estructuras cristalinas) y en la tercera se observaron cristales grandes y gruesos (1 aglomerado o un solo tipo de estructura). De manera complementaria se realizó un análisis de toda la masa utilizando la

ecuación de Avrami corroborando la presencia de tres regiones. En la primera región hay poca o nula presencia de cristales secundarios, en la segunda región hay una elevada cantidad de ellos y en la tercera región su contenido disminuye.

Los difractogramas obtenidos por TR-WAXD en tiempo resuelto permitieron corroborar presencia de estructura triclínica como se había encontrado previamente por WAXD. Las gráficas de cristalinidad (%Xc) contra temperatura isotérmica (WAXD) mostraron tres regiones, donde se presentaba de manera general un aumento cristalino hasta presentar un máximo para después disminuir a las más altas temperaturas. Por otra parte, las gráficas de cristalinidad (%Xc) contra tiempo (TR-WAXD) mostraron gran semejanza a las de intensidad de luz transmitida por POM, hallándose que a bajas y medianas temperaturas los materiales muestran una velocidad de cristalización más rápida que a altas temperaturas.

Los parámetros morfológicos obtenidos por SAXS y TR-SAXS mostraron un aumento del periodo largo, espesor cristalino y espesor amorfo al incrementarse Tc. El PET MPM y el homopolímero de PCT mostraron los mayores espesores cristalinos, mientras el aumento de peso molecular o la presencia de comonómeros de exclusión e inclusión provocaron menores espesores cristalinos y mayores espesores amorfos. Se observó un aumento y luego una disminución de la invariante en todo el rango de Tc, corroborando lo obtenido por WAXD al estar este parámetro asociado al monto cristalino. La diferencia de densidad electrónica aumentó indicando una mayor perfección cristalina al incrementarse la Tc. En ambos casos, los homopolímeros de MPM y PCT obtuvieron los mayores valores. Por TR-SAXS se observó de manera general que el espesor cristalino aumenta lentamente durante la cristalización mientras el amorfo disminuye. También la perfección cristalina aumenta con respecto al tiempo obteniéndose los valores más altos a elevadas Tc aunque con un desarrollo más lento.

El análisis de la fusión partiendo de la cristalización isotérmica se analizó por medio de DSC, MDSC, TR-WAXD y TR-SAXS revelando también tres regiones en función de Tc.

En la primera región (R_1), se observa una endoterma de alta temperatura por DSC y alta cantidad de material reorganizado por MDSC. Se propone que a bajas temperaturas hay

suficiente tiempo para que el material recristalice y engrose durante la fusión produciéndose una única endoterma de alta temperatura. Estos cristales recristalizan a partir de una sola familia cristalina. En la segunda región (R_2), se observan dos endotermas: una de mediana y otra de alta temperatura por DSC y una menor cantidad de material recristalizado por MDSC. Aparentemente a temperaturas intermedias existe una menor cantidad de material que recristaliza durante la fusión, además de cristales secundarios que se formaron durante la cristalización isotérmica. Entonces la segunda endoterma estaría asociada a cristales primarios y secundarios, mientras que la tercera endoterma correspondería a material o estructuras recristalizados principalmente en la fusión. Debido a lo anterior, al aumentar la Tc existe una menor recristalización, disminuyendo entonces la endoterma asociada a ésta como se observó por DSC y MDSC. En la tercera región (R_3), se observa una sola endoterma de mediana temperatura por DSC, y una muy pequeña o nula cantidad de material recristalizado por MDSC. En R_3 se propone que los cristales engrosaron fuertemente durante la cristalización y no durante la fusión. Este comportamiento es más visible al aumentar Tc. Esto origina que a mayores Tc, los cristales deban fundir a más altas temperaturas, observándose entonces un desplazamiento de la endoterma. De manera general, el aumento del peso molecular y el incremento del comonómero de exclusión provocó en R_2 un mayor aumento de cristales secundarios, permitiendo una evolución más rápida de la segunda endoterma. Para el caso del copolímero de inclusión al no observarse la segunda endoterma se deduce que hay una baja cantidad de cristales secundarios durante todo el intervalo de temperaturas.

Los difractogramas de TR-WAXD permitieron corroborar una fusión por etapas en la segunda región, indicando la fusión de dos tipos de estructuras cristalinas. En la primera y tercera región la fusión fue en una sola etapa, es decir, únicamente fundió solo tipo de estructura cristalina.

Por TR-SAXS se detectó en R_1 un aumento del espesor cristalino, mientras que en R_3 este efecto fue menos significativo, debido a que los cristales son muy gruesos y más perfectos. El incremento del peso molecular originó una menor recristalización como era de esperarse debido a que se observaron valores más pequeños del espesor cristalino. Al aumentar el contenido de

comonómero tanto de inclusión como de exclusión se observó un menor aumento cristalino, del cual se dedujo una menor recristalización que corrobora lo obtenido por MDSC.

Se propusieron modelos morfológicos de cristalización y fusión. Para la cristalización se propusieron tres modelos. A bajas Tc no se presenta engrosamiento cristalino, en Tc intermedias hay engrosamiento cristalino así como la aparición de cristales secundarios, mientras que a elevadas Tc hay un fuerte engrosamiento cristalino. Para la fusión se propusieron también tres modelos. Los materiales cristalizados a bajas Tc presentan un fuerte engrosamiento cristalino durante la fusión. Los cristalizados a partir de Tc intermedias presentaron durante la fusión *un* engrosamiento cristalino ligero, para después fundir de manera secuencial cristales primarios delgados y secundarios y después los cristales perfeccionados. Finalmente, los cristalizados a altas Tc no mostraron durante la fusión engrosamiento cristalino debido a que desde el inicio de la fusión los cristales eran muy gruesos.

El análisis de propiedades mecánicas del PET cristalizado isotérmicamente mostró que el módulo de Young y la dureza aumentaban paralelamente a la Tc, mientras que el porcentaje de elongación y resistencia al impacto Izod disminuían. Lo anterior fue explicado a partir de resultados del análisis de la cristalización isotérmica. A bajas Tc hay un mayor contenido amorfo, por lo que se observan los más bajos valores del módulo de Young y de dureza, aunque el porcentaje de elongación y resistencia al impacto Izod presentan los valores más altos. A Tc intermedias, se presenta el máximo contenido cristalino, que se refleja con un comportamiento inverso en las propiedades mecánicas. A altas Tc, a pesar de haber amplias zonas amorfas, las estructuras cristalinas gruesas permiten tener propiedades mecánicas similares a las de Tc intermedias.

A partir del análisis de la cristalización se propusieron *tres modelos para explicar lo que ocurre durante la elongación en muestras cristalizadas isotérmicamente.* A bajas Tc, los cristales delgados y las cadenas amorfas son más fácilmente deformadas en la dirección axial del esfuerzo. En Tc intermedias los cristales primarios y secundarios se elongan ligeramente, mientras que a elevadas Tc, la presencia de cristales muy gruesos produce elongaciones aún menores y ocurren fracturas más tempranas.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abu-Isa I.A., Jaynes C.B., O'Gara J.F.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 59, pp. 1957 **(1996)**
- Al-Raheil I. A. M.; *Polymer International*; 35(2), pp. 189 **(1994)**
- Almendárez-Camarillo A.; "Mecanismos de inclusión utilizando un copolímero al azar de P(ET/CT)", Tesis de Maestría; U.A.S.L.P., México, **2002.**
- Avrami M.; *J. Chem. Phys.*; 7, pp. 1103 **(1939)**
- Avrami M.; *J. Chem. Phys.*; 8, pp. 212 **(1940)**
- Avrami M.; *J. Chem. Phys.*; 9, pp. 177 **(1941)**
- Avila-Orta C. A.; "Estudio de fases de PET y Nylon 6 durante la cristalización isotérmica a bajos tiempos y la fusión", Tesis de Maestría, U.A.S.L.P., México, **1997.**
- Avila-Orta C. A.: "Cristalización no-isotérmica y comportamiento en la fusión de copolímeros al azar de P(ET/CT)", Tesis de Doctorado, C.I.Q.A., México, **2001.**
- Avila-Orta C.A., Medellín-Rodriguez F.J., Wang Z.G., Navarro-Rodriguez D., Hsiao B.S., Yeh Fengji; *Polymer*; 44, pp. 1527 **(2003)**
- Balta-Calleja F.J. and Vonk C.G.; "X-rays scattering of synthetic polymers"; Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, **1989**
- Basset D. C., Olley P. H. And Al-Raheil I. A. M.; *Polymer*; 29, pp. 1745 **(1988)**
- Basset D. C., "Principles of Polymer Morphology"; Cambridge University Press, Great Britain **(1981)**.
- Bell J. R. And Murayama T.; *J. Polym. Sci. A-2*; 7, pp. 1059 **(1969)**
- Blundell D. J.; *Acta Cryst.*; A26 pp. 472 **(1970)**
- Blundell D. J.; *Acta Cryst.*; A26 pp. 476 **(1970)**
- Bornschlegl E. and Bonart R.; *Colloid Polym. Sci.*; 258, pp. 319 **(1980)**
- Boye C.A.; *J. Polym. Sci.*; 55, pp. 263 **(1961)**
- Boye C.A.; *J. Polym. Sci.*; 55, pp. 275 **(1961)**
- Bragg W. L.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*; 17, pp. 43 **(1913)**

- Cebe P. And Hong S. D.; *Polymer*; 27, pp. 1183 **(1986)**
- Cowie J.M.G., Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd ed. London, Chapman, **1991**
- Chalkely H.W., Cornfiel J., Park H.; *Science*; 110, pp. 295 **(1949)**
- Debye P., Anderson H. R. Jr. and Brumberger H.; *J. Appl. Phys.*; 28, pp. 679 **(1957)**
- Deybe P. and Bueche M.; *J. Appl. Phys.*; 20, pp. 518 **(1949)**
- Fakirov, S.E., Fischer W y Schmidt G. H.; *Makromol. Chem.*, 176, pp.2459 **(1975)**
- Fontaine F., Ledent J., Groeninckx G. and Reynaers H.; *Polymer*; 23, pp. 185 **(1982)**
- Groeninckx G., Reynaers H., Berghmans H. And Smets G.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*; 18, pp. 1311 **(1980)**
- Guinier A. and Fournet G.; "Small Scattering of X-Rays", Wiley, USA, **1955.**
- Hsiao B. S., Gardner K. H. And Wu D. Q.; *Polymer*; 34(19) a) pp. 3986, b) pp. 3996 **(1993)**
- Hsiao, B.S.; Wang Z.G., Yeh F.J., Gao Y., Shet K.C.; *Polymer*, 40, pp. 3515 **(1999)**
- Jackson J.L. and Logman K.P.; *J. Polym. Sci.*; B2, 1085 **(1969)**
- Jabarin S. A.; *Polym. Eng. And Sci.*; 29(18) pp. 1259 **(1989)**
- Jie B., Sheng-Rong Y, Lin-Xian F.; Polymer, *J. of Polym. Sci., Part B*, 41, pp. 2135 **(2003)**
- Jonas A.M., Russell T.P., Yoon D. Y.; *Colloid Polym. Sci.*; 272 (11), pp. 1344 **(1994)**
- Kämpf G.; *"Characterization of Plastics by Physical Methods: Experimental Techniques and Practical Application"*; Ed. Hanser Publishers, **1986.**
- Keith H. D. and Padden F.J.; *J. Polym. Sci.*; 41, 525 **(1959)**
- Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L.; *Macromolecules*; 27, pp. 5297 **(1994)**
- Kennedy M.A., Peacock A.J., Failla M.D., Lucas J.C., Mandelkern L.; *Macromolecues*; 28, 1407 **(1995)**

- Kibler C. J., Bell A. and Smith J. G.; *US Pat. 2901499* **(1959)**
- Kim S. P. And Kim. S. C.; *Polym. Eng. And Sci.*; 31(2), pp. 110 **(1991)**
- Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S.; *J. Appl. Cryst.*; 13, pp. 34 **(1980)**
- Lattimer M. P., Hobbs J. K., Hill M. J. and Barham P. J.; *Polymer*; 33(18), pp. 3971 **(1992)**
- Lee B., Shin T.J., Le S.W., Ion J., Kim J., Youn H.S. and Ree M.; *Polymer*; 44, pp. 2509 **(2003)**
- López-Gonzáles R.;"Cristalización y fusióndinámica de copolímeros de inclusión de poli(etilen tereftalato co-1,4 ciclohexilen dimetilen tereftalato) P(ET/CT)"; Tesis de Licenciatura, U.A.S.L.P., México, **2000**.
- López-Guillén R.; "Cristalización y Fenómenos de Fusión del Tereftalato de Polietileno (PET)", Tesis de Maestría, U.A.S.L.P., México, **1997.**
- Malacara D.; "Óptica básica", 1ª edición, Editorial Fondo de Cultura Económica, SEP, **1989**
- Marshall I., Thompson A.B.; Proc R. Soc. Lond., 221, pp. 541 **(1954)**
- Medellín-Rodríguez F. J., Phillips P. J., Lin J. S.; *Macromolecules*, 28, pp 7744 **(1995)**
- Medellín-Rodríguez F. J. Y Ávila-Orta C.A.; *Av. Ing. Química*, 6(2), pp. 152 **(1996a)**
- Medellín-Rodríguez F. J. Y Ávila-Orta C.A.; *Av. Ing. Química*, 6(2), pp. 156 **(1996b)**
- Medellín-Rodríguez F. J., Phillips P. J., Lin J. S.; *Macromolecules*, 29, pp 703 **(1996)**
- Medellín-Rodríguez F. J., Phillips P. J., Lin J. S., Campos R.; *J. Polym. Sci. Phys. Ed*; 35, pp 1757 **(1997)**
- Medellín-Rodríguez F. J., Phillips P. J., Lin J. S. and Avila-Orta C. A.; *J. Polym. Sci. Part B*, Polymer Physics, 36, pp763 **(1998).**
- Merz E.H., Nielsen L.E. y Buchdahl R.; *Ind. Eng. Chem.*; 43, 1396 **(1951)**
- Morgan L.B., Hartley F.D. and Lord F.W.; Trans. Roy. Soc. Lond.; A247, 24 **(1954)**
- Nielsen E. L. and Landel R.F.; *Mechanical Propierties of Polymers and Composites; 2 ed.*; Marcel Dekker Inc., **1994.**

- Okazaki I, Wunderlich B.; *J. Polym. Sci., Phys*; 34 **(1996)**
- Ozawa T.; *Polymer*; 12, pp. 150 **(1970)**
- Porod G.; *Kolloid Z.Z. Polym.*; 124, pp. 83 **(1951)**
- Porod G.; *Kolloid Z.Z. Polym.*; 125, pp. 51 **(1952)**
- Peterlin A.; *Intern. J. Fracture Mech*; 7, 496 **(1971a)**
- Peterlin A.; *J. Mater Sci.*; 6, 490 **(1971b)**
- Peterlin A.; *Textile Res. J.*; 42, 20 **(1972)**
- Rastogi R., Vellinga W.P., Rastogi S., Schick C. Meijer H.E.H.; *J. Polym. Sci., Part B;* 42, pp 2092 **(2004)**
- Rathje J. and Ruland W.; *Colloid Polym. Sci.*; 254, pp. 358 **(1976)**
- Ravindranath K. And Jog J. P.; *J. App. Polym. Sci.*; 49, pp. 1395 **(1993)**
- Reading M.; *Trend Polym. Sci.1*; pp. 234 (1993)
- Roberts R. C.; *Polymer London*; ; 10, pp. 113 **(1969 a)**, pp. 117 **(1969 b)**
- Roberts R. C.; *Polymer London*; 8, pp. 381 **(1970)**
- Rulland W.; *J. Appl. Cryst.*; 4 pp. 70 **(1971)**
- Ruland W.; *Colloid Polym. Sci.*; 255, pp. 417 **(1977)**
- Rybnikar F.; *Coll. Czech. Chem. Comm.*; 25, 1529 **(1960)**
- Santa-Cruz C., Stribeck N., Zachmann H.G y Baltá-Calleja; *Macromolecules*; 24, pp. 5980 **(1991)**
- Sauer B.B., Kampert W.G., Blanchard E.N., Threefoot S.A., Hsiao B.S; *Polymer*; 41, pp.1099 **(2000)**
- Schultz J.; "Polymer Materials Science"; Prentice-Hall, U.S.A., **1974.**
- Siemann U. and Ruland W.; *Colloid Polym. Sci.*; 260, pp. 999 **(1982)**
- Stribeck N. and Ruland W.; J. Appl. Cryst.; 11, pp. 535 **(1978)**

- Strobl G.R., Schneider M.J. and Voigt-Martin I.G.; *J. Polym. Sci, Part B*; 18, pp. 1361 **(1980)**

- Tant S., Su A. L. W. and Zhou E.; *J. Polym.Sci. Part. B.*; 38, pp. 53 **(2000)**

- Thompson A.B.; *J. Polym. Sci.*; 34, pp. 741 **(1959)**

- Torres N., Robin J.J. and Boutevin B.; *European Pol. J.*; 36, pp. 2075 **(2000)**

- Tsavaskin D. Ya.; *Vyskomol. Soyed.*; 6, pp. 2078 **(1964)**

- Tsavaskin D. Ya.; *Vyskomol. Soyed.*; 6, pp. 2083 **(1964)**

- Tseng H.T. and Phillips P.J.; Macromolecules; 18, pp. 1565 **(1985)**

- Van Antwerpen F. and Van Krevelen D.W.; J. Polym. Sci. Phys. Ed.; 10, pp. 2423 **(1972)**

- Verhoyen O., Dupret F. And Legras P.; *Polym. Eng. Sci.*; 38(9), pp. 1594 **(1998)**

- Verma R., Marad H. And Hsiao B.; *Macromolecules*; 29, pp. 7767 **(1996)**

- Vonk C.G.; *J. Appl. Cryst.*; 6, 81 **(1973)**

- Vonk C.G. and Kortleve; *Kolloid Z.Z. Polym.*; 220, pp. 19 **(1967)**

- Vonk C.G.; *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*; 15, pp 215 **(1988)**

- Waldo-Mendoza M.A., "Análisis de la Cristalización Secundaria en copolímeros de P(ET/CT) de Alto y Bajo Peso Molecular", Tesis de Maestría. U.A.S.L.P., México, **1998.**

- Ward I; *The Macromole. Sci. Phys.*; B1-4, pp. 667 **(1967)**

- Wang Z. G., Hsiao B. S., Sauer B. B. And Kampert W. G.; *Polymer*; 40, pp. 4615 **(1999)**

- Wang Z. G., Hsiao B. S., Fu B. X., Liu L., Yeh F., Sauer B. B., Chang H. And Schultz J. M.; *Polymer*; 41, pp. 1791 **(2000)**

- Wiegand W. and Ruland W.; Colloid Polym. Sci.; 66, pp. 355 **(1979)**

- Wunderlich B., *"Macromolecular Physics, Vol. 3, Crystal Melting"*, Academic Press, New York, N.Y., **1980.**

- Xia Z., Sue H.J., Wang Z., Avila-Orta C.A. and Hsiao B.; *J. Macromol. Sci. Phys*; B40, pp. 625 **(2001)**
- Yamamoto T.; *The Journal of Chemical Physics;* 115, pp. 8675 **(2001)**
- Yoshie N., Inoue Y., Yoo H. Y. and Okui N.; *Polymer*, 35(9) pp 1931 **(1994)**
- Yoo H. Y., Umemoto S., Kikutani T. and Okui N.; *Polymer*, 35(1), pp 117 **(1994)**
- Young R. J.; "Introduction to Polymers", Chapman and Hall, **1987.**
- Zaroulies J.S., Boyce M.C.; *Polymer*; 38, pp. 1303 **(1997)**
- Zaukelies P.A.; *J. Appl. Phys.*; 33, 2797 **(1962)**
- Zhou C. and Clough B.*; Polym. Eng. And Sci.*; 28(2), pp. 65 **(1988)**

9 TRABAJO FUTURO

En base a los resultados obtenidos hasta el momento, en seguida se mencionan algunas de las actividades necesarias para complementar el siguiente estudio.

1. Realizar el análisis de la cristalización isotérmica desde un punto de vista molecular en los homopolímeros y copolímeros de PET, PCT y P(ET/CT).

2. En muestras cristalizadas isotérmicamente completar el estudio de microscopía utilizando AFM.

3. Utilizar nanocompuestos y observar el comportamiento fenomenológico y molecular al cristalizarlo isotérmicamente en los homopolímeros y copolímeros de PET, PCT y P(ET/CT).

10 LISTA DE TABLAS, FIGURAS, SÍMBOLOS Y GLOSARIO

Lista de TABLAS

Tabla 2.1 Tabla de los coeficientes de Avrami y su interpretación morfológica (Schultz, 1974) 3

Tabla 5.1 Propiedades de homopolímeros de PET 21

Tabla 5.2 Propiedades de copolímeros de P(ET/CT) y homopolímero de PCT 22

Tabla 6.1 Intervalos de temperaturas de cristalización para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los homopolímeros de PET. Los datos se obtuvieron a partir de curvas de DSC 44

Tabla 6.2 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los homopolímeros de PET a cada temperatura de cristalización 49

Tabla 6.3 Intervalos de temperatura para cada región de comportamiento en los homopolímeros de PET 61

Tabla 6.4 Estructuras o aglomerados cristalinos para cada región en los homopolímeros de PET 62

Tabla 6.5 Intervalos de temperatura para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los copolímeros de P(ET/CT) de exclusión. Los datos se obtuvieron a partir de curvas DSC... 71

Tabla 6.6 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los copolímeros de P(ET/CT) obtenidos para cada temperatura de cristalización.. 74

Tabla 6.7 Intervalos de temperatura para cada región en los copolímeros de P(ET/CT).. 81

Tabla 6.8 Efectos y morfología para cada región en los copolímeros de P(ET/CT)..... 83

Tabla 6.9 Intervalos de temperaturas de cristalización para cada región (R_1, R_2 y R_3) en los copolímeros de PCT. Los datos se obtuvieron a partir de curvas de DSC.. 89

Tabla 6.10 Cristalización secundaria obtenida utilizando el análisis de Avrami para los copolímeros de inclusión obtenidos para cada temperatura de cristalización... 93

Tabla 6.11 Intervalos de temperatura para cada región en el homopolímero de PCT y copolímero de P(ET/CT) 81%CT 93

Tabla 6.12 Intervalos de temperatura para cada región en los copolímeros de P(ET/CT).. 100

Tabla 6.13 Estructuras cristalinas para cada región en el PCT y P(ET/CT) 81%CT..... 101

Lista de FIGURAS

Fig 2.1 Diagrama esquemático donde se muestran los diferentes modelos de fusión en polímeros semicristalinos..... 4

Fig 2.2 Diagramas esquemáticos de los diferentes modelos de cristalización secundaria..... 6

Fig 2.3 Curvas de esfuerzo-deformación para materiales poliméricos (Young, 1987)... 7

Fig 2.4 Estructura química del PET donde se muestran las unidades estructurales etileno y tereftalato..... 9

Fig 2.5 Estructura química del P(ET/CT) mostrándose las unidades estructurales ET y CT..... 14

Fig 2.6 Diagrama esquemático donde se muestran los dos regímenes de cristalización en copolímeros binarios al azar, observándose a) Inclusión molecular b) Exclusión molecular (Sanchez y Eby, 1975)..... 15

Fig 2.7 Estructura química del PCT donde se muestran las unidades estructurales ciclohexilendimetilen y tereftalato..... 17

Fig 5.1 Diagrama esquemático de un sistema de microscopía óptica de luz polarizada (POM) (Malacara 1989)..... 23

Fig 5.2 Diagrama esquemático del efecto SEM en donde se muestran los diferentes tipos de señales generadas y su posterior interpretación (Kämpf, 1986)..... 25

Fig 5.3 Analogía entre un microscopio de luz (POM) y un microscopio de transmisión de electrones (TEM) (Kämpf, 1986)..... 27

Fig 5.4 Diagrama esquemático de un DSC (Kämpf, 1986)..... 29

Fig 5.5 Diagrama esquemático de un sistema de dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS) (Kämpf, 1986)..... 33

Fig 5.6 Difractométro de rayos X (WAXD), diagrama espacial de los elementos y diagrama de bloques con el equipo electrónico asociado (Kämpf, 1986)..... 35

Fig 5.7 Diagrama esquemático de los análisis de tensión y flexión (ASTM D638, ASTM 790 respectivamente)..... 38

Fig 6.1 Endotermas de fusión para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°..... 42

Fig 6.2 Endotermas de fusión para el PET MPM y APM1. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°..... 43

Fig 6.3 Endotermas de fusión para el PET APM2. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°..... 44

Fig 6.4 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc..... 45

Fig 6.5 Endotermas de fusión (DSC) y flujo de calor total (MDSC) para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°..... 46

Fig 6.6 Flujo de calor total y calor no reversible (MDSC) para el PET BPM. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°..... 47

Fig 6.7 Calor no reversible para homopolímeros de PET obtenido por MDSC..... 47

Fig 6.8 Curvas de Avrami obtenidas de intensidad de luz transmitida por POM para el PET MPM cristalizado isotérmicamente por 30 minutos a cada temperatura..... 48

Fig 6.9 Patrones de difracción de PET como función de Tc cristalizadas isotérmicamente durante 30 minutos..... 50

Fig 6.10 Evolución de la cristalinidad contra Tc para los homopolímeros de PET..... 51

Fig 6.11 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-WAXD en modo de radiación acelerada para PET APM2 durante 30 minutos..... 52

Fig 6.12 Cristalinidad en función del tiempo de cristalización para el PET MPM y APM2..... 53

Fig 6.13 Patrones de dispersión SAXS de PET de MPM y PET APM2. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura..... 54

Fig 6.14 Espesores cristalinos, amorfos y período largo contra Tc para los homopolímeros de PET de MPM y APM2 obtenidos por la función $\gamma_1(r)$..... 55

Fig 6.15 Grado de cristalinidad obtenido por SAXS para PET de MPM y APM2..... 55

Fig 6.16 Espesores cristalinos, amorfos y período largo contra Tc para el homopolímeros de PET de APM2 obtenidos por la función $g_1(r)$ y Lorentz..... 56

Fig 6.17 (a) Diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$) y (b) invariante (Q) para PET MPM y APM2, muestras cristalizadas isotérmicamente a diferentes Tc por 30 minutos..... 57

Fig 6.18 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para PET AMP2..... 57

Fig 6.19 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma 1(r)$ de TR-SAXS para PET de MPM y APM2..... 58

Fig 6.20 Diferencia de densidad electrónica para PET MPM y APM2 por TR-SAXS..... 59

Fig 6.21 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET BPM y APM1. Se cristalizó durante 30 minutos a cada temperatura..... 60

Fig 6.22 Micrografías (200X) por POM de los homopolímeros de PET cristalizados isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 5 minutos..... 61

Fig 6.23 Diagrama esquemático de la morfología para las tres regiones..... 63

Fig 6.24 Micrografías por TEM del PET MPM cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos..... 63

Fig 6.25 Micrografías por SEM del PET APM2 cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos..... 64

Fig 6.26 Fusión del PET MPM cristalizado isotérmicamente a 160, 200 y 220°C. El estudio se hizo por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón)..... 65

Fig 6.27 %Xc en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros de TR-WAXD para PET MPM y APM2 cristalizados isotérmicamente..... 65

Fig 6.28 Fusión del PET MPM cristalizado isotérmicamente. El estudio se hizo por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón)..... 67

Fig 6.29 Parámetros morfológicos obtenidos por $\gamma_1(r)$ para homopolímeros de PET..... 67

Fig 6.30 Diferencia de densidad electrónica para homopolímeros de PET durante la fusión de muestras cristalizadas isotérmicamente. 68

Fig 6.31 Endotermas de fusión para copolímeros exclusión. La cristalización isotérmica fue de 30 min. La velocidad de calentamiento fue 10°C/min desde Tc a Tm°.... 70

Fig 6.32 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los copolímeros de exclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc..... 71

Fig 6.33 (A) Endotermas de fusión y flujo de calor total, (B) flujo de calor total y calor no reversible para el copolímero exclusión cristalizado isotérmicamente por 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°.... 72

Fig 6.34 Calor no reversible para copolímeros de exclusión. Valores determinados a partir de MDSC..... 73

Fig 6.35 Difractogramas de WAXD y TR-WAXD de pastillas de P(ET/CT) de 0.0%CT y 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura..... 75

Fig 6.36 Porciento de cristalinidad contra Tc para los copolímeros de P(ET/CT)..... 76

Fig 6.37 Cristalinidad en función del tiempo obtenida de la cristalización isotérmica al decovolucionar espectros de TR-WAXD para los copolímeros de P(ET/CT)..... 76

Fig 6.38 SAXS de PET de 0.0%CT y 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada Tc... 77

Fig 6.39 Espesores cristalinos, amorfos, período largo y porciento de cristalinidad contra temperatura para los copolímeros de PET de 0.0%CT y 3.5 %CT..... 78

Fig. 6.40 (a) Diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$), (b) invariante (Q) para copolímeros de P(ET/CT) de exclusión..... 79

Fig 6.41 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para el PET 3.5%CT..... 80

Fig 6.42 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma_1(r)$ para los copolímeros..... 80

Fig 6.43 Diferencia de densidad electrónica por TR-SAXS para copolímeros de P(ET/CT)..... 81

Fig 6.44 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET 3.5%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura..... 82

Fig 6.45 Micrografías del PET 3.5%CT cristalizado isotérmicamente durante 5 minutos..... 83

Fig 6.46 Micrografías por SEM del PET 3.5%CT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos..... 83

Fig. 6.47 Micrografías por SEM del PET 3.5% CT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos..... 84

Fig 6.48 %Xc en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros TR-WAXD en copolímeros de exclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc 85

Fig 6.49 Parámetros morfológicos obtenidos de la simulación $\gamma_1(r)$ para copolímeros..... 86

Fig 6.50 Diferencia de densidad electrónica para los copolímeros durante la fusión..... 87

Fig 6.51 Endotermas de fusión para PCT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde Tc a Tm°..... 88

Fig 6.52 Endotermas de fusión para PET 81%CT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde Tc a Tm°..... 89

Fig 6.53 Temperaturas de fusión (Tm) de las endotermas I, II y III para los copolímeros de inclusión cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc..... 90

Fig 6.54 (A) Endotermas de fusión y flujo de calor total, (B) flujo de calor total y calor no reversible para el PCT. La cristalización isotérmica fue de 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde Tc hasta Tm°..... 91

Fig. 6.55 Calor no reversible para copolímeros de inclusión. Valores determinados a partir de MDSC..... 92

Fig 6.56 Curvas de Avrami obtenidas de intensidad de luz transmitida por POM para el PCT cristalizado isotérmicamente por 30 minutos a cada temperatura..... 92

Fig 6.57 Difractogramas de WAXD de pastillas de PCT y P(ET/CT) 81%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura..... 94

Fig 6.58 Cristalización isotérmica en función del tiempo analizada por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón) para PCT y 81%CT..... 94

Fig 6.59 Porciento de cristalinidad contra temperatura para PCT y 81%CT..... 95

Fig 6.60 Cristalinidad en función del tiempo obtenida de la cristalización isotérmica al decovolucionar espectros de TR-WAXD para el PCT y 81%CT..... 95

Fig 6.61 Dispersión por SAXS y TR-SAXS de pastillas de PCT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura..... 96

Fig 6.62 Espesores cristalinos, amorfos y periodo largo contra Tc para PCT y 81%CT... 96

Fig 6.63 Porciento de cristalinidad obtenido por SAXS para copolímeros de inclusión.... 97

Fig 6.64 (a) Diferencia de densidad electrónica ($\Delta\rho$) e (b) invariante (Q)..... 97

Fig 6.65 Parámetros morfológicos de simulación $\gamma(r)$ para los copolímeros de inclusión. 98

Fig 6.66 Diferencia de densidad electrónica para copolímeros de inclusión por TR-SAXS 99
Fig 6.67 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PCT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura 99
Fig 6.68 Intensidad de luz transmitida relativa contra tiempo obtenida de POM para el PET 81%CT. Se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura 100
Fig 6.69 Micrografías del PCT cristalizado isotérmicamente por 5 minutos 101
Fig 6.70 Micrografías por SEM del PCT cristalizado isotérmicamente a diferentes temperaturas durante 30 minutos 102
Fig. 6.71 Fusión de PCT y 81%CT cristalizados isotérmicamente a diferentes Tc. El estudio se hizo por TR-WAXD en modo de radiación acelerada (sincrotrón)..... 103
Fig 6.72 Cristalinidad en función de la temperatura obtenida de la fusión al decovolucionar espectros de TR-WAXD para copolímeros de inclusión..... 103
Fig 6.73 Fusión del copolímero 81%CT cristalizado isotérmicamente a diferentes Tc. El estudio se hizo por TR-SAXS en modo de radiación acelerada (sincrotrón)..... 104
Fig 6.74 Parámetros morfológicos para copolímeros de inclusión 104
Fig 6.75 Diferencia de densidad electrónica para copolímeros de inclusión 105
Fig 6.76 Modelo morfológico para cristalización a bajas Tc 106
Fig 6.77 Modelo morfológico para cristalización a Tc intermedias 107
Fig 6.78 Modelo morfológico para cristalización a altas Tc 108
Fig 6.79 Modelo morfológico para fusión a bajas Tc 109
Fig 6.80 Modelo morfológico para fusión a Tc intermedias 109
Fig 6.81 Modelo morfológico para fusión a altas Tc 110
Fig 6.82 Módulo de Young y % elongación para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente, análisis modo elongación 112
Fig 6.83 Módulo de Young para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente, análisis en modo flexión 113
Fig 6.84 Dureza Shore D para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente..... 114
Fig 6.85 Resistencia al impacto Izod para muestras de PET APM2 cristalizadas isotérmicamente 114

GLOSARIO y lista de símbolos

$\% \varepsilon$	Porciento de elongación.
%Xc	Porciento de cristalinida.d
$\gamma_1(r)$	Función de correlación.
θ	Fracción cristalina.
ϕ	Fracción amorfa.
ϕ_1	Fracción de volumen de la fase ρ_1.
ϕ_2	Fracción de volumen de la fase ρ_2.
ε	Longitud de la inhomogeneidad dispersante.
σ	Desviación estándar de la función suavizante Gaussiana.
$\Delta\rho$	Diferencia de densidad electrónica, entre dos fases, en nuestro caso, la amorfa y la cristalina.
$\Delta\rho_E$	Diferencia de densidad electrónica y la promedio.
$\rho(r)$	Densidad electrónica local.
ρ_m	Densidad electrónica promedio.
η_1	Fluctuación de densidad electrónica en un punto 1.
η_2	Fluctuación de densidad electrónica en un punto 2.
ΔH_f	Calor de fusión de una muestra totalmente cristalina.
$\Im$	Transformada de Fourier tridimensional.
$g_1(r)$	Función de distribución interfacial.
b_1	Constante de I_B (q).
b_2	Constante de I_B (q).
h(r)	Función suavizante en el espacio real.
l_1	Espesor de una fase amorfa o cristalina obtenida por la función $\gamma_1(r)$.
l_2	Espesor de una fase amorfa o cristalina obtenida por la función $\gamma_1(r)$.
lc	Espesor cristalino.
l_P	Longitud de la inhomogeneidad.
min.	Minutos.
q	Vector de dispersión.

$q \rightarrow 0$	Región de Deybe.
$q \rightarrow \infty$	Región de Porod.
n	Indice de Avrami.
r	Distancia de un punto 1 a 2 en la función de correlación.
r_1	Región 1 de cristalización o bajas temperaturas de cristalización.
r_2	Región 2 de cristalización o temperaturas intermedias de cristalización.
r_3	Región 3 de cristalización o altas temperaturas de cristalización.
t	Tiempo de cristalización.
u.e.	Unidades electrónicas.
u.a.	Unidades arbitrarias.
A	Constante de Deybe.
Cristales secundarios	Cristales de posible naturaleza metaestable, se propone que son de menor grosor que los de tipo primario.
Comonómero de exclusión e inclusión	Copolímero formado por dos unidades cristalizables. Hay dos zonas dependiendo de la concentración del comonómero. En la primera zona denominada de exclusión, ocurre que los cristales de un comonómero son rechazados, mientras que en el otro extremo de concentraciones, ocurre la inclusión, donde ambos comonómeros coocristalizan.
CHDM	Ciclohexilen dimetanol.
CT	Ciclohexilen tereftalato.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTA	Análisis térmico diferencial.
E	Espesor interfacial finito.
Estructura cristalina gruesa o delgada	Corresponde a estructuras cristalinas observadas por medio de SEM, se dicen gruesas o delgadas por efecto de su grosor.
ET	Etilen tereftalato.
$H^2(q)$	Transformada de Fourier de $h^{*2}(r)$ en espacio rercíproco.
Izod	Análisis de impacto Izod.
I(q)	Intensidad de dispersión.
$I_B(q)$	Intensidad de transfondo.

I_{ID} (q)	Intensidad ideal sin interfase.
I_E(q)	Intensidad de dispersión para una estructura con espesor infinito.
I_{FL}	Intensidad de dispersión con fluctuaciones o intensidad extrapolada hasta q=0.
K	Constante de cristalización de Avrami.
K_G	Constante de Deybe.
L	Periodo largo.
L.i.	Ligera inclinación de la segunda pendiente.
LDPE	Poli etileno de alta densidad.
Mw	Peso molecular promedio en peso.
Mn	Peso molecular promedio en número.
Morfología esferulítica	Correpondiente a esfelulas o esferulitas observadas por medio del microscopio, generalmente son de tamaño micrométrico.
MDSC	Calorimetría diferencial de barrido modulada.
PAs	Poliamidas.
PCT	1-4 Poli cicloexilen tereftalato.
PE	Polietileno.
PEEK	Poli aril eter eter cetona.
PEN	Poli etilen naftaleno.
PET	Polietilen tereftalato.
PET 0%CT	P(ET/CT) con 0%CT.
PET 3.5%CT	P(ET/CT) con 3.5%CT.
PET 81%CT	P(ET/CT) con 81%CT.
PET APM1	PET de alto peso molecular 1.
PET APM2	PET de alto peso molecular 2.
PET BPM	PET de bajo peso molecular.
PET MPM	PET de mediano peso molecular.
P[ET/CT]	Poli etilen tereftalato/ciclohexilen tereftalato.
POM	Microscopía óptica de luz polarizada.
PP	Poliproleno.
Q	Invariante.

R	Radio medio de giro.
R_1	Región 1 en fusión o bajas temperaturas de cristalización durante la fusión.
R_2	Región 2 en fusión o temperaturas de cristalización intermedias durante la fusión.
R_3	Región 3 en fusión o altas temperaturas de cristalización durante la fusión.
Radiación sincrotrón	Radiación obtenida por la aceleración de partículas, en el presente trabajo, la radiación utilizada fueron rayos X.
Resist. Imp. Izod.	Resistencia al impacto Izod.
SAXS	Dispersión de rayos X en ángulos bajos.
SALS	Dispersión de luz en ángulos bajos.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
T_I	Temperatura máxima de la endoterma I de fusión.
T_{II}	Temperatura máxima de la endoterma II de fusión.
T_{III}	Temperatura máxima de la endoterma III de fusión.
Tc	Temperatura de cristalización.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
Tm	Temperatura de fusión.
Tm°	Temperatura de fusión de equilibrio.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
TR-SAXS	Dispersión de rayos X en ángulos bajos en tiempo resuelto.
TR-WAXD	Difracción de rayos X en ángulos amplios en tiempo resuelto.
V	Volumen de dispersión.
WAXD	Difracción de rayos X en ángulos amplios.

11 APENDICE

11.1 Teoría y principio del SAXS

Algunos parámetros morfológicos de nivel nanométrico pueden ser calculados por medio de dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS). Una característica de la técnica es que presenta fenómenos de interferencia, por lo que las amplitudes de las ondas pueden sumarse (Porod, 1952), en contraste con la técnica de difracción de rayos X en ángulos amplios (WAXD) donde las ondas necesitan estar en fase o de lo contrario se neutralizan entre ellas (Bragg, 1913).

Básicamente, el análisis de SAXS se fundamenta en las diferencias de densidad electrónica ($\Delta\rho$) de las diferentes fases presentes. Por definición, la función de densidad electrónica $\rho(r)$ es el número de electrones por unidad de volumen. Esta función se describe por una serie de pasos positivos y negativos que están fluctuando alrededor de un valor promedio y que representan las fases. Para un polímero semicristalino, corresponderían a las fases cristalina y la amorfa.

Ruland (1971) propuso que la intensidad de dispersión puede ser modelada por una transformada de Fourier tridimensional. Si se asume un proceso de dispersión único y se aplica la teoría de dispersión cinemática se tiene la siguiente ecuación:

$$I(q) = \Im\,[\Delta\rho^{*2}(r)] \qquad (1)$$

donde q está definido por $4\pi/\sin\theta$ y es el vector de dispersión, $\Delta\rho(r)$ es la diferencia entre la densidad electrónica local y la promedio $[\Delta\rho(r)=\rho(r) - \rho_m]$, $\Im$ es una transformada de Fourier tridimensional y el término *2 indica una autocovolución o autocorrelación.

Debido a límites experimentales no es posible obtener toda la curva de dispersión, en particular los extremos. Sin embargo, es posible realizar aproximaciones a $\mathbf{q\rightarrow 0}$ y $\mathbf{q\rightarrow\infty}$ por medio de los modelos que se describen a continuación.

Región de Deybe ($q \rightarrow 0$)

En esta región es posible obtener información acerca del radio medio de giro y el radio para un dominio esférico. Guinier y Fournet, (1955) propusieron para un sistema de *altas diluciones y dominios aislados* el siguiente método:

$$I(q)_{q \rightarrow 0} = K_G \exp[(-R^2/3)\, q^2] \qquad (2)$$

donde K_G es una constante y R es el radio medio de giro y corresponde a $R=(3/5)^{1/2} R_d$ para un domino esférico de radio R_d.

Por otro lado, Deybe y col. (1957) propusieron un método para *dispersores al azar:*

$$I(q)_{q \rightarrow 0} = A / (1+\varepsilon^2 q^2)^2 \qquad (3)$$

donde A es una constante y ε es la longitud de la inhomogeneidad dispersante. Debido a que el número de datos en esta región es muy limitado, es conveniente utilizar extrapolaciones de tipo lineal o polinomial.

Región de Porod ($q \rightarrow \infty$)

Esta región se presenta después del máximo de primer orden en polímeros semicristalinos. Contiene información de los límites de las fases como el espesor interfacial (E) y las fluctuaciones de densidad electrónica dentro de las fases (Ruland, 1971). Existes varios modelos que se aplican en esta región, a continuación se describirán tres de ellos.

1. El primer modelo, conocido como ***sistema ideal sin interfase*** propuesto por Porod, (1951, 1952) es una ley que lleva su nombre, y se aplica para un sistema ideal de dos fases sin fluctuaciones de densidad:

$$I_{ID}(q) = K_P / q^4 \quad (4)$$

donde K_P es la constante de Porod. Así mismo K_P se define como:

$$K_P = Q / 2\pi\, l_P \quad (5)$$

donde l_P es la longitud de la inhomogeneidad y Q es la invariante de Porod, misma que está dada por:

$$Q = \int_0^\infty q^2\, I(q)\, dq = V\, \phi_1\, \phi_2\, (\rho_1\, \rho_2)^2 \quad (6)$$

donde V es el volumen de dispersión y ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones de volumen de las fases ρ_1 y ρ_2. Así mismo Q es el área bajo la curva del vector de dispersión.

2. El segundo modelo, conocido como ***sistema con interfase finita o desviaciones negativas de la ley de Porod*** propuesto por Tsvaskin (1964) y Blundell (1970) considera que hay una zona de transición (E) entre las fases cristalinas y amorfas. Este espesor finito (E) de la interfase amorfo cristalina provoca que los polímeros semicristalinos presenten desviaciones de la idealidad dictada por la ley de Porod (Ruland, 1971). Este espesor se puede representar a través de una función suavizante en el espacio real, h(r). De acuerdo a Ruland (1971) esta función se convoluciona con la transformada de Fourier de la autoconvolución de la diferencia entre densidad electrónica local y el promedio para reproducir el perfil de gradiente de densidad interfacial de una estructura con espesor infinito se da por:

$$\Delta\rho_E(r) = \Delta\rho_{ID} * h(r) \quad (7)$$

donde $\Delta\rho_E$ es la diferencia de densidad electrónica y la promedio para una estructura de espesor infinito. Debido a que la transformada de Fourier de un producto de convolución en espacio real es equivalente al producto de las transformadas en espacio recíproco y a partir de las ecuaciones (1) y (7) se puede demostrar que la intensidad de dispersión está dada por:

$$I_E(q) = I_{ID}(q) * H^2(q) \quad (8)$$

donde $I_E(q)$ es la intensidad de dispersión para una estructura con espesor infinito y $H^2(q)$ es la transformada de Fourier de $h^{*2}(r)$ en espacio rercíproco. Debido a que el ancho de la función h(r) debe ser pequeño comparado con las regiones promedio de densidad constante para un sistema de dos fases, el ancho de la función H(q) será considerablemente más amplio que el de la intensidad. De esta manera, la intensidad de dispersión es sólo afectada esencialmente a valores grandes de q, esto es, en la región de Porod. De lo anterior y utilizando la ecuación (4) se tiene que:

$$I_E(q) = K_P / q^4 * H^2(q) \quad (9)$$

Para encontrar la función suavizante H(q) de la ecuación anterior se pueden aplicar dos diferentes métodos geométricos que están en función del gradiente interfacial. Uno de ellos es el método de gradiente sigmoidal (Ruland, 1971) donde la función suavizante consiste en un cambio de densidad electrónica de tipo Gaussiano:

$$H(q) = \exp -(\sigma^2 q^2)/2 \quad (10)$$

donde σ es la desviación estándar de la función suavizante Gaussiana. El espesor interfacial finito (E) está relacionada con σ de acuerdo a (Siemann y Ruland, 1982):

$$E = (2\pi)^{1/2} \sigma \quad (11)$$

Elevando al cuadrado la ecuación (10) e introduciéndola en la ecuación de intensidad de dispersión (9) tenemos:

$$I_E(q) = K_P / q^4 * \exp -(\sigma^2 q^2) \quad (12)$$

Tomando logaritmos en ambos lados, la ecuación queda linealizada:

$$\mathrm{Ln}[I_E(q)\, q^4] = -\sigma^2 q^2 + \mathrm{Ln}\, K_P \quad (13)$$

Una gráfica de $Ln[I_E (q) q^4]$ contra q^2 proporcionará los valores de σ^2 y K_P, donde se cumplirá una relación lineal con pendiente negativa en la región de Porod, Por ello el método es también conocido como desviaciones negativas de la ley de Porod. Otra forma de resolver la ecuación (12) es aproximando el exponencial a una serie infinita y tomar los dos componentes iniciales de la serie, quedando de la siguiente manera:

$$I_E (q) = K_P / q^4 (1 - \sigma^2 q^2) \tag{14}$$

Linealizando se obtiene:

$$q^4 I_E (q) = - \sigma^2 K_P q^2 + K_P \tag{15}$$

Entonces una gráfica de $q^4 I_E (q)$ contra q^2 proporcionara un comportamiento lineal mismo que permitirá encontrar los valores de K_P y σ^2.

El segundo método de la aproximación de la función suavizante H(q) consiste en considerar una función rectangular, por lo que el cambio será lineal en la interfase E (Blundell, 1970; Vonk, 1973).

$$H(q) = \text{sen} (E q)/ E q \tag{16}$$

Introduciendo la ecuación (16) al cuadrado e introduciéndola en la ecuación (9) se obtiene:

$$I_E (q) = [K_P / q^4] \text{sen}^2 (E q) / (E q)^2 \tag{17}$$

Expandiendo a una serie de potencias la función seno y tomando los dos primeros términos:

$$I_E (q) = [K_P / q^4] [1 - (E^2 q^2 /3)] \tag{18}$$

Linealizando se obtiene:

$$q^4 I_E (q) = - K_P (E^2 /3) q^2 + K_P \tag{19}$$

Nuevamente se observará un comportamiento lineal que proporcionará los valores de K_P y E a partir de una pendiente negativa, siempre y cuando sea finito el espesor E.

3. El tercer modelo, es conocido como ***fluctuaciones dentro de las fases o desviaciones positivas de la ley de Porod.*** Propone que además de presentar un espesor interfacial de ancho finito, los polímeros semicristalinos generalmente presentan fluctuaciones de densidad electrónica dentro de las fases (Ruland, 1971). Tales fluctuaciones de densidad electrónica están asociadas a fluctuaciones térmicas de densidad. Las fluctuaciones provocan un incremento global en la intensidad de dispersión, la cual es denominada I_{FL}. Este efecto es diferente del observado a valores altos del vector de dispersión en donde también se observa que la curvatura de intensidad crece debido al inicio de la región de WAXD (Koberstein y col, 1980). El incremento en la intensidad de dispersión provocado por la presencia de fluctuaciones dentro de las fases, que tiene como límite el inicio de la zona de WAXD, se le conoce como intensidad de transfondo $I_B(q)$ (Rathje y Ruland, 1976; Wiegand y Ruland, 1979).

Es posible aproximar la función I_B (q) a una serie de potencias (Vonk, 1973), y tomar hasta el segundo término. Aplicando lo anterior al incremento global de la intensidad de dispersión I_{FL} tenemos :

$$I_B (q)= I_{FL} (1+ b_1 q^n) \tag{20}$$

donde I_{FL} es el valor de la intensidad extrapolada hasta q=0, b_1 es una constante y n es un número entero.

Otra aproximación viene dada por un a expresión de tipo exponencial (Ruland, 1977)

$$I_B (q)= I_{FL} \exp(b_2 q^2) \tag{21}$$

donde nuevamente I_{FL} es el valor de la intensidad extrapolada hasta q=0 y b_2 es una constante.

Introduciendo la intensidad de transfondo I_B (q) como un componente más de la intensidad de dispersión experimental (ecuación 8) se tiene:

$$I_E (q) = I_{ID} (q) * H^2 (q) + I_B(q) \quad (22)$$

Esta ecuación es una de las mejores aproximaciones que describen la intensidad experimental en los polímeros semicristalinos (Ruland, 1971).Además, como buena aproximación es posible considerar que $I_B(q)$ es constante y muy similar a I_{FL} y que $H^2(q)$ es una constante en una primera aproximación (Ruland, 1971; Bornschlegly y Bonart, 1980).

$$I_E (q) = [K_P/ q^4] H^2 (q) + I_B(q) \quad (23)$$

Linealizando se tiene:

$$q^4 I_E (q) = I_B(q) q^4 + K_P H^2 (q) \quad (24)$$

Graficando $I_E(q)$ q^4 contra q^4 es posible encontrar K_P, $H^2(q)$ e $I_B(q)$, mismos que serán encontrados a partir de una línea con pendiente positiva, de allí que el modelo sea llamado desviaciones positivas de la ley de Porod.

Con el fin de resumir, la ecuación (22) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$I_{ID} (q) = [I_E (q) - I_B(q)]/ H^2 (q) \quad (25)$$

donde $H^2(q)$ puede ser igual a uno, calcularse utilizando el método de sigmoidal expandida (ecuación 14), lineal geométrica (ecuación 15) o lineal expandida (ecuación 19), mientras que $I_B(q)$ se puede calcular asumiendo que está dada por una serie de potencias (ecuación 20), una función exponencial (ecuación 21) o es una constante (ecuación 24). La curva de intensidad lineal puede conseguirse realizando un método de ajuste de parámetros por el método quasi-Newton como fue propuesto por Siemann y Ruland (1982).

11.2 Función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$

La función de correlación $\gamma_1(r)$ fue introducida por Deybe y Bueche (1949) para el estudio de sólidos porosos. Esta función de correlación está basada en las fluctuaciones de densidad locales respecto a un valor promedio (η_1= [$\rho_1(r)$-ρ_m), en donde $\rho_1(r)$ es un valor local y ρ_m el valor promedio. La función de correlación se puede visualizar de la siguiente manera (Deybe y Bueche, 1949; Chalkely y col., 1949): considere dos puntos dentro del sistema, situados a una distancia r. Tome el producto de las dos fluctuaciones, la primera tomada en el punto 1 (η_1=$\rho_1(r)$-ρ_m) y la segunda el punto 2 (η_2=$\rho_2(r)$-ρ_m). De acuerdo a lo anterior, este producto dependerá de la distancia r. Si r=0 entonces $\eta_1(0)$=$\eta_2(0)$ y por lo tanto el producto anterior estará dado por $(\eta_1\eta_2)_m$=η^2. Para valores de r muy grandes el producto valdrá cero ya que las fluctuaciones variarán independientemente. En general, $(\eta_1\eta_2)$m será una función de la distancia r que empieza en η^2 para r=0 y decae a cero al incrementar el valor e r. Entonces se puede decir que el promedio de la extensión de la heterogeneidades estará dado por la relación $(\eta_1\eta_2)_m/\eta^2$, a la cual se le conoce con el nombre de función de correlación:

$$\gamma(r) = (\eta_1\ \eta_2)\ \eta^2 \tag{26}$$

Esta no tiene dimensiones físicas y sólo es un número que varía con la distancia e indica la extensión promedio de la heterogeneidades.

Debido a que esta función sólo depende de las fluctuaciones de densidad, puede ser utilizada para analizar la morfología de polímeros semicristalinos (Vonk y Kortleve, 1967) en donde existen diferencias de densidad marcadas. Siguiendo un proceso similar al descrito arriba, estos autores introdujeron la función de correlación para polímeros semicristalinos, pero en este caso en una sola dimensión:

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^\infty q^2\, I(q)\cos(qr)dq}{\int_0^\infty q^2\, I(q)dq} \tag{27}$$

donde $\gamma_1(r)$ es la función de correlación unidimensional y el denominador fue definido previamente en la ecuación (6) como Q o invariante y corresponde al área bajo la curva de dispersión. La función $\gamma_1(r)$ está entonces normalizada por la invariante y su valor inicial es *1*. Esta función muestra una serie de máximos y mínimos de altura decreciente que finalmente se convierte a cero a valores de r grandes. Este comportamiento sugiere una periodicidad en la estructura. Además, la posición del primer máximo corresponde al valor promedio de la distancia de periodicidad (periodo largo, L). El efecto de sistemas laminares en la forma y propiedades de la función de correlación unidimensional ha sido ampliamente discutida por Strobl y Sheneider (1980).

Adicionalmente, en el presente trabajo se utilizó una variante de ésta función conocida como función de correlación corregida por el método del triángulo (Strobl y Sheneider, 1980). Esta consiste en primero trazar una línea de extrapolación lineal a la porción inicial de la curva de función de correlación para después trazar otra línea que será tangente al primer mínimo. La intersección entre estos dos puntos será el valor de l_2. Considerando además que el espesor interfacial es despreciable, se obtiene que $L = l_1 + l_2$ o también que $L = la + lc$. Así mismo, se consideró que $l_1 = lc$ y $l_2 = L - l_1$, donde L es el periodo largo obtenido del primer máximo de $\gamma_1(r)$.

11.3 Función de distribución interfacial $g_1(r)$

Otro tipo de análisis de datos de SAXS se puede realizar mediante la función de distribución interfacial $g_1(r)$, introducida por Ruland (1977). Esta función es la segunda derivada de la función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$ (Deybe y Bueche, 1949; Vonk y Kortleve, 1967) y es la función de correlación de la primera derivada de la función de densidad electrónica local, esto es:

$$g_1(r) = \gamma_1(r) - [\rho'(r)]*2 \qquad (28)$$

De acuerdo a Ruland (1977), debido a que $\rho(r)$ consiste en una secuencia de pasos positivos y negativos localizados en las interfases de la lámina alargada, su primera derivada es

una serie de funciones Delta de Dirac positivas o negativas ponderadas mediante la altura del paso. La función de correlación de la primera derivada consiste entonces en una serie de distribuciones de distancias con valores positivos o negativos que corresponden a las interfases vecinas.

Tanto la función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$, como la función de distribución interfacial $g_1(r)$ pueden utilizarse para estudiar la morfología de los polímeros semicristalinos. A continuación se describe la función de distribución interfacial $g_1(r)$.

Función $g_1(r)$ experimental

La función de distribución interfacial se puede obtener de datos de SAXs experimentales a partir mediante:

$$g_1(r) = \frac{t}{V}\frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty G_1(q)\cos(qr)dq \tag{29}$$

donde t es el espesor y V el volumen ocupado por los apilamientos lamelares y $G_1(q)$ es la función de interferencia y está dada por:

$$G_1(q) = \Im\,[g_1(r)] = K_p - q^4\, I(q) \tag{30}$$

La función anterior requiere determinar la región en la que la ley de Porod es válida en espacio recíproco. Al tener datos experimentales de I(q) contra q en un sistema laminar ideal sin interfase es posible aplicar la ecuación (29) para obtener la información acerca de la naturaleza del sistema.

Función $g_1(r)$ simulada

Si se asumen distribuciones Gausseanas para representar la variación de las distancias interfaciales se pueden obtener las funciones $g_1(r)$ teóricas. En este caso la función $g_1(r)$ está dada por (Stribeck y Ruland, 1978):

$$g_1(r) = \sum_1^{\infty} w_i h_i \tag{31}$$

donde w_i son los pesos para las distribuciones de distancias Gausseanas h_i centradas en r_i. Al considerar distribuciones normalizadas, h_i estará dada por:

$$h_i = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(r-r_i)^2}{2\sigma_i^2}\right] \tag{32}$$

donde σ_i es la desviación estándar de la enésima distribución de distancia.

Las distancias r_i están dadas por:

$$\begin{aligned} r_i &= n\,(r_1 + r_2) && \text{para } i = 3n \\ r_i &= n\,(r_1 + r_2) + r_1 && \text{para } i = 3n + 1 \\ r_i &= n\,(r_1 + r_2) + r_2 && \text{para } i = 3n + 2 \end{aligned} \tag{33}$$

donde n es un número entero creciente que comienza en 1. Para un tamaño de apilamiento infinito las funciones de ponderación están dadas por:

$$\begin{aligned} w_i &= 1 && \text{para } i \neq 3n \\ w_i &= -2 && \text{para } i = 3n \end{aligned} \tag{34}$$

y una primera aproximación para tamaños de apilamiento finito está dada por:

$$\begin{aligned} w_i &= \exp(-r_i / t) && \text{para } i \neq 3n \\ w_i &= -2 \exp(-r_i / t) && \text{para } i = 3n \end{aligned} \tag{35}$$

La estadística con que se relacionan las fases depende del modelo teórico utilizado. Aún cuando se consideran tres modelos teóricos los cuales son el de apilamiento lamelar, el modelo lamelar homogéneo y el modelo de red, en esta revisión sólo se considerará el primero, ya que se han observado buenos resultados para el PET (Xia y col., 2001).

En el modelo de apilamiento lamelar, la función $g_l(r)$ resulta de la variación independiente de σ_1 y σ_2 de las distancias r_1 y r_2 (equivalentes a los espesores l_1 y l_2 de la estructura laminar con fases 1 y 2) dentro de un apilamiento dado. El cambio de σ_i^2 está dado por:

$$\begin{aligned} \sigma_i^2 &= n\,(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) && \text{para } i = 3n \\ \sigma_i^2 &= n\,(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) + \sigma_1^2 && \text{para } i = 3n \\ \sigma_i^2 &= n\,(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) + \sigma_2^2 && \text{para } i = 3n \end{aligned} \tag{36}$$

El procedimiento general para calcular $g_l(r)$ y la forma y propiedades de esta función ha sido mostrado por (Stribeck y Ruland, 1978).

De lo anterior se tiene que la función de distribución interfacial puede ser obtenida después de las correcciones apropiadas de los datos experimentales. Entonces, el efecto de la estadística del apilamiento lamelar y la estadística del tamaño de apilamiento en $g_l(r)$ puede ser estudiado a través de modelos teóricos como el modelo de apilamiento lamelar, el modelo laminar homogéneo y el modelo de red (Stribeck y Ruland, 1978).

11.4 Obtención de los parámetros morfológicos a través del análisis de los datos de SAXS

Los datos de intensidad de dispersión absoluta fueron tratados con el fin de obtener la función de distribución interfacial $g_l(r)$ de las muestras cristalizadas isotérmicamente y así como su respectiva fusión. El procedimiento seguido consta de dos partes. En la primera se determina la constante de Porod K_P y la intensidad de trasfondo I_B. En la segunda parte la curva de intensidad se corrige con los parámetros obtenidos y se procede al cálculo de la función $g_l(r)$. Este procedimiento es similar al descrito por Medellín y Ávila (1996 a y b) y para el cálculo de la morfología se utilizó el programa SAXSPRO (programado en Mathcad versión 13) por Ávila-Orta (1997, 2001).

En el primer procedimiento se eliminaron los datos estadísticos fuera de la tendencia de la curva por medio de un suavizado. Después se realizó un primer estimado de la intensidad de trasfondo mediante una función exponencial y se resto este valor a al patrón experimental. Con los datos de intensidad así corregida, se determinó el valor de q correspondiente al inicio de la ley de Porod de una gráfica de $I_{corr}\ q^4$ contra q^2. Después de determinar el límite inferior de la ley de Porod, se realiza un ajuste no lineal de los datos experimentales sin conseguir por intensidad de trasfondo, usando el modelo sigmoidal geométrico para el espesor interfacial y el modelo exponencial para la intensidad de trasfondo. De esta manera se obtiene el espesor interfacial. Sin embargo, ya que la función $g_1(r)$ tiene como requisito un sistema ideal (sin interfase), el límite inferior de la ley de Porod disminuye gradualmente hasta obtener el valor de K_P mínimo razonable. De esta manera se obtienen los valores correctos de K_P e I_B.

El segundo procedimiento consiste en obtener la intensidad de dispersión ideal usando los valores correctos de K_P e I_B, considerando que no hay interfase amorfo-cristalina y se extrapolan los datos hasta valores cercanos a $q = 5nm^{-1}$. Se determinan los parámetros de Deybe y se extrapola hasta un valor de $q = 0.01\ nm^{-1}$. Se obtiene la función de interferencia normalizándola a 1 cuando $q = 0$. Esta función es también la función de correlación unidimensional $\gamma_1(r)$. Esta función sirve de base para obtener la función de distribución interfacial experimental $g_1(r)$. Una vez obtenidas las funciones $\gamma_1(r)$ y $g_1(r)$, se procedió a determinar el espesor cristalino (lc) espesor amorfo (la), periodo largo (L) así como las distribuciones estadísticas al utilizar $g_1(r)$ del espesor cristalino (σ_c), del amorfo (σ_a) y del periodo largo (σ_L). Para este último fin se utilizaron simulaciones en el espacio recíproco utilizando el modelo de apilamiento laminar finito (Stribeck y Ruland, 1978) con 4 láminas alargadas por apilamiento (Xia y col. 2001), las cuales fueron ajustadas a los datos experimentales. En este análisis, se asigno el espesor cristalino a la distancia más pequeña, mientras que el espesor amorfo fue asignado a la distancia más grande, lo anterior de acuerdo a diversos autores en la literatura (Lee y col., 2003; Jonas y col., 1994; Santa-Cruz y col., 1991, Groeninckx y col, 1980).