



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE
NUCLEACION DEL POLI (ETILEN TEREFTALATO) [PET]

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

Dolores Gabriela Martínez Vázquez

ASESOR: DR. FRANCISCO JAVIER MEDELLIN RODRIGUEZ

SAN LUIS POTOSI, S. L. P.

1994

T

QD281,

.P6

M3

c.1



1080077117



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE
NUCLEACION DEL POLI (ETILEN TEREFTALATO) [PET]

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

Dolores Gabriela Martínez Vázquez

ASESOR: DR. FRANCISCO JAVIER MEDELLIN RODRIGUEZ

SAN LUIS POTOSI, S. L. P.

1994

T
QD286
-P6
M3



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE NUCLEACION

DEL POLI (ETILEN TEREFTALATO) [PET]

Dedico especialmente esta tesis a mis padres

Haydé Vázquez de Martínez y Gabriel Martínez Brandi

Porque han sabido valorar mi esfuerzo brindándome siempre su apoyo y comprensión a lo largo de toda mi vida.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Francisco J. Medellín Rodríguez por su asesoría y consejos gracias a los cuales ha sido posible la realización de este trabajo.

El trabajo ayuda siempre, puesto que trabajar no es realizar lo que uno imaginaba, sino descubrir lo que uno tiene dentro.

Nada que pueda conseguirse sin pena y sin trabajo es verdaderamente valioso.

Índice General

Sección	Página
Capítulo I.....	1
Introducción.....	1
Capítulo II.....	3
Revisión Bibliográfica.....	3
2.1 PROCESOS DE NUCLEACION.....	3
2.1.1. Nucleación Primaria.....	3
2.1.1.1. Nucleación primaria homogénea.....	4
2.1.1.2. Modelos.....	11
2.1.1.2.1. Nucleación en solución con núcleos de cadena doblada.....	11
2.1.1.2.2. Nucleación en solución con núcleos tipo paquete.....	12
2.1.1.2.3. Nucleación en masa con núcleos de cadena doblada.....	13
2.1.1.2.4. Nucleación en masa con núcleos tipo paquete.....	14
2.1.1.3. Nucleación primaria heterogénea.....	15
2.1.1.3.1. Física.....	20
2.1.1.3.1.1. Autonucleación.....	21
2.1.1.3.1.2. Epitaxial.....	22
2.1.1.3.1.3. Nucleación heterogénea con impurezas.....	25
2.1.1.3.2. Modelos.....	36
2.1.1.3.2.1. Nucleación en solución con núcleos de cadena doblada....	37
2.1.1.3.2.2. Nucleación en solución con núcleos tipo paquete.....	38
2.1.1.3.2.3. Nucleación en masa con núcleos de cadena doblada.....	39
2.1.1.3.2.4. Nucleación en masa con núcleos tipo paquete.....	39

2.1.1.3.3. Química.....	40
2.1.2. Nucleación Secundaria.....	42
2.2 NUCLEACION HETEROGENEA DEL PET.....	46
Capítulo III.....	48
Materiales y Métodos Experimentales.....	48
3.1. MATERIALES.....	48
3.2. METODOS.....	52
3.2.1. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC en inglés).....	52
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja Fourier Transformada (FTIR en inglés)	54
3.2.3. Difracción de Rayos X en Angulos Amplios (WAXD en inglés).....	58
Capítulo IV.....	60
Resultados Experimentales.....	60
Capítulo V.....	102
Discusión de Resultados.....	102
Conclusiones.....	125
Trabajo a Futuro.....	127
Lista de Referencias.....	128
Bibliografía.....	132

CAPITULO I.

INTRODUCCION

Los agentes de nucleación son heterogeneidades en la masa de un polímero semicristalino que resultan de impurezas de la síntesis o que son agregados al polímero para provocar un aumento en la densidad de nucleación. Estos son sustancias que tienen un efecto favorable sobre el tiempo de inicio de la cristalización dando lugar a un incremento en la formación de núcleos.

Las dos formas de nucleación más comunes, homogénea y/o heterogénea, determinan el número y por ende el tamaño de los cristales, una forma común de los cuáles son agregados esféricos llamados esferulitas. Se ha observado experimentalmente que a un grado de superenfriamiento constante (la diferencia entre la temperatura de fusión de equilibrio y la temperatura de cristalización), el número de núcleos formados en presencia de un agente de nucleación aumenta considerablemente con respecto a la nucleación sin éste. Por otro lado una característica de la nucleación heterogénea es que las esferulitas resultantes son mucho más pequeñas (densidad de nucleación más alta) y como consecuencia los polímeros nucleados tienen una estructura granular más fina que los no nucleados. Esto afecta principalmente las propiedades mecánicas y ópticas del polímero, ya que los plásticos con cristales más grandes son más quebradizos y menos transparentes que aquellos con una fracción cristalina hipotética igual pero una estructura con esferulitas más finas [Gächter y Müller, 1987]. Por lo general, los agentes de nucleación utilizados en la industria producen un alto grado de cristalinidad y como consecuencia un incremento en la dureza, módulo de elasticidad y fuerza de tensión comparados con un material no nucleado [Gächter y Müller, 1987].

No obstante que se conoce un gran número de agentes nucleantes heterogéneos para polímeros semicristalinos [Gächter y Müller, 1987], solo dos mecanismos de nucleación han sido verificados experimentalmente: (i) Nucleación epitaxial, por ejemplo de polietileno [PE] sobre metales alcalinos halogenados [Fisher, 1958; Willems, 1958 y Koutsky *et al.*, 1967] (ii) Nucleación química, por ejemplo de tereftalato de polietileno [PET] con benzoato de sodio [Legras *et al.*, 1983]. Por otro lado a pesar de haberse analizado experimentalmente un gran número de compuestos, esto se ha hecho sin una sistemática adecuada por lo que el efecto del nucleante solo se ha considerado como un efecto empírico. Sin embargo, a pesar de ser un problema complejo, el estudio de los agentes nucleantes heterogéneos debe considerar sistemáticamente algunas propiedades posibles del material las cuales podrían estar relacionadas con su efecto final y así posiblemente dilucidar su mecanismo de acción.

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo se ha desarrollado con la hipótesis de existir una posible correlación entre algunas propiedades físicas de materiales seleccionados por tener valores extremos en ciertas propiedades físicas y térmicas y su poder nucleante.

Por lo tanto, el principal objetivo es encontrar correlaciones entre tales propiedades y la capacidad de nucleación de los materiales indicados.

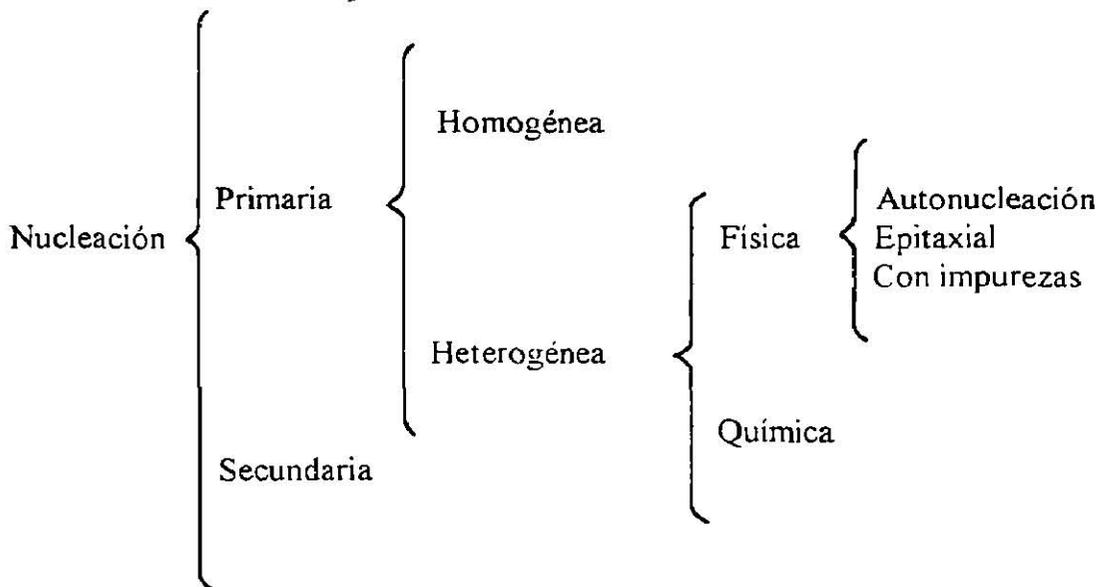
El polímero seleccionado fue el PET por ser un polímero de gran importancia a nivel industrial ya que es el material de fabricación de recipientes para bebidas carbonatadas, películas para placa de rayos-X, contenedores de alimentos así como fibras para artículos de vestimenta. Con esta selección se buscó explicar los aspectos del fenómeno de nucleación experimentales.

CAPITULO II.

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1. PROCESOS DE NUCLEACION

El fenómeno de nucleación se puede clasificar de la siguiente forma [Binsbergen, 1977; Mercier, 1990]:



A continuación se describe cada uno de los tipos de nucleación que conforman esta clasificación.

2.1.1. Nucleación Primaria

De manera general en el proceso de nucleación de un polímero fundido superenfriado o de una solución polimérica saturada ocurren una serie de cambios que dan lugar a la formación de una fase constituida por embriones. Estos son agregados de moléculas que tienen determinada disposición [Binsbergen, 1977].

Dichos embriones son pequeños y la mayor parte de ellos serán destruidos y solamente algunos crecerán para formar una fase estable. De acuerdo a Gibbs [1928], hay una energía libre de formación mínima, ΔG , requerida para el crecimiento de un embrión hasta un tamaño estable. El embrión que logre sobrepasar la barrera de energía formará un núcleo o embrión crítico. La energía libre de formación de núcleos ΔG^* es denominada energía libre de activación para la nucleación.

Si la nucleación se lleva a cabo en un sistema polimérico libre de impurezas, entonces la nucleación vendrá como resultado de fluctuaciones de temperatura locales y/o alineaciones naturales de las moléculas lo cual se denomina nucleación primaria homogénea.

Si por otro lado la nucleación se debe a la presencia de partículas extrañas al sistema polimérico se tratará de una nucleación primaria heterogénea, dichas partículas son denominadas agentes de nucleación.

2.1.1.1. Nucleación Primaria Homogénea.

La nucleación homogénea es un proceso que da lugar a la aparición de regiones minúsculas cristalinas u ordenadas en el polímero fundido o amorfo cuando éste se encuentra libre de impurezas como resultado de fluctuaciones de temperatura locales y/o alineaciones naturales de las moléculas [Gornick y Hoffman, 1966; Price, 1969].

La nucleación primaria homogénea es un proceso que se presenta a un grado elevado de superenfriamiento (diferencia en la temperatura de fusión de equilibrio, T_m° , y la temperatura de cristalización, T_c) y es espontáneo por lo que el número de núcleos nunca llega a ser constante.

La dependencia de la temperatura de la nucleación homogénea se discutirá más adelante.

Becker [1938] propuso que la velocidad de nucleación, I , puede expresarse por:

$$I = I_0 \exp - [(\Delta F^* + \Delta G^*) / kT] \quad (1)$$

donde:

ΔG^* es el trabajo reversible requerido para la formación de un núcleo de tamaño crítico(núcleo que crece en todas sus dimensiones y posteriormente formará un núcleo estable).

ΔF^* es la energía libre de activación necesaria para el transporte molecular a través de la interfase cristal-líquido. Es decir, ΔF^* es un parámetro de difusión de las macromoléculas.

I_0 es un parámetro que engloba términos constantes.

Fisher y Turnbull [1949] estimaron el factor preexponencial, I_0 , de la ecuación de Becker como:

$$I_0 = NkT / h$$

donde:

N = Número de Avogadro

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

h = Constante de Planck

Entonces la Ec.(1) puede expresarse como:

$$I = NkT / h \exp-(\Delta F^* / kT) \exp-(\Delta G^* / kT) \quad (2)$$

Fisher y Turnbull [1949] también definieron a ΔF^* como la barrera de energía que se opone al movimiento de una partícula a través de la interfase cristal- líquido donde está ocurriendo el proceso de crecimiento. Hoffman y Weeks [1962] y Hoffman [1964] han sugerido que, para sistemas poliméricos, dicha barrera de energía está asociada con la movilidad promedio de las cadenas poliméricas.

De acuerdo a Williams *et al.* [1955] la barrera de energía que involucra el movimiento de un conjunto de cadenas de macromoléculas es dependiente de la temperatura, y se representa por:

$$\Delta F^* \text{ (cal)} = 4120 T / (51.6 + T - T_g) \quad (3)$$

donde: T_g es la temperatura de transición vítrea del polímero

La influencia de ΔF^* en el proceso de nucleación es despreciable a grados de superenfriamientos bajos. En la cristalización de polímeros cuando la temperatura del sistema se acerca a T_g , la influencia de ΔF^* llega a ser significativa. Por otro lado en una cristalización en solución este parámetro puede ser despreciable, pero en la cristalización en masa debe ser considerado [Price, 1969].

Gibbs [1928] definió el cálculo de la energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable (ΔG^*) y propuso que el trabajo neto requerido para la formación de una fase estable es igual a la suma de la energía libre por unidad de volumen (término negativo) y el trabajo de formación de una superficie entre dos fases (término positivo). Cuando se trata de un cristal, el último término es una suma total del producto del área superficial de cada una de las caras por su respectiva energía libre superficial por unidad de área.

Así, considerando un núcleo tridimensional como el que se muestra en la Fig.2.1.

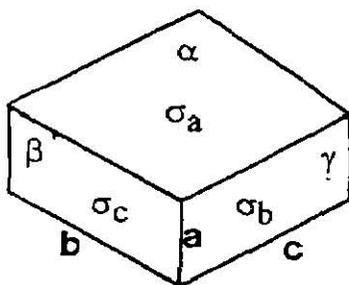


Fig. 2.1. Núcleo tridimensional [Binsbergen, 1977]

Cara	Energía libre superficial por unidad de área
α	σ_a
β	σ_b
γ	σ_c

la energía libre de formación está dada por:

$$\Delta G = 2bc\sigma_a + 2ac\sigma_b + 2ab\sigma_c - abc\Delta G_v \quad (4)$$

donde:

ΔG_V es la energía libre de fusión por unidad de volumen. Este parámetro puede ser expresado como:

$$\Delta G_V \approx y \Delta H_f (\Delta T) / T_m^\circ = y \Delta H_f (T_m^\circ - T) / T_m^\circ = \Delta S_f \Delta T \quad (5)$$

donde:

ΔH_f = Entalpía de fusión por unidad de volumen.

ΔS_f = Entropía de fusión por unidad de volumen.

T_m° = Temperatura de fusión de equilibrio cristal-líquido.

ΔT = Grado de superenfriamiento.

y = Factor de corrección cuando ΔT es alto. A valores bajos y/o moderados de ΔT $y \approx 1$ [Hoffman y Weeks, 1962].

Derivando parcialmente la Ec.(4) respecto a cada una de las dimensiones del núcleo (a,b y c) igualando a cero y resolviendo las ecuaciones resultantes de forma simultánea se obtienen los valores de a^* , b^* y l^* , los cuáles son dimensiones que definen a un núcleo crítico. De esta forma se tiene:

$$a^* = 4\sigma_a / \Delta G_V \quad (6)$$

$$b^* = 4\sigma_b / \Delta G_V \quad (7)$$

$$c^* = 4\sigma_c / \Delta G_V \quad (8)$$

Sustituyendo las Ecs. (6), (7) y (8) en la Ec. (4), se obtiene:

$$\Delta G^* = 32\sigma_a\sigma_b\sigma_c / (\Delta G_V)^2 \quad (9)$$

ΔG^* en esta forma representa la energía mínima requerida para la formación de un núcleo crítico.

De acuerdo a Price [1969] para la formación de un núcleo estable se requiere la aparición progresiva de las siguientes entidades:

1°. Embrión.(Cada derivada parcial de ΔG respecto a cada dimensión es mayor que cero).

2°. Embrión crítico. (Entidad que crece primero en una dimensión y después en las demás dimensiones. Alguna pero no todas las derivadas parciales de ΔG respecto a cada dimensión es negativa).

3°. Núcleo crítico.(Entidad que puede aumentar en todas sus dimensiones. Todas las derivadas parciales de ΔG respecto a cada dimensión son negativas).

4°. Núcleo estable. (Es aquella entidad para la cuál ΔG es negativo).

Los procesos anteriores se representan gráficamente en la Fig. 2.2

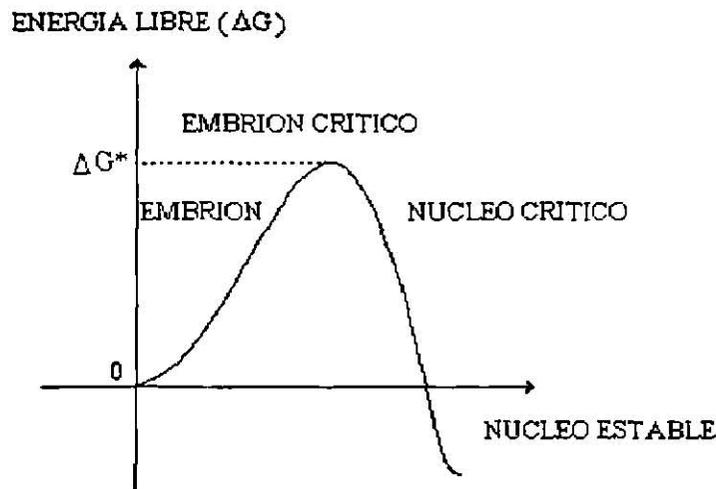


Fig.2.2 Etapas para la formación de un núcleo estable.

Hoffman y Gornick [1966] siguieron el procedimiento descrito por Gibbs y propusieron la expresión de la velocidad de nucleación homogénea para un núcleo de forma de un paralelepípedo rectangular como:

$$I = NkT/hV_m \exp[-\Delta F^*/RT] \exp[-32\sigma^2\sigma_e Tm^{\circ 2}/y^2(\Delta H)^2(\Delta T)^2kT] \quad (10)$$

donde:

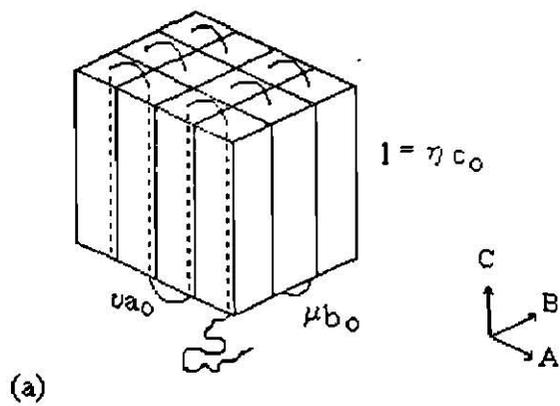
V_m = Volumen molar.

σ = Energía libre superficial lateral.

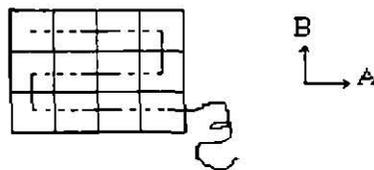
σ_e = Energía libre superficial para el plano de dobleces

La velocidad de nucleación homogénea, I , depende fuertemente de la temperatura debido a la existencia del término de $1/(\Delta T)^2$ en el exponente.

Las moléculas de polímero son entidades de gran longitud las cuáles en estado amorfo o fundido semejan spagettis y son capaces de ocupar un volumen de cien a doscientas veces más pequeño que su volumen molecular. Además, debido a que las moléculas están considerablemente entrelazadas, hay una elevada probabilidad de que dos volúmenes vecinos estén ocupados por segmentos de moléculas diferentes. Por otro lado, cuando tales moléculas están disueltas en un solvente a una dilución adecuada es de esperarse que las moléculas se desenreden. En este último como la variación de la concentración del polímero en la solución es de esperarse que de lugar a dos clases diferentes de núcleos [Price, 1969]: (1) Un núcleo de cadena doblada, el cuál está formado por una o algunas moléculas y (2) Un núcleo tipo paquete, el cuál está formado por alineamientos de segmentos de varias moléculas de polímero, como se muestra en las Figs. 2.3 y 2.4.



(a)



(b)

———— Doble sobre la superficie
 - - - - - Doble en el interior del núcleo

Fig.2.3 Modelo de un núcleo polimérico de cadena doblada.
 a) Vista angular, b) Vista superior
 [Price, 1969]

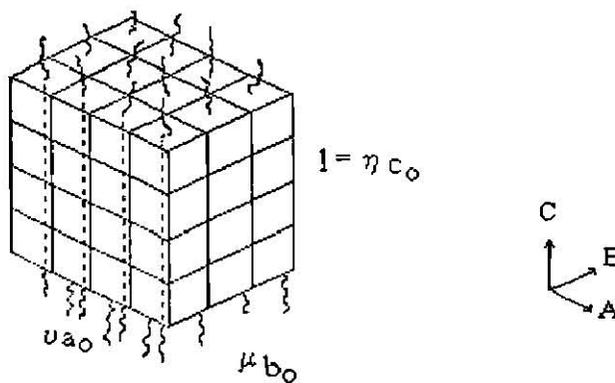


Fig.2.4 Modelo de un núcleo polimérico tipo paquete.
 [Price, 1969]

2.1.1.2. Modelos.

Los mecanismos de nucleación homogénea fueron revisados por Price hace algún tiempo [1969]. Dentro de las posibilidades de nucleación se analizan cuatro modelos de nucleación homogénea:

2.1.1.2.1. Nucleación en solución con núcleos de cadena doblada.

En soluciones poliméricas diluidas apesar de que las moléculas están separadas una de otra, es normal que una molécula adquiera un arreglo y llegue a formar un embrión crítico. Esto sucede cuando varios segmentos de la cadena deben doblarse hacia adelante en forma regular como se muestra en la Fig. 2.3a. Aquí, el embrión está formado por adiciones sucesivas de segmentos adyacentes de la cadena polimérica. La Fig. 2.3b muestra la superficie AB del embrión e ilustra dos clases de dobleces (paralela al eje B y paralela al eje A). De acuerdo a Price [1969] estos dos tipos de dobleces requieren diferentes formas de energía.

No es una restricción que la forma del embrión sea un paralelepípedo, la forma exacta depende de la naturaleza del material considerado. Sin embargo, los cálculos correspondientes a otras formas del embrión presentan desviaciones mínimas respecto a la primera.

Para representar la energía libre de formación de un cristal se sigue el procedimiento descrito por Gibbs [1928], de esta forma Price [1969] determinó que la energía libre de formación de un cristal paralelepípedo rectangular, como el que se muestra en la Fig. 2.3, en solución es:

$$\Delta G_{pf} = -\nu\mu l a_0 b_0 \Delta G_v + 2\mu\nu A_0 B_0 \sigma_e + 2\sigma l(\mu b_0 + \nu a_0) \quad (11)$$

donde:

l = longitud del segmento cristalizado.

σ_e = energía superficial para el plano de dobleces AB.

σ = energía superficial de los otros planos (AC y BC).

Derivando parcialmente ΔG_{pf} con respecto a v , μ y l , igualando a cero y resolviendo las ecuaciones resultantes de forma simultánea, se obtienen valores particulares tales como v^* , μ^* y l^* los cuales son dimensiones que definen a un núcleo crítico mínimo. Sustituyendo estos valores en la Ec.(11), se obtiene ΔG_{pf}^* , que es la energía mínima requerida para la formación de un núcleo crítico:

$$a_0 v p^* = b \mu p^* = 4\sigma / \Delta G_v \quad (12)$$

$$l p^* = 4\sigma_e / \Delta G_v \quad (13)$$

$$\Delta G_{pf}^* = (32\sigma^2\sigma_e) / (\Delta G_v)^2 = (1/2) a_0 b_0 \Delta G_v v^* \mu^* l^* \quad (14)$$

Combinando las Ecs. (2), (14) y (5) se obtiene la velocidad de formación de un núcleo de cadena doblada:

$$I_f = I_0 \exp [-\Delta F^* / kT] \exp [-(32\sigma^2\sigma_e T m^2) / (kT(\Delta T)^2(\Delta H_v)^2)] \quad (15)$$

2.1.1.2.2. Nucleación en solución con núcleos tipo paquete.

En este caso el núcleo está formado por segmentos que pertenecen a cadenas diferentes de polímero, tal como se presenta en la Fig.2.4. Para la formación de dicho núcleo se requiere una gran cantidad en masa de polímero la cuál se incorpora en la región nucleante.

Según Mandelkern [1955] la energía libre de formación de un núcleo de forma de paralelepípedo rectangular como el que se muestra en la Fig.2.4 está dada por:

$$\Delta G_{pb} = 2\mu b_0 l \sigma + 2v l a_0 \sigma - a_0 b_0 c_0 \Delta G_f \quad (16)$$

donde:

ΔG_f = Energía libre de formación por unidad de volumen, siendo v y μ valores muy grandes.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el inciso anterior para calcular las dimensiones características de un núcleo crítico y posteriormente calcular el trabajo requerido para su formación, se obtienen las siguientes expresiones:

$$a_0 v_p^* = b_0 \mu_p^* = 4\sigma / \Delta G_v \quad (17)$$

$$l_p^* = (4(\sigma_e - 0.5RT \ln v_2)) / \Delta G_v \quad (18)$$

$$\Delta G_{pb}^* = [32\sigma^2\sigma_e / (\Delta G_v)^2] - [(16\sigma^2kT \ln v_2) / (a_0 b_0 (\Delta G_v)^2)] \quad (19)$$

donde:

σ_e es la energía libre superficial del plano ciliado AB y esta definido por:

$$\sigma_e = (kT \ln v_2) / (2a_0 b_0) \quad (20)$$

$$v_2 = \text{fracción en volumen de polímero} = xN / (n + xN)$$

n = número de moléculas de solvente.

N = número de moléculas de polímero

x = grado de polimerización.

De manera similar que el caso mostrado en el inciso anterior, se puede obtener una expresión matemática que indique la velocidad de formación de núcleos tipo paquete sustituyendo la Ec.(19) en la Ec.(2).

En soluciones poliméricas diluidas la formación de núcleos de cadena doblada es favorecida con respecto a la formación de núcleos tipo paquete; incluso es probable la formación de núcleos híbridos con propiedades intermedias entre estos dos tipos de núcleos [Price, 1969].

2.1.1.2.3. Nucleación en masa (bulk) con núcleos de cadena doblada.

Las moléculas de polímero en la masa interactúan unas con otras, entrelazándose de tal manera que un núcleo está formado por segmentos de varias cadenas poliméricas, y debido a que no existe la presencia de un solvente las moléculas de polímero experimentan una disminución en su movimiento.

En solución el calor de mezclado es pequeño comparado con el calor de fusión y como los solventes utilizados tienen propiedades energéticas similares al polímero fundido; los parámetros tales como ΔH_v , σ y σ_e , tendrán valores semejantes tanto en solución como en masa. En este caso el tamaño y la forma del núcleo mínimo crítico así como su energía de formación dependerá solamente del grado de superenfriamiento. Por consiguiente para un mismo grado de superenfriamiento, la velocidad de nucleación homogénea sería la misma tanto en masa como en una solución diluida y ambas se calculan con la Ec.(15).

Las dimensiones del núcleo crítico están dadas por las Ecs.(12) y (13), además la dependencia de ΔG_v de la temperatura se expresa mediante la Ec.(5).

2.1.1.2.4. Nucleación en masa (bulk) con núcleos tipo paquete.

En este caso la energía libre de formación de un núcleo como el representado en la Fig. 2.4 está dada por:

$$\Delta G_{pb} = -v\mu l a_0 b_0 \Delta G_v + 2\sigma l (\mu b_0 + v a_0) + 2\mu v a_0 b_0 \sigma_e + kT v\mu l / x c_0 - kT v\mu \ln [(x - \eta + 1) / x] \quad (21)$$

Los tres primeros términos de esta ecuación son similares a los de la Ec. (11), solo que en lugar de σ_e aparece σ_e . Además el cuarto y quinto término se adicionan por corresponder al aumento de volumen disponible al final de las cadenas poliméricas y el número de formas que una macromolécula de grado de polimerización " x " puede arreglarse en una secuencia cristalina de longitud η mientras la parte final de la cadena permanece fuera del cristal.

Las dimensiones del núcleo crítico, el trabajo mínimo requerido para su formación y la velocidad de nucleación de un núcleo tipo paquete se pueden obtener de la misma forma que en los casos anteriores.

Cuando un polímero cristaliza al enfriarlo por ejemplo a partir del estado fundido, es poco probable que la nucleación homogénea sea un proceso significativo. La nucleación heterogénea comanda a valores bajos de ΔT y el proceso de cristalización concluye antes de disminuir completamente la temperatura para que la nucleación homogénea sea significativa. Existen métodos sin embargo que disminuyen el efecto de los núcleos heterogéneos y que hacen posible observar el proceso homogéneo.

Un procedimiento usual reportado por Price [1969] consiste en dividir la muestra polimérica en un número de partes tal que las heterogeneidades, siendo un número finito, residen solamente en pequeñas fracciones en las partes de la muestra. La muestra subdividida es usualmente fundida y suspendida en algún fluido. Esta suspensión de gotas es enfriada ya sea lenta o rápidamente a cualquier temperatura abajo de la de fusión (T_m). De ésta manera se mide la velocidad a la cual las gotas cristalizan. Si hay la presencia de un núcleo heterogéneo aun en pequeñas fracciones, el polímero cristaliza a ΔT relativamente bajos, si esto no ocurre la nucleación podrá ser homogénea.

2.1.1.3. Nucleación Primaria Heterogénea.

La nucleación primaria heterogénea es el fenómeno del nacimiento de pequeñas regiones cristalinas sobre alguna superficie heterogénea (impurezas, polvo, residuos de catalizador utilizados en la síntesis del polímero, irregularidades de los contenedores, partículas agregadas a propósito, fragmentos de cristales no fundidos, etc.) que se encuentra dispersa aleatoriamente en el polímero fundido [Mercier, 1990].

La cristalización de polímeros se origina, casi exclusivamente, a partir de un proceso de nucleación heterogéneo; ya que en la práctica resulta imposible purificar un sistema polimérico en estado fundido y/o en solución de tal forma que quede exento de heterogeneidades [Disther, 1968].

Este fenómeno ocurre a grados de superenfriamiento bajos a diferencia de la nucleación homogénea; por esta razón las heterogeneidades en cuya superficie tiene lugar este fenómeno frecuentemente son denominadas catalizadores de nucleación.

La nucleación heterogénea es generalmente un proceso instantáneo que implica una interacción entre la superficie y la fase a cristalizar. Si esta interacción es fuerte, todas las superficies ejercen su efecto tempranamente en el proceso a bajos ΔT . En este caso el número de regiones nucleadas y en crecimiento cristalino es constante con el tiempo. Si por el contrario, la interacción es débil, la velocidad de aparición de núcleos solo es modificada ligeramente y el cristal aparecerá esporádicamente [Price, 1969]. En este caso las superficies solamente llegan a ser activas a elevados ΔT (tal como ocurre en la nucleación homogénea) y por ésta razón se le conoce como nucleación pseudo-homogénea, sin embargo, a tiempos suficientemente grandes el número de centros de crecimiento llega a ser constante, lo cuál no es posible lograr en la nucleación homogénea. En la nucleación pseudo-homogénea el crecimiento isotérmico de esferulitas mostrará una distribución de tamaños ya que la cristalización tendrá lugar aun cuando se hayan agotado las heterogeneidades .

Se han reportado algunos experimentos [Price, 1969] que indican que la nucleación de esferulitas en la masas es de origen heterogéneo. Además se ha observado que en muchos sistemas poliméricos el tamaño de las esferulitas es uniforme.

Bajo condiciones isotérmicas de cristalización, éste se incrementa con el tiempo a una velocidad determinada la cuál depende de la temperatura de cristalización. Estos hechos indican que todos los cristales aparecieron al mismo tiempo, probablemente sobre un grupo

de heterogeneidades, y que todos crecieron con la misma velocidad .

De acuerdo a Price [1969] todas las heterogeneidades que son activas a una temperatura determinada son activas a temperaturas menores, pero solamente algunas de ellas son activas a temperaturas más altas, esto indica que la temperatura afecta el nivel de actividad de las heterogeneidades.

En un polímero fundido con alta viscosidad, las heterogeneidades se encuentran prácticamente inmóviles y las esferulitas reaparecen en el mismo lugar después de fundir y recristalizar [Price, 1969].

La capacidad de nucleación de superficies heterogéneas ha sido caracterizada cualitativamente examinando la morfología del polímero resultante del contacto del polímero con el sustrato. Dichas morfología, de acuerdo a Fitchmun y Newman [1970] se denominó morfología de superficie y se distinguen dos tipos: (1) Esferulítica [SPH] y (2) Transcristalina [TC]. Aunque una capa transcristalina es también de naturaleza esferulítica, el término de morfología superficial esferulítica es usado para referirse a las esferulitas nucleadas sobre el sustrato estando visiblemente aisladas unas de otras.

Los sustratos han sido clasificados cualitativamente por Chatterjee *et al.*[1975] en tres grupos los cuáles se mencionan a continuación en orden decreciente de su capacidad de nucleación:

1.- Sustratos muy activos. Estos sustratos son capaces de inducir transcristalinidad, además la nucleación es más favorecida en presencia del sustrato que cuando se encuentra el polímero en masa.

2.- Sustratos moderadamente activos. Este grupo es caracterizado por morfologías de superficie de los siguientes tipos (en orden decreciente de su capacidad de nucleación): (i) TC (en mayor proporción) + SPH; (ii) TC + SPH; (iii) SPH (en mayor proporción) + TC y (iv) SPH.

3.- Sustratos inactivos. Estos sustratos generan muy pocas o ninguna esferulita, por lo que éstas son nucleadas preferentemente en la masa del polímero.

Las morfologías mencionadas anteriormente son dependientes de la temperatura de cristalización del polímero.

Algunas observaciones experimentales del sustrato hechas por Chatterjee *et al.* [1975] son:

(a) Estructura química.- La similitud de la estructura química del sustrato y del polímero cristalino no es una condición necesaria para la existencia de una elevada capacidad de nucleación (transcrystalinidad).

(b) Tipo de celda unitaria cristalográfica.- La transcrystalinidad puede ser inducida por un sustrato cuya celda unitaria cristalográfica es de tipo diferente al del polímero cristalino.

(c) Parámetros de la celda unitaria.- Puede existir o no similitud en los parámetros de la celda unitaria tanto del sustrato como del polímero semicristalino cuando se observa una elevada capacidad de nucleación.

d) Grado de cristalinidad.- La cristalinidad del sustrato es una condición necesaria pero no suficiente para considerarlo un agente de nucleación de gran capacidad.

(e) Energía superficial.- La energía superficial del sustrato no determina su capacidad de nucleación. Sustratos con baja energía de superficie son capaces de inducir nucleación transcrystalina en polímeros.

En un medio heterogéneo un incremento en la temperatura de cristalización ocasiona cambios en la morfología de superficie de transcrystalina a esferulítica, este cambio no es abrupto y se debe a la disminución de la velocidad de nucleación en la masa a grados de superenfriamiento bajos. A temperaturas intermedias existe una mezcla de morfologías de

superficie (TC y SPH), además se ha observado que la velocidad de crecimiento lineal de la región transcristalina es similar a la velocidad de crecimiento radial de las esferulitas nucleadas en la masa del polímero, dichas velocidades son medidas a la misma temperatura de cristalización.

Un parámetro utilizado para caracterizar cuantitativamente la capacidad de nucleación del sustrato es la densidad de nucleación la cual se define como: número de núcleos/cm³ que aparecen a una temperatura de cristalización y tiempo dados [Chatterjee *et al.*, 1975]. Cuando la densidad de nucleación se mide en la interfase polímero-sustrato se representa como n_s y cuando se mide en la masa del polímero su símbolo es n_b . Al igual que n_s , la razón n_s / n_b puede ser utilizada como medida de la capacidad de nucleación, es decir, un valor elevado indica que el sustrato es un agente de nucleación efectivo. Binsbergen [1977] reportó que al enfriar lentamente desde el estado fundido un sistema polimérico que contiene un agente de nucleación finamente disperso, se origina una densidad de nucleación baja contrario a lo que sucede cuando el enfriamiento se lleva a cabo rápidamente. Además, determinó que la densidad de nucleación aumenta con el grado de superenfriamiento.

Otro parámetro que proporciona información cuantitativa de la capacidad de nucleación del sustrato es la energía superficial. Obteniendo datos experimentales de la velocidad de nucleación heterogénea como función de la temperatura se pueden calcular parámetros de energía interfacial, por ejemplo, $\sigma_s - \sigma_{os}$, en donde σ_{os} es la energía libre interfacial entre la superficie del sustrato y la cara del cristal polimérico y σ_s es la energía interfacial entre la superficie sustrato y la solución, dichos parámetros aparecen en la expresión matemática de la velocidad de nucleación heterogénea y se ha observado que un valor elevado corresponde a una buena capacidad de nucleación heterogénea [Chatterjee *et al.*, 1975].

Mercier [1990] reportó que la nucleación heterogénea puede tratarse de un mecanismo físico o químico, dependiendo de la reactividad química del polímero fundido.

2.1.1.3.1. Nucleación heterogénea física.

Han sido identificados con precisión dos mecanismos de nucleación heterogénea de origen físico. El primero es conocido como autonucleación, en el cual la nucleación del polímero fundido se debe a la presencia de fragmentos de sus propios cristales que a T_m permanecen sin fundir. El segundo mecanismo es denominado nucleación epitaxial de polímeros sobre sustratos inorgánicos y orgánicos. Un tercer tipo de nucleación heterogénea física que por llevarse a cabo en presencia de un agente externo, siendo éste alguna impureza propia de la síntesis del polímero o algún agente de nucleación agregado a propósito, no se puede considerar como autonucleación; ni tampoco se encuentra dentro de los límites de concordancia dimensional establecidos por la nucleación epitaxial. Este tipo se designará como nucleación heterogénea sobre impurezas. A continuación se menciona más ampliamente en que consiste cada mecanismo.

2.1.1.3.1.1. Autonuclación.

Uno de los primeros estudios del mecanismo de nucleación heterogénea fue hecho por Kovacs *et al.* [1966] quienes estudiaron el crecimiento de cristales en una solución polimérica. Estos autores observaron experimentalmente que cuando una solución polimérica es calentada por arriba de su temperatura de solubilidad (cuando los cristales poliméricos se funden en la masa, la temperatura de fusión se representa como T_m , pero cuando el proceso de fusión se lleva a cabo en solución la temperatura es representada como T_s , también conocida como temperatura de solubilidad), la turbidez desaparece, indicando una aparente disolución de los cristales poliméricos. Después de recristalizar la solución polimérica se observó que la velocidad de cristalización era fuertemente dependiente de la temperatura de solubilidad pues disminuyó al aumentar T_s hasta una temperatura límite, más allá de la cuál la velocidad de cristalización permanece constante.

Los experimentos realizados por Kovacs y colaboradores, confirmaron lo propuesto por Morgan [1954] quien determinó que los fragmentos cristalinos permanecen sin fundir por arriba de la temperatura de fusión del polímero, siendo su verdadera temperatura de fusión mayor a T_m .

Blundell *et al.* [1966] denominaron como T_s° la temperatura límite para la existencia de los fragmentos cristalinos en solución que actuarán como "semillas" favoreciendo la velocidad de cristalización. La cantidad total de material polimérico que constituye estos centros de crecimiento es mínimo y casi no se puede detectar y aún a temperaturas mucho menores a T_s es solamente una fracción insignificante de la solución polimérica total. Estos centros evidentemente están constituidos del mismo material de los cristales poliméricos, ya que cualquier heterogeneidad de distinta naturaleza química no podría ser destruida a un intervalo corto de temperatura y reconstruido nuevamente al momento de cristalizar el polímero.

Turnbull [1950] propuso que la presencia de fragmentos cristalinos en la masa y/o en solución aún a temperaturas mayores a T_m y/o T_s , respectivamente, era improbable a menos que estos fragmentos se encontrarán en el interior de las cavidades de impurezas contenidas en el polímero.

La morfología de los cristales resultantes de la autonucleación también fue determinada por Kovacs *et al.* [1966] quienes llegaron a la conclusión que la cantidad de núcleos y el tamaño final del cristal dependerá de la temperatura a la cuál se encuentre la solución polimérica respecto a T_s . Si la temperatura de la solución es mayor a T_s los cristales son grandes y el material es quebradizo. Si por el contrario la temperatura de la solución es menor a T_s los cristales son mucho más pequeños y de tamaño remarcadamente *uniforme*.

La autonucleación también ocurre en polímeros cristalizados a partir del estado fundido y fue estudiada sistemáticamente por Vidotto *et al.* [1969], el proceso en este caso fue considerado como un caso particular ideal de cristalización epitaxial.

2.1.1.3.1.2. Nucleación heterogénea epitaxial (Epitaxy en inglés).

El término "epitaxy" que literalmente significa "arreglo" fue introducido por Royer [1928] quien desarrolló una teoría de crecimiento epitaxial basada en una concordancia estructural.

La nucleación epitaxial es un mecanismo heterogéneo físico que da lugar al crecimiento orientado de una fase cristalina sobre la superficie de un sustrato el cuál también es cristalino, dicho crecimiento se debe encontrar dentro de los límites que marca el % de concordancia de una de las dimensiones de la celda unitaria [Mauritz *et al.*, 1978]. El proceso se representa en la Fig. 2.5 en donde se puede observar una concordancia de una de las dimensiones (4.45 Å) tanto en el sustrato como en la fase polimérica depositada.

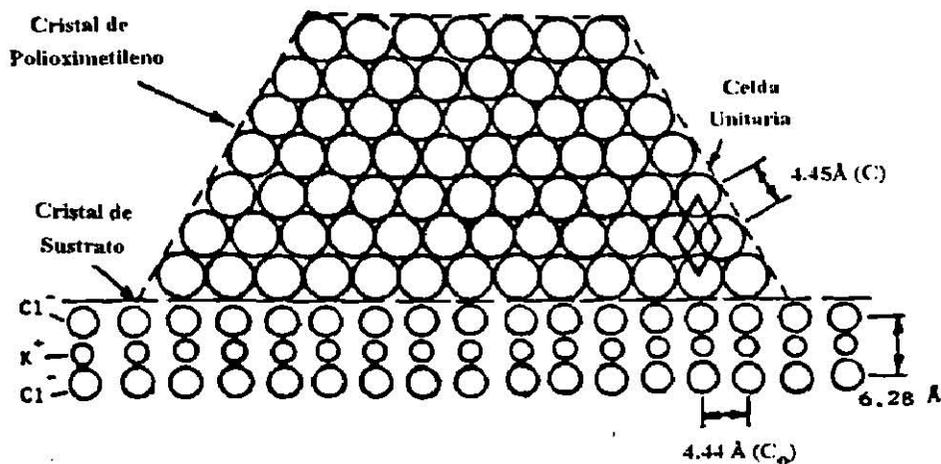


Fig. 2.5 Red cristalina hexagonal de polioximetileno (POM) sobre $(001)_{\text{KCl}}$ ilustrando la concordancia de una de sus dimensiones. [Kiss *et al.*, 1967]

El grado de no concordancia entre espacios atómicos o moleculares es generalmente medida por la cantidad $(C-Co)/Co$, expresada como porcentaje, donde C y Co son las distancias de concordancia de las redes cristalinas en la dirección de interés de la fase adsorbida y de la fase del sustrato, respectivamente. El crecimiento epitaxial se considera generalmente dentro de un 15% de no concordancia [Mauritz *et al.*, 1978].

La cristalización epitaxial de polímeros sobre sustratos de naturaleza inorgánica, orgánica y/o polimérica han sido motivo de algunas publicaciones [Willems, 1967; Mauritz *et al.*, 1978].

En general, la acción del sustrato es aumentar la capacidad de nucleación de una segunda fase cristalina a través de la disminución de la energía libre de activación debido a la existencia de un campo de fuerza cercano a la superficie del sustrato. Este campo de fuerza no solo es función de la constitución química del sustrato, sino también de su arreglo geométrico [Mauritz *et al.*, 1978].

Además de actuar como catalizador de la nucleación, el sustrato será capaz de inducir arreglos cristalinos que no son comunmente observados bajo condiciones ordinarias. Por ejemplo, existe la posibilidad de cristalizar un polímero epitaxialmente sobre sustratos de metales alcalinos halogenados a un rango de temperatura elevada, temperatura a la cuál en condiciones normales los cristales poliméricos unitarios estarían fundidos [Mauritz *et al.*, 1978].

Mauritz *et al.*[1978] determinaron que la cinética de crecimiento epitaxial, la morfología y la estructura molecular del depósito polimérico dependen de parámetros tales como:

1. El peso molecular, la distribución de peso molecular, la naturaleza química, la conformación y las estructuras cristalinas del polímero.
2. La concentración del polímero en un solvente dado.
3. La constitución química, la simetría estructural y las dimensiones de la red cristalina del sustrato, el grado de concordancia dimensional del sustrato y de la fase polimérica.
4. La naturaleza química del solvente y la interacción polímero-solvente-sustrato.
5. La temperatura.

La nucleación epitaxial puede ocurrir en solución y/o a partir del estado fundido. Sin embargo, debido a que las macromoléculas que se encuentran en una solución diluida presentan una considerable movilidad y flexibilidad, y asumiendo la existencia de una baja energía de solvatación, una cadena polimérica puede ser atraída por el sustrato y depositarse sobre su superficie para después adquirir una estructura arreglada. Es claro que esta condición es más difícil de lograr en el estado fundido debido a que la movilidad molecular resulta disminuida de manera considerable, aún a una temperatura elevada.

Fisher [1958]; Willems [1958] y Koutsky *et al* [1967] reportaron que varios metales alcalinos halogenados (combinaciones de Li, Na, K y Rb con F, Cl, Br y I) actúan como agentes de nucleación epitaxial en soluciones diluidas de PE. Sin embargo, se determinó que dichos compuestos tienen poca influencia en la cristalización de PE en masa, ya que al grado de superenfriamiento al cuál llegan a ser activos está muy próximo al ΔT al cuál las impurezas naturales del polímero ejercen su efecto nucleante.

2.1.1.3.1.3. Nucleación heterogénea con impurezas.

En este grupo se consideran los mecanismos de nucleación heterogénea que por llevarse a cabo en presencia de agentes externos, tales como residuos de catalizadores, polvo, irregularidades de los contenedores, partículas agregadas a propósito, etc. no se considera un proceso de autonucleación ni tampoco se encuentra dentro de los límites de concordancia epitaxial.

Binsbergen [1977] ha realizado numerosas investigaciones relacionados con la nucleación de polímeros semicristalinos sobre impurezas.

Binsbergen [1970] encontró que algunos materiales con elevada energía de superficie, tales como Ag y Au, son buenos nucleantes para poliolefinas.

De acuerdo a los resultados de Binsbergen [1970;1977], se puede inferir que tanto la temperatura como la energía de superficie son factores que influyen en el proceso de nucleación, propone que una disminución lenta de la temperatura de un sistema polimérico en estado fundido da lugar a una densidad de nucleación menor a la que se obtendría con un enfriamiento rápido. Sin embargo, hasta el momento no se ha realizado ningún estudio sistemático que correlacione estas y otras propiedades físicas con el fenómeno de nucleación heterogénea.

En éste contexto se manejará en el presente trabajo la hipótesis de que algunas propiedades físicas de los nucleantes tales como capacidad calorífica, expansión térmica y conductividad térmica, así como la energía libre superficial, pueden ejercer alguna influencia en la nucleación de polímeros semicristalinos. Por lo que se ha estudiado influencia en la nucleación de polímeros semicristalinos. Por lo que se ha estudiado el comportamiento de materiales con tales propiedades físicas en valores extremo actuando en un polímero semicristalino (PET).

A continuación se consideran más ampliamente las propiedades físicas en estudio.

1. Capacidad calorífica .

La capacidad calorífica de un material es el incremento de su contenido de energía por grado de aumento de temperatura [Tippens, 1987]. Esta definición se representa como:

$$\text{Capacidad calorífica} = Q/\Delta T \quad (22)$$

Sus unidades en S.I. son cal/°C y en el sistema inglés son Btu/°F.

Frecuentemente los valores de capacidad calorífica se dan como capacidad calorífica específica (también denominado como calor específico) y se define como la cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de una unidad de masa:

$$C=Q/m\Delta T \quad (23)$$

$$C [=] \text{Joule/Kg}^\circ\text{K, cal/gr}^\circ\text{C o Btu/lb}_m^\circ\text{F}$$

La energía requerida para aumentar la temperatura de un material desde su estado de energía mínimo en el cero absoluto se puede dividir en:

- a) Energía vibracional por medio de la cual los átomos vibran alrededor de su posición cristalina con una amplitud y frecuencia que depende de la temperatura.
- b) Energía rotacional para moléculas en gases, líquidos y cristales que contienen grados rotacionales de libertad.

- c) Aumento del nivel de energía de electrones en la estructura y,
- d) Cambio de posición atómica (orientación magnética, alteración de la estructura de los cristales).

Todos estos cambios corresponden a un incremento en la energía interna y son acompañados por un incremento en la entropía configuracional.

El calor específico de un sólido se mide generalmente a presión constante (presión atmosférica), C_p , pero como su valor debe incluir también el trabajo realizado en la expansión cuando la temperatura se eleva, las capacidades caloríficas deben ser comparadas más bien a volumen constante que a presión constante [Smith y Van Ness, 1985].

El principio de la equipartición de la energía se aplica para demostrar la existencia de la capacidad calorífica en materiales sólidos. Dicho principio propone que la capacidad calorífica engloba principalmente la energía de traslación, de rotación y vibración molecular. Cada tipo de rotación debe contribuir con una cantidad igual a $1/2R$ a la capacidad calorífica molar de una sustancia gaseosa, mientras que cada forma de vibración contribuye con una cantidad R [Glasstone, 1952]. Debido a que las vibraciones moleculares se presentan en varias direcciones es válido considerar que las vibraciones se efectúan en tres direcciones independientes. Puesto que cada forma de vibración contribuye con una cantidad de energía R al contenido energético total de la capacidad calorífica molar a volumen constante, los tres tipos de vibración proporcionarán una capacidad calorífica molar (o atómica) igual a $3R$, o sea $5.96 \text{ cal / gr. átomo } ^\circ\text{C}$.

La capacidad calorífica aumenta con la temperatura, siendo más notable este efecto en los elementos livianos, tales como berilio, carbono y boro, cuyos calores específicos son excepcionalmente bajos a temperaturas ordinarias [Glasstone, 1952].

En 1907 Albert Einstein aplicó la teoría de los cuantos para calcular capacidades caloríficas atómicas. Propuso que todos los átomos vibran con la misma frecuencia pero con

amplitudes diferentes, es decir con diferente cantidad de energía de vibración. Dicha cantidad de energía es función directa de la temperatura, es decir, a temperaturas muy bajas la gran mayoría de los átomos tendrá una energía pequeña o nula, y por consiguiente la contribución energética a la capacidad calorífica será pequeña; conforme aumenta la temperatura se incrementa la energía de vibración de los átomos, y la capacidad calorífica aumentará hasta el valor límite de $3R$. Sin embargo, experimentalmente se observó que la disminución de la capacidad calorífica molar con el descenso de la temperatura era menor al propuesto por Einstein. Posteriormente Debye (1912) propuso una ecuación para expresar la capacidad calorífica atómica a volumen constante como función de la temperatura considerando que las frecuencias de vibración de los átomos no son constantes, sino que varían a través del sólido desde cero hasta un cierto valor máximo que depende de la naturaleza del sólido. La ecuación de Debye expresa que la capacidad calorífica de un elemento a cualquier temperatura está determinada por una cantidad θ , denominada temperatura característica, definida por:

$$\theta = hv_m/k \quad (24)$$

donde:

h es la constante de Planck

k es la constante de Boltzmann

ν_m es la frecuencia de vibración máxima de los átomos en el sólido considerado.

Si θ es pequeña, como en el caso de los elementos más pesados, la capacidad calorífica C_v aumentará rápidamente al principio al haber un aumento de temperatura y luego con más lentitud hacia el valor límite de $3R$. Por otra parte, si el valor de θ es grande, la capacidad calorífica aumenta lentamente a medida que la temperatura se incrementa, pero alcanza el mismo límite $3R$.

A temperaturas muy bajas la ecuación de Debye para la capacidad calorífica molar se reduce a la siguiente expresión:

$$C_v = 464.5(T/\theta)^3 \quad (25)$$

donde: T es la temperatura absoluta

Puesto que θ es una constante para cada sustancia, la capacidad calorífica molar de un sólido debe ser directamente proporcional a T^3 .

La ecuación de Debye se aplicó a los elementos que cristalizan en el sistema cúbico así como a numerosos metales del sistema hexagonal y también a haluros alcalinos, [Glasstone, 1952]. Lewis y Gibson (1917) demostraron que la ecuación de Debye se podía usar para representar la variación de las capacidades caloríficas de numerosos elementos no metálicos, y aún de algunos compuestos en función de la temperatura .

Otra forma comunmente usada para representar la dependencia de la temperatura en relación con C_p en lo que respecta a sólidos, es mediante ecuaciones empíricas de la forma:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2} \quad (26)$$

donde α , β y γ son constantes características del material estudiado [Smith y Van Nees, 1985]. Existen tablas que contienen datos de C_p de elementos y componentes sólidos [Kelley, 1960] Un valor bajo de capacidad calorífica significa que se absorberá dentro del material una cantidad menor a la de la energía de movimiento y será utilizada para aumentar la temperatura del material, por lo tanto habrá más energía disponible para trasferencias posteriores.

2. Expansión térmica.

Uno de los efectos más comunes que produce un cambio de temperatura es un cambio en las dimensiones de los materiales. Con pocas excepciones, todas las sustancias se dilatan cuando la temperatura aumenta. Los átomos de un sólido se mantienen unidos en un arreglo regular debido a la acción de fuerzas secundarias. A cualquier temperatura los átomos vibran con cierta frecuencia y amplitud. A medida que la temperatura aumenta la amplitud de la vibración atómica se incrementa, dando como resultado un cambio que modifica las dimensiones del sólido. El cambio en alguna dimensión del sólido se denomina dilatación lineal. Se ha descubierto experimentalmente que el incremento en una dimensión particular es directamente proporcional a la dimensión original y al cambio de temperatura, [Tippens, 1987]. Un esquema típico se muestra en la Fig. 2.6.

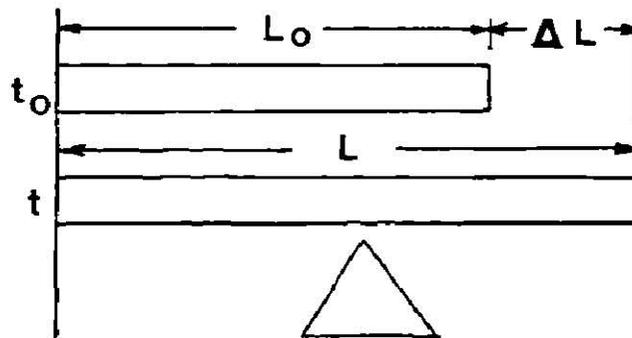


Fig. 2.6 Dilatación lineal
[Tippens, 1985]

El cambio proporcional en longitud está dado por:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad (27)$$

en donde α es la constante de proporcionalidad y se llama coeficiente de dilatación lineal. Sus unidades son $1/^\circ\text{C}$ o $1/^\circ\text{F}$. Es una propiedad del material.

El cambio en dos dimensiones se llama dilatación superficial y se representa en la

Fig. 2.7

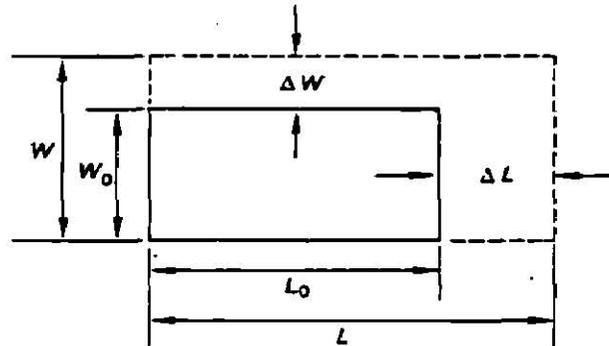


Fig. 2.7 Dilatación superficial.
[Tippens, 1985]

Tanto el ancho del material como su longitud se dilatarán con la velocidad establecida por la ecuación (27). Por lo tanto, la nueva longitud y ancho están dados por:

$$L = L_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (28)$$

$$W = W_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (29)$$

Se puede deducir una expresión para la dilatación superficial al encontrar el producto de las dos ecuaciones anteriores:

$$LW = L_0W_0(1 + \alpha\Delta T)^2 \quad (30)$$

Desarrollando el cuadrado del binomio y despreciando el término que contiene α^2 ya que los valores de α son del orden de 10^{-5} se obtiene:

$$LW = L_0W_0(1 + 2\alpha\Delta T)$$

Reordenando la ecuación y considerando $A=LW$ se obtiene finalmente:

$$\Delta A = \gamma A_0 \Delta T \quad (31)$$

donde $\gamma = 2\alpha$ y se llama coeficiente de dilatación superficial.

Cuando un cuerpo modifica sus dimensiones tridimensionalmente se dice que ha sufrido una dilatación volumétrica. Mediante un razonamiento similar al empleado en el caso anterior se obtiene la siguiente relación:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \quad (32)$$

donde β es el coeficiente de dilatación cúbica y representa la variación relativa de volumen dV/V dividida por la variación de temperatura dT ; o sea,

$$\beta = (1/V) (dV/dT) \quad (\text{a presión cte.}) \quad (33)$$

El coeficiente de dilatación cúbica se calcula a menudo a partir de una ecuación empírica entre la densidad ρ y la temperatura a presión constante. Cuando no es factible este procedimiento se emplean métodos ópticos basados en las interferencias luminosas [Sears y Zemansky, 1975].

El coeficiente de dilatación cúbica no es sensible a los cambios de presión, pero sí varía notablemente con la temperatura.

El incremento general del volumen con la temperatura está determinado principalmente por el incremento en la amplitud de las vibraciones atómicas, la repulsión entre átomos cambia más rápidamente con la separación atómica provocando que la atracción disminuya. En un sólido cristalino las celdas unitarias incrementan su energía y el aumento de la amplitud de las vibraciones conduce a un aumento en la separación atómica lo que corresponde a una expansión del enrejado cristalino.

Generalmente la dilatación de un objeto que se calienta es isotrópica, es decir, que es la misma en todas las direcciones. Sin embargo, para cristales fuertemente anisométricos el coeficiente de expansión en una dirección puede ser negativa, y la expansión volumétrica resultante puede ser muy baja.

El valor absoluto del coeficiente de expansión está relacionado a la estructura del cristal y a la intensidad o fuerza de enlace. Los materiales con una fuerza de enlace elevada, tal como tungsteno, diamante, etc, tienen un bajo coeficiente de expansión térmica [Kingery *et al*, 1975].

3. Conductividad térmica.

Esta propiedad se refiere a la cantidad de calor conducido a través de un cuerpo debido a un gradiente de temperatura; la energía calorífica se transfiere mediante colisiones moleculares de las temperaturas más altas a las más bajas. En este proceso de conducción también participa el movimiento de los electrones libres dentro de la sustancia. Estos electrones se separan de sus átomos y quedan en libertad para moverse de átomo en átomo cuando se estimulan tanto eléctrica como térmicamente. La mayor parte de los metales son buenos conductores del calor ya que tienen cierto número de electrones libres que pueden distribuirlo además del que se propaga por la agitación molecular. En los sólidos la energía térmica se puede conducir, además de la forma descrita anteriormente, como energía vibracional en la estructura de red del material. No obstante, en general, este último modo de transferencia de energía no es tan grande como el transporte por electrones y por esta razón los buenos conductores eléctricos son casi siempre buenos conductores del calor [Tippens, 1987; Holman, 1986].

Es un hecho experimental que la transferencia de calor se lleva a cabo desde la región de mayor temperatura hacia la de menor temperatura. Bajo estas circunstancias se dice que el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura y se representa como:

$$Q = - K \partial T / \partial x \quad (34)$$

donde:

Q es el flujo de calor por unidad de area o densidad de calor en la dirección x

K es una medida de la capacidad que tiene una sustancia para conducir calor. Se conoce como conductividad térmica. Las unidades de K son W/m²K

La Ec.(34) se conoce como Ley de Fourier de conducción de calor [Manrique, 1981]

4. Energía libre superficial.

La tensión superficial (γ) de un sólido es definida como el trabajo reversible (W_r) requerido para la creación de una nueva superficie y se representa como:

$$dW_r = \gamma dA \quad (34)$$

El aumento de la superficie de un sólido se lleva mediante la adición de átomos a la superficie. El trabajo requerido para deformar la superficie de un sólido es una medida del esfuerzo superficial el cuál puede ser de compresión o tensión y generalmente es diferente a γ . La especificación de las condiciones bajo las cuales éste trabajo superficial es realizado, permite a la tensión superficial estar relacionada a otras propiedades termodinámicas del sistema. Considerando un sistema multicomponente de dos fases como el que se muestra en la Fig. 2.8.

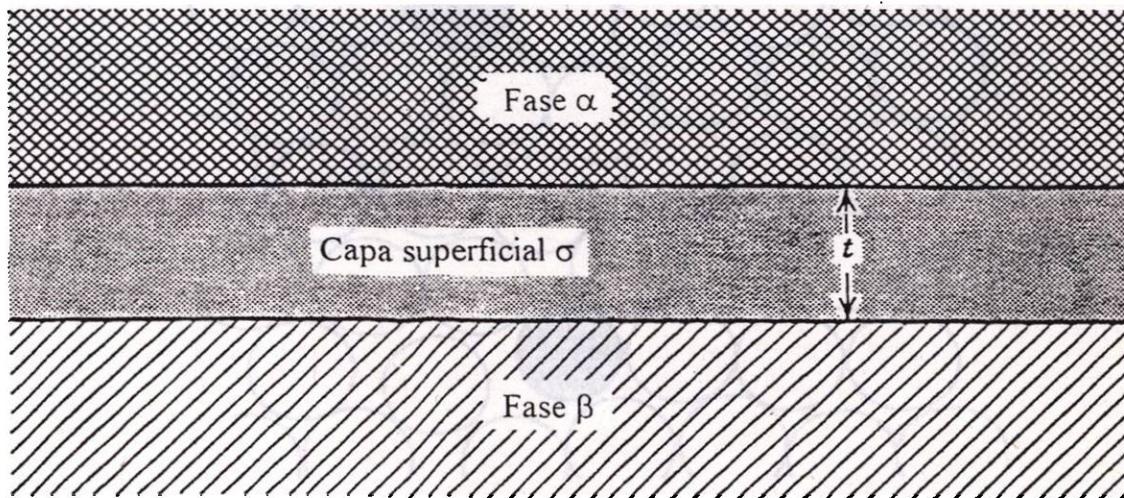


Fig. 2.8 Capa superficial σ de espesor t entre fases.
[Kingery *et al*, 1975]

De acuerdo a la primera y segunda leyes de la termodinámica, la variación de la energía interna "U" y de la energía libre de Gibbs "G" de este sistema, desde un estado de equilibrio a otro, se expresa como:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (35)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (36)$$

De esta forma se puede definir la tensión superficial en relación a la energía interna y a la energía libre como:

$$\gamma = (\partial U / \partial A)_{S, V, n_i} = (\partial G / \partial A)_{P, T, n_i} \quad (37)$$

Para llevar una molécula del interior de un sólido a la superficie del mismo se debe suministrar energía, la cual es necesaria para la ruptura de enlaces. Por lo tanto, la energía de una molécula de la superficie de los sólidos es mayor que la de una molécula del interior. Castellan [1985] reportó que una molécula superficial está unida con solo un 75% de la energía de unión de una molécula del interior. Lo anterior se representa en la Fig. 2.9.

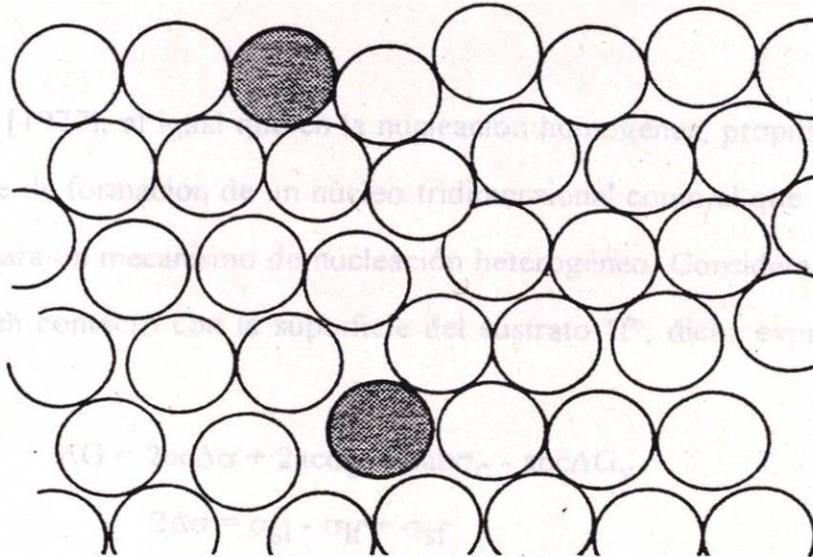


Fig. 2.9 Corte transversal de un sólido ilustrando la diferencia en los alrededores de un átomo superficial y un átomo interno.
[Kingery *et al*, 1975]

La energía de superficie se define como el incremento en la energía libre por unidad de área para la formación de una nueva superficie. A partir de la ecuación (37) y considerando un cambio finito en el área superficial a P, T y n_i constantes obtiene:

$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA = \gamma (A_2 - A_1) \quad (38)$$

En los sólidos cristalinos el aumento de superficie no implica cambios en la orientación cristalográfica original en la nueva superficie. No obstante que γ es función de la orientación.

En general, diferentes estructuras cristalográficas tienen diferente energía de superficie. Las superficies que son planas y formadas por paquetes atómicos muy densos, tienen baja energía superficial y por consecuencia son más estables [Kingery *et al*, 1975].

2.1.1.3.2. Modelos

Binsbergen [1977], al igual que en la nucleación homogénea, propuso una expresión para la energía libre de formación de un núcleo tridimensional como el que se muestra en la Fig. 1, pero ahora para un mecanismo de nucleación heterogéneo. Considerando que la cara α del núcleo está en contacto con la superficie del sustrato "f", dicha expresión está dada por:

$$\Delta G = 2bc\Delta\sigma + 2ac\sigma_b + 2ab\sigma_c - abc\Delta G_v \quad (39)$$

donde:

$$2\Delta\sigma = \sigma_{sl} - \sigma_{lf} + \sigma_{sf}$$

σ_{sl} = energía libre interfacial cristal-liquido

σ_{sf} = energía libre interfacial cristal-sustrato

σ_{lf} = energía libre interfacial líquido-sustrato

Cuando $\Delta\sigma < \sigma_a$ la nucleación, heterogénea predomina sobre la nucleación homogénea.

Derivando parcialmente la Ec.(39) respecto a cada dimensión del núcleo, igualando a cero y resolviendo las ecuaciones resultantes de forma simultánea, se obtienen las dimensiones que definen a un núcleo crítico. De esta forma se obtiene

$$a^* = 4\Delta\sigma/\Delta G_v \quad (40)$$

$$b^* = 4\sigma_b/\Delta G_v \quad (41)$$

$$c^* = 4\sigma_c/\Delta G_v \quad (42)$$

Sustituyendo las Ecs.(40), (41) y (42) en la Ec.(39) se obtiene la expresión de ΔG^* :

$$\Delta G^* = 32 \sigma_b \sigma_c \Delta\sigma / (\Delta G_v)^2 \quad (44)$$

La Ec.(2) también se puede aplicar para obtener la expresión de velocidad de nucleación heterogénea sustituyendo la Ec.(44).

Al igual que en el caso homogéneo, la nucleación heterogénea se puede efectuar tanto en solución como en masa con posibilidades de desarrollar núcleos de cadena doblada o también tipo paquete. Price [1969] desarrolló las ecuaciones que representan cada uno de estos casos:

2.1.1.3.2.1. Nucleación en solución con núcleos de cadena doblada.

La energía libre de formación de un núcleo como el que se muestra en la Fig. 2.3 (pag.10) está dada por:

$$\Delta G = -v\mu\eta a_0 b_0 c_0 \Delta G_v + 2\mu\nu a_0 b_0 \sigma_e + 2\eta\mu c_0 b_0 \sigma + v\eta a_0 c_0 \Delta\sigma \quad (45)$$

donde: $\Delta\sigma = \sigma + \sigma_{OS} - \sigma_S$

σ_{OS} = Energía libre interfacial entre la superficie del sustrato y la cara del cristal polimérico.

σ_s = Energía libre interfacial entre la superficie del sustrato y la solución.

Esta ecuación puede derivarse parcialmente respecto a cada una de las dimensiones del núcleo y obtener la expresión de sus dimensiones críticas:

$$a_0 v^* = 4\sigma / \Delta G_v \quad (46)$$

$$c_0 \eta^* = 4\sigma_e / \Delta G_v \quad (47)$$

$$b_0 \mu^* = 4\Delta\sigma / \Delta G_v \quad (48)$$

Sustituyendo las Ecs.(46), (47) y (48) en la Ec.(45) se puede obtener la expresión de ΔG^* , la cuál al sustituirse en la Ec.(2) se obtiene la velocidad de nucleación heterogénea:

$$I = I_0 \exp [- \Delta F^* / kT] \exp [- (16\sigma\sigma_e(\Delta\sigma)Tm^2) / (kT(\Delta T)^2(\Delta H_v)^2)] \quad (49)$$

2.1.1.3.2.2. Nucleación en solución con núcleos tipo paquete.

Considerando que la cara AC de un núcleo como el mostrado en la Fig. 2.4 (pag.10), está en contacto con el sustrato que se forma en una solución diluida, la energía libre necesaria para su formación esta dada por:

$$\Delta G_{pb} = - v\mu l a_0 b_0 \Delta G_v + 2\sigma l \mu b_0 + v a_0 l \Delta\sigma + 2\mu v a_0 b_0 [\sigma_e - kT \ln v_2 / 2a_0 b_0] \quad (50)$$

Derivando parcialmente esta última expresión respecto de cada una de las dimensiones del núcleo, igualando a cero y resolviendo de manera simultanea se obtiene:

$$a_0 v^* = 4\sigma / \Delta G_v \quad (51)$$

$$b_0 \mu^* = 4\Delta\sigma / \Delta G_v \quad (52)$$

$$l^* = (4 / \Delta G_v) (\sigma_e - kT \ln v_2 / 2a_0 b_0) \quad (53)$$

Siguiendo el mismo procedimiento de los casos anteriormente descritos se puede conocer la expresión del trabajo mínimo necesario para la formación de un núcleo crítico. Sustituyendo las Ecs.(51), (52) y (53) en la Ec.(50) y finalmente sustituyendo en la Ec.(2) se obtiene la expresión de la velocidad de nucleación para este caso:

$$I = I_0 \exp(-\Delta F^* / kT) \exp\left[\frac{-16\sigma}{(\Delta\sigma)Tm^2} / kT(\Delta T)^2(\Delta H_v)^2\left(\frac{\sigma_e - kT \ln v_2}{2a_0b_0}\right)\right] \quad (54)$$

Al igual que en la nucleación homogénea, si la solución es diluida la velocidad de formación de un núcleo tipo paquete es menor que la velocidad de formación de un núcleo de cadena doblada.

2.1.1.3.2.3. Nucleación en masa (bulk) con núcleos de cadena doblada.

La expresión matemática de la velocidad de nucleación es similar a la Ec.(49) excepto que las energías interfaciales son medidas respecto del estado fundido del polímero, además T_m y ΔH_v son respectivamente la temperatura de fusión y el calor de fusión de los cristales poliméricos en masa.

2.1.1.3.2.4. Nucleación en masa (bulk) con núcleos tipo paquete.

Considerando la formación de un núcleo como el mostrado en la Fig.2.4 (pag.10), suponiendo que la cara AC está en contacto con el sustrato y efectuando el procedimiento seguido hasta ahora, se puede obtener una expresión similar a la de la Ec.(21) excepto que el término de " $2lva_0\sigma$ " de ésta última se sustituye por " $lva_0\Delta\sigma$ ".

Las dimensiones del núcleo crítico, el trabajo mínimo para su formación, así como su velocidad de nucleación se pueden obtener aplicando el mismo procedimiento.

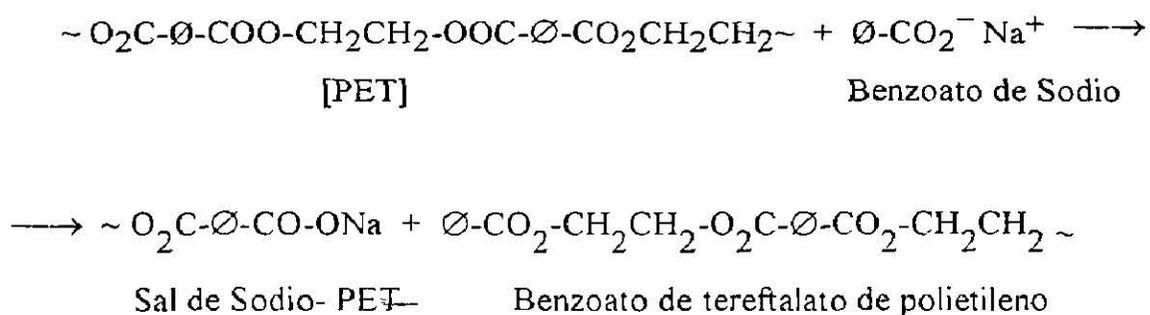
2.1.1.3.3. Nucleación heterogenea química.

Los agentes nucleantes que favorecen la nucleación química son de naturaleza orgánica y no se comportan como sustratos heterogeneos inertes sino que se disuelven en el polímero fundido y actúan como verdaderos reactivos químicos [Mercier,1990]. Esta reacción es acompañada por la ruptura de la cadena del polímero seguida por la precipitación de una especie polimérica con grupos iónicos terminales que finalmente puede formar un agregado en estado sólido dentro del polímero fundido.

Legras *et al.* [1983] reportaron que el 2-clorobenzoato actúa como un sustratos efectivo que promueve la nucleación química en PET.

Se observó experimentalmente una variación en la viscosidad del polímero fundido, así como una disminución significativa de su peso molecular al agregar agentes químicos que promueven la nucleación química [Legras (*et. al.*), 1984]. Estos resultados confirman la ruptura de la cadena polimérica, lo que finalmente conduce a la disminución de las propiedades mecánicas del material.

García [1984] investigó la nucleación heterogénea del PET, la cuál fué promovida por sales metálicas. Esta investigadora determinó que la estructura química del aditivo es un factor que tiene influencia en la eficiencia de nucleación y propuso que sales nucleantes altamente eficaces como el benzoato de sodio convierten los grupos carboxilos en grupos carboxilatos en el PET como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



García [1984] propuso que la eficiencia de nucleación de la sal metálica en PET resulta de la formación del sistema sal metálica-PET que tiene una influencia directa en la nucleación. También encontró que sales alcalinas de ácidos comparables en su grado de acidez al ácido tereftálico son buenos candidatos como aditivos de nucleación. El mecanismo por medio del cual la sal polimérica nuclea es todavía desconocido. Sin embargo se propuso la formación del agregado metálico como precursor del núcleo. Dekoninck *et al.* [1989] proporcionaron información acerca de la formación de grupos terminales de carboxilatos metálicos en PET en presencia de sales metálicas debido a la ruptura de los enlaces ester del polímero y demostraron la importancia de dichos grupos terminales en el proceso de nucleación. Estos autores propusieron que la elevada eficiencia de nucleación de las sales de sodio en PET no es debida al aditivo sino a los productos de reacción. Ellos también observaron que la eficiencia de nucleación no es estable, pues disminuye significativamente con el tiempo de mezclado; esta inestabilidad se debe a que las cadenas terminales de carboxilatos metálicos reaccionan nuevamente dando lugar a la formación de nuevos productos lo cual implica una disminución en la concentración de las cadenas iónicas terminales y una subsecuente pérdida en la eficiencia de nucleación. [Mercier, 1990] reportó el mecanismo por el cual el PET nuclea químicamente. Propuso que cuando el polímero reacciona químicamente con el agente de nucleación se origina una ruptura de la cadena polimérica y la subsecuente producción de cadenas iónicas terminales las cuales se agrupan y forman verdaderos agentes de nucleación. En el caso de poliésteres aromáticos, las cadenas iónicas terminales son inestables a altas temperaturas, ya que dichas cadenas reaccionan entre sí reconstruyéndose ocasionando una disminución de la velocidad de cristalización.

El tiempo y la temperatura de mezclado del sistema polímero-nucleante son factores que afectan considerablemente a la velocidad de cristalización del polímero.

Un mezclado a temperaturas elevadas durante largo tiempo favorece nuevamente la reacción entre sí de las cadenas iónicas terminales dando lugar a la formación de productos que impiden una alta velocidad de cristalización del sistema [Mercier, 1990].

2.1.2. Nucleación Secundaria.

Flory y McIntyre [1955] determinaron experimentalmente que el proceso de crecimiento de los cristales poliméricos presentaba características exponenciales de la velocidad de crecimiento como función de la temperatura de cristalización (o grado de superenfriamiento). Además se dieron cuenta de la semejanza que existe entre las constantes de la velocidad de nucleación, las cuales dependen exponencialmente de la temperatura de cristalización al igual que la velocidad lineal de crecimiento de cristales, esto los llevó a proponer que el crecimiento de una fase cristalina polimérica es un proceso que depende del fenómeno de nucleación.

El modelo de Lauritzen/ Hoffman (LH) fue propuesto para explicar el crecimiento de cristales poliméricos por un mecanismo de nucleación secundaria. Este modelo fue primordialmente propuesto para la cristalización en solución [Lauritzen y Hoffman, 1960]. La primera proposición teórica formal del modelo fue hecha por Lauritzen y Hoffman [1973] los cuales establecieron que la cristalización es un proceso controlado por la nucleación en donde una barrera de energía libre resultante de la creación de superficies cristalinas debe ser vencida para que las etapas posteriores finales lleven a una región de crecimiento estable.

Un parámetro introducido en el modelo LH es representado por Ψ . Este parámetro varía de cero a uno y determina la forma en que se divide la energía libre de cristalización en la adición de un elemento de longitud "L" sobre una superficie.

Cuando $\Psi = 0$ algunos segmentos de la cadena polimérica son físicamente adsorbidos sobre el sustrato y después son transportados a lo largo de la superficie hasta formar finalmente una porción de cristalización. Lo anterior se representa en la Fig. 2.10 .

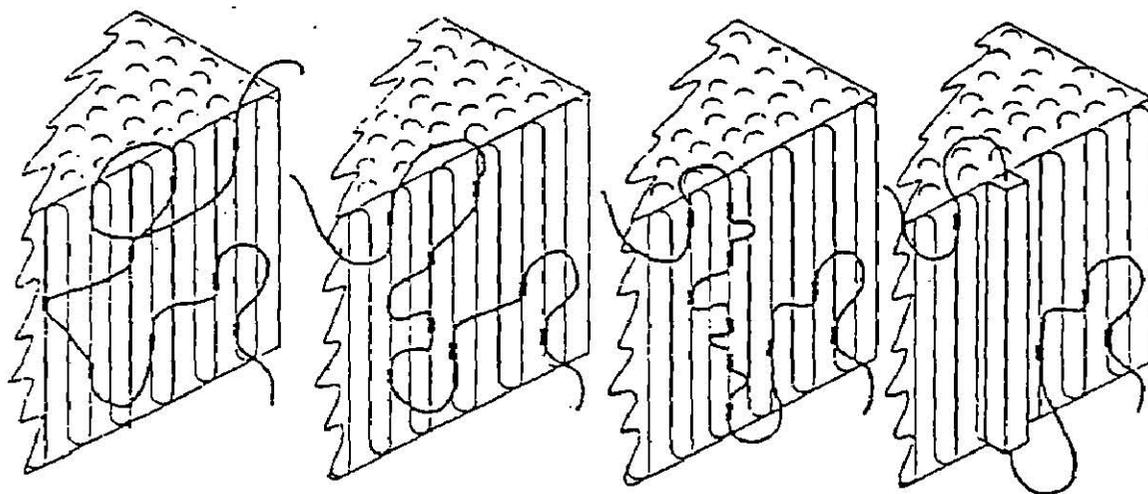


Fig. 2.10 Superficie de adsorción, migración y transporte de la cadena polimérica para formar una porción de cristalización.
[Hoffman *et al.*,1976]

Un modelo que representa el proceso de nucleación secundaria y el crecimiento de un cristal de cadena doblada se muestra en la Fig. 2.11.

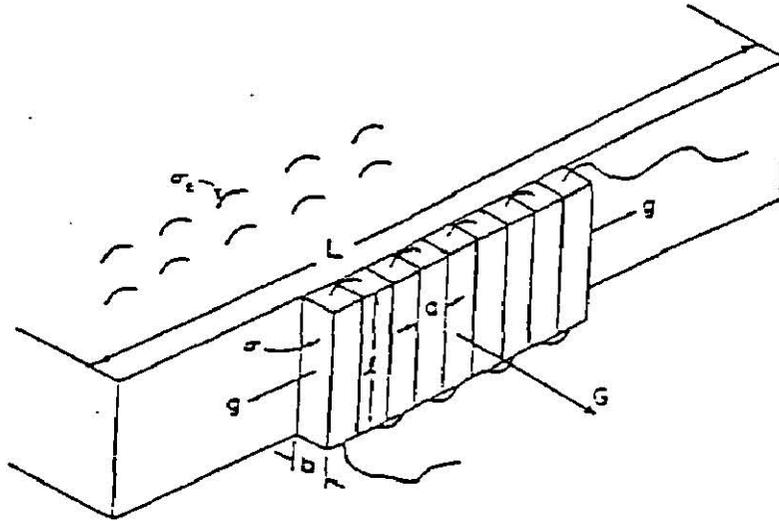


Fig. 2.11 Modelo de nucleación secundaria y crecimiento de un cristal de cadena doblada.
[Hoffman *et al.* 1976]

En base a la Fig. 2.11 Hoffman *et al.* [1976] propusieron que la velocidad de crecimiento, G , es función de la velocidad de crecimiento lateral y de la velocidad de nucleación [i]. Una disminución o un aumento en el grado de superenfriamiento da lugar a tres regímenes de crecimiento debido a las diferencias en el proceso de nucleación superficial.

Régimen I.

Un núcleo se forma primero y posteriormente se extiende lateralmente. Este proceso de crecimiento da lugar a la formación de una nueva capa cristalina. Dicha capa es depositada antes de depositarse un segundo núcleo sobre la superficie. Bajo estas circunstancias, la velocidad de crecimiento lateral, g , es mucho más grande que la velocidad de nucleación superficial, i , y la velocidad de crecimiento neto es controlada por la nucleación.

Régimen II.

En este caso antes de que se complete una capa cristalina, tiene lugar la formación de nuevos núcleos. En este régimen la velocidad de crecimiento nete es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de nucleación superficial.

Régimen III.

En este caso, la velocidad de nucleación superficial es mucho mayor a la velocidad de crecimiento lateral, por lo que la formación de núcleos tiene lugar sobre una superficie parcialmente cubierta.

Estos regímenes de crecimiento se representan en la Fig. 2.12.

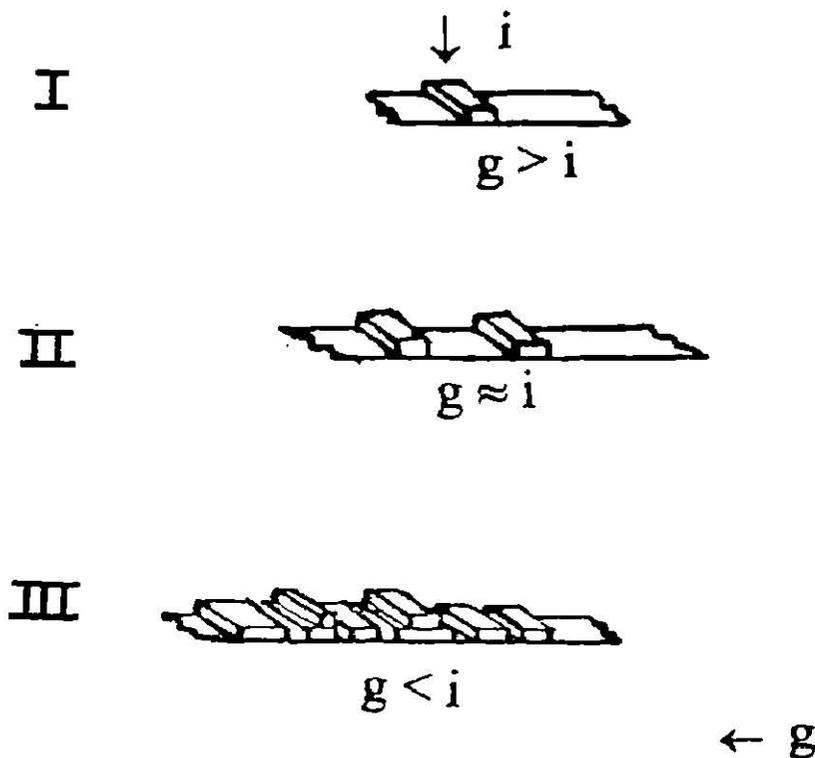


Fig. 2.12 Regímenes de acuerdo con la teoría de nucleación secundaria.
[Phillips, 1990]

2.2. NUCLEACION HETEROGENEA DE PET

La nucleación heterogénea de PET ha sido estudiada principalmente en presencia de ciertos agentes de nucleación inorgánicos y organometálicos los cuales son generalmente sales de ácidos inorgánicos u orgánicos. Algunos de los agentes de nucleación reportados por Schulken *et al.* [1963]; Parrini y Corrieri, [1965]; Jackson y Longman [1969]; Antwerpen y Krevelen [1972]; Antwerpen y Krevelen [1972]; Groeninckx *et al.* [1974] son talco, mica, dióxido de titanio, dióxido de silicio, carburo de calcio, óxido de calcio, fluoruro de plomo, acetato de plomo, benzoato de sodio, estearato de sodio, sulfatos metálicos divalentes, carbón negro, entre otros. Debido a la gran diversidad de los agentes químicos nucleantes anteriores se deduce que la naturaleza química del aditivo ejerce poca influencia en el proceso de nucleación heterogénea.

Przygocki y Wlochowicz, [1975] examinaron el efecto de nucleación de los siguientes compuestos: TiO_2 , CaO , MgO , $BaSO_4$, SiO_2 y Al_2O_3 a una concentración de 0.2% a 3% en el polímero. Estas sustancias fueron seleccionadas de la literatura patentada. Para todos los compuestos estudiados, excepto para el CaO , se observó que la velocidad de crecimiento de las esferulitas no era función del tipo ni de la concentración del agente de nucleación. Para el CaO , por ejemplo se observó que la velocidad de cristalización en el PET disminuyó al ser añadido el agente. Este efecto puede ser debido a la disminución de la velocidad de procesos moleculares, por ejemplo, debido al aumento de la viscosidad. También se identificó al MgO como un compuesto que afecta la cristalización de PET en menor grado. En esta investigación también se consideró a la nucleación de PET como compleja y como resultado de dos procesos llevados a cabo simultáneamente: nucleación no térmica y nucleación esporádica.

Sin embargo, observaciones con un microscopio de luz polarizada de muestras de PET conteniendo agentes de nucleación demostraron que el último proceso es mínimo por lo que se determinó que la nucleación de PET en presencia de agentes de nucleación era no térmica.

Con algunos compuestos como: SiO_2 , CaO y Al_2O_3 se estableció que el número de núcleos cristalinos con respecto a su porcentaje en peso en PET es mínima. Por otro lado el grado de cristalinidad en muestras de PET conteniendo TiO_2 aumentó con un incremento del contenido de éste último; sin embargo, para BaSO_4 y MgO hay una pequeña dependencia de su contenido en PET con el grado de cristalinidad..

El efecto del sorbitol dibencilideno (DBS) como un agente de nucleación en la cristalización de PET ha sido estudiado por Mitra y Misra [1988]. Estudios térmicos usando DSC mostraron claramente que la adición de DBS disminuye la temperatura de cristalización global, T_{ch} , calentando el poliéster desde la temperatura de transición vítrea. Por otro lado aumentó la temperatura de cristalización global, T_{cc} , cuando se enfrió desde el estado fundido. Esto indica que el DBS es un buen agente de nucleación para PET. Estos investigadores realizaron también estudios morfológicos que revelan que el DBS reduce el tamaño de la esferulita debido a un incremento en los sitios de nucleación lo cual aumenta la transparencia. Sin embargo, cuando el PET contiene mas allá del 0.5-0.7 % en peso de DBS, éste tiende a aglomerarse y por lo tanto la claridad disminuye.

CAPITULO III.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

3.1. MATERIALES

3.1.1 PET 7352

Las muestras de PET fueron donadas por Eastman Kodak, Kingsport, TN, USA quienes lo denominan grado 7352. Las propiedades de PET se muestran en la Tabla 3.1. Los pesos moleculares reportados fueron determinados por Cromatografía de Permeación de Gel (GPC en inglés).

Tabla 3.1 Propiedades de PET 7352 recibido.

Viscosidad intrínseca	0.90
% Copolímero (CHDM)	0%
Temperatura de transición vítrea (medida por DSC)	80°C
Temperatura de Fusión (medida por DSC)	250°C
Peso molecular promedio numérico	19278g/mol
Peso molecular promedio en peso	50517g/mol
Peso molecular promedio Z	93653g/mol
Polidispersión	2.62

Fuente: Eastmann Kodak, Kingsport TN, USA. Reporte de propiedades.

Las películas de PET empleadas en FTIR se prepararon a partir de una solución polimérica de 1.8% en peso de PET utilizando benzofenona como solvente. El contenido de agente nucleante en la solución fue de 0.28-0.85% en peso de PET. La solución polimérica se calentó hasta 250°C durante 30 min. El tiempo de evaporación de la solución colocada en placas de mica para formar las películas de PET fue de 12 min. Posteriormente las muestras se enfriaron súbitamente hasta 5°C. Todos los tratamientos térmicos se hicieron en atmósfera ambiental.

3.1.2 Agentes de nucleación.

Las características de los compuestos seleccionados como agentes nucleantes se muestran en la Tabla 3.2 .

Tabla 3.2 Características de los Agentes de Nucleación.

COMPUESTO	PESO MOLECULAR	DENSIDAD	PUREZA	MARCA
Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	100.09	2.93	99.7	Reactivo Analítico Monterrey
Oxido de Magnesio (MgO)	40.32	3.58	95.0	Mallinckrodt
Oxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	101.96	3.97	99.6	Baker Chemical Co.
Oxido de Titanio (TiO ₂)	79.88	3.90	99.0	Sigma Chemical Co.
Oxido de Zirconio (ZrO ₂)	123.20	5.89	99.0	Sigma Chemical Co.
Carburo de Silicio (SiC)	40.10	3.23	98.0	Reactivo Analítico
Dulcitol (galactitol)	182.17	-----	98.0	Aldrich Chemical Co
5-Aminouracil	127.10	-----	98.0	Aldrich Chemical Co

Los compuestos seleccionados como agentes de nucleación se uniformizaron a malla + 400 .

Además se utilizaron agentes de nucleación de base caolinítica, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.3, bajo dos consideraciones experimentales tales como:

1. Tratamiento Térmico.- Tres muestras de caolín se calentaron en una mufla hasta alcanzar distintas temperaturas: 1050, 1150 y 1250°C respectivamente. Cada muestra se molió previamente hasta un tamaño de partícula equivalente a la malla + 400.

2. Diferente tamaño de partícula.- El caolín se molió a dos diferentes tamaños de partícula: malla + 100 y malla + 400.

Tabla 3.3 Densidad aparente, por desplazamiento y relativa de distintos materiales arcillosos

Muestras	Densidad Aparente	Densidad por desplazamiento g/cm ³	Densidad Relativa g/cm ³
Arcilla Blanca	1.5	1.0	1.0
Arenilla	1.9	1.7	1.7
Talco rosa	1.5	1.3	1.3
Talco blanco	1.4	1.3	1.3
Barro rojo	1.6	1.2	1.2
Tierra Lama	1.8	1.5	1.5
Barro Negro	1.7	1.6	1.6
Caolín	2.0	1.8	1.8

Fuente: [Dávalos, M. O., "Contribución a la optimización de las técnicas de caracterización de materiales arcillosos", Tesis ,UASLP, (1987)]

3.2. Métodos Experimentales.

Los métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la capacidad de nucleación de los sustratos seleccionados se describen en los siguientes párrafos.

3.2.1. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC en inglés).

La Fig. 3.1 muestra el principio de operación y el diagrama de bloques de un calorímetro diferencial.

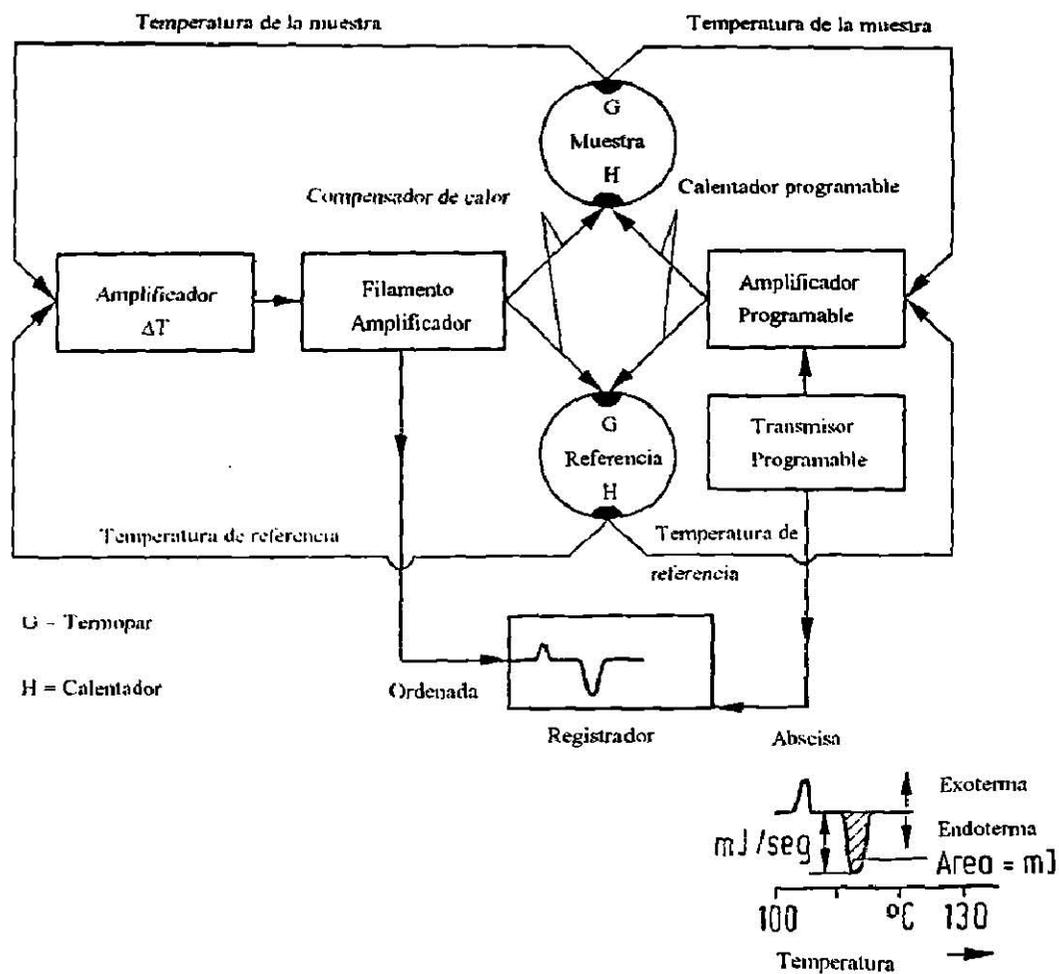


Fig. 3.1. DSC: Calorímetro diferencial. Principio de operación y diagrama de bloques. [Kämt, G. 1986]

La DSC es una técnica de análisis térmico basada en la medición cuantitativa del calor liberado o absorbido por una muestra cuando ésta es calentada, enfriada o permanece a temperatura constante. La energía absorbida o liberada por la muestra es compensada por la adición o sustracción de una cantidad equivalente de energía eléctrica la cuál actúa a través de un calentador localizado en el portamuestras [Kämpf, 1986].

El dispositivo experimental requiere dos cámaras las cuáles están aisladas térmicamente, una contiene la muestra a ser analizada y la otra actúa como referencia. Cada cámara tiene su propio sensor de temperatura el cual usualmente está construido de una aleación de Pt/Ir, además la cámara tiene una resistencia eléctrica para proporcionar energía eléctrica en términos de calor a la muestra.

Básicamente se requiere que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura, por lo que una pequeña variación entre las dos cámaras provoca una señal eléctrica equivalente al cambio del comportamiento térmico de la muestra. Dicha señal se amplifica y se utiliza para establecer la posición de la pluma de un registrador. La velocidad de calentamiento necesaria para mantener las temperaturas iguales se registra en función de la temperatura de la muestra. La ordenada del termograma diferencial puede entonces expresarse en unidades flujo de calor por unidad de masa mientras que en la abscisa se registra la temperatura de calentamiento programada [Skoog, 1985].

Los valores de temperatura que corresponden al punto máximo de la endoterma de fusión se denomina temperatura de fusión de la fase cristalina y a la temperatura del punto mínimo de la exoterma de fusión se le conoce como temperatura de cristalización. El sistema de DSC fue empleado en el enfriamiento desde el estado fundido, calentamiento del estado amorfo y también para cristalización isotérmica.

Las muestras (3 a 10 mg), previamente secadas durante 24 horas a la temperatura de 90°C, fueron fundidas hasta 280°C durante tres minutos, sobre un plato caliente a una velocidad de calentamiento de 50°C / min y después fueron enfriadas a una velocidad de 10°C / min hasta alcanzar una temperatura de 25°C. La reproducibilidad del sistema DSC es altamente exacta, por lo tanto el error experimental (menor al 3%) es debido a la preparación de las muestras.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja Fourier transformada (FTIR en inglés)

La radiación infrarroja no posee la suficiente energía como para promover electrones de una molécula a niveles superiores de energía cuando incide sobre ella [Fessenden y Fessenden, 1987].

Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja (IR), la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, entonces la molécula se encuentra en un estado vibracional excitado.

En la porción IR del espectro electromagnético las moléculas absorben longitudes de onda específicas de la radiación IR. La longitud de onda exacta a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración de ese enlace. Además, puesto que un enlace dentro de una molécula puede experimentar tipos diferentes de oscilación, ese enlace puede absorber energía IR de más de una longitud de onda [Fessenden y Fessenden, 1987].

Las cantidades relativas de energía absorbida varían también de enlace a enlace. Esto se debe, en parte, a cambios en el momento de enlace cuando se absorbe la radiación. Los enlaces no polares (como C-H ó C-C) dan lugar a absorciones débiles, mientras que los enlaces polares (como C = O) originan absorciones mucho más intensas.

La radiación electromagnética se transmite mediante paquetes de energía denominados fotones o cuantos; cuando la radiación incide en una muestra, esta absorbe una determinada cantidad de energía originando una disminución en el número de fotones que se transmiten a través de la misma, hecho que se manifiesta en un descenso de la intensidad de dicha radiación. Esta disminución de intensidad es precisamente lo que se mide en las determinaciones espectroscópicas.

Un espectro de IR de un compuesto es una representación gráfica de longitud de onda (λ) o de frecuencia (ν), contra por ciento de transmitancia (%T) o absorbancia (A), [Fessenden y Fessenden, 1987].

$$\%T = \text{Intensidad} / \text{Intensidad original} (100) \quad (55)$$

$$A = \log (\text{Intensidad original} / \text{intensidad}) \quad (56)$$

En espectroscopía infrarroja la frecuencia se expresa mediante el número de onda, es decir, el número de ciclos completos por centímetro. El número de onda se expresa en cm inversos ($1/\text{cm}$ ó cm^{-1}).

La absorción de radiación a una longitud de onda determinada origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción. La porción del espectro donde el %T es 100 o cerca de 100 se llama línea base, la cual se registra en la parte superior de un espectro de infrarrojo.

El espectro de infrarrojo se divide en tres regiones:

- a) Infrarrojo cercano (NIR); $\lambda = 0.76$ a $2.5 \mu\text{m}$ que corresponde a $\nu = 13200$ a 4000 cm^{-1}
- b) Infrarrojo medio (MIR); $\lambda = 2.5$ a $50 \mu\text{m}$ que corresponde a $\nu = 4000$ a 200 cm^{-1}
- c) Infrarrojo lejano (FIR); $\lambda = 50 \mu\text{m}$ a 1 mm que corresponde a $\nu = 200$ a 10 cm^{-1}

La región de MIR es de particular interés para análisis de IR y la determinación estructural del compuesto en estudio.

El dispositivo experimentalmente más moderno es el espectrómetro de radiación IR Fourier transformada (FTIR) cuyo funcionamiento se ilustra en la Fig. 3.2.

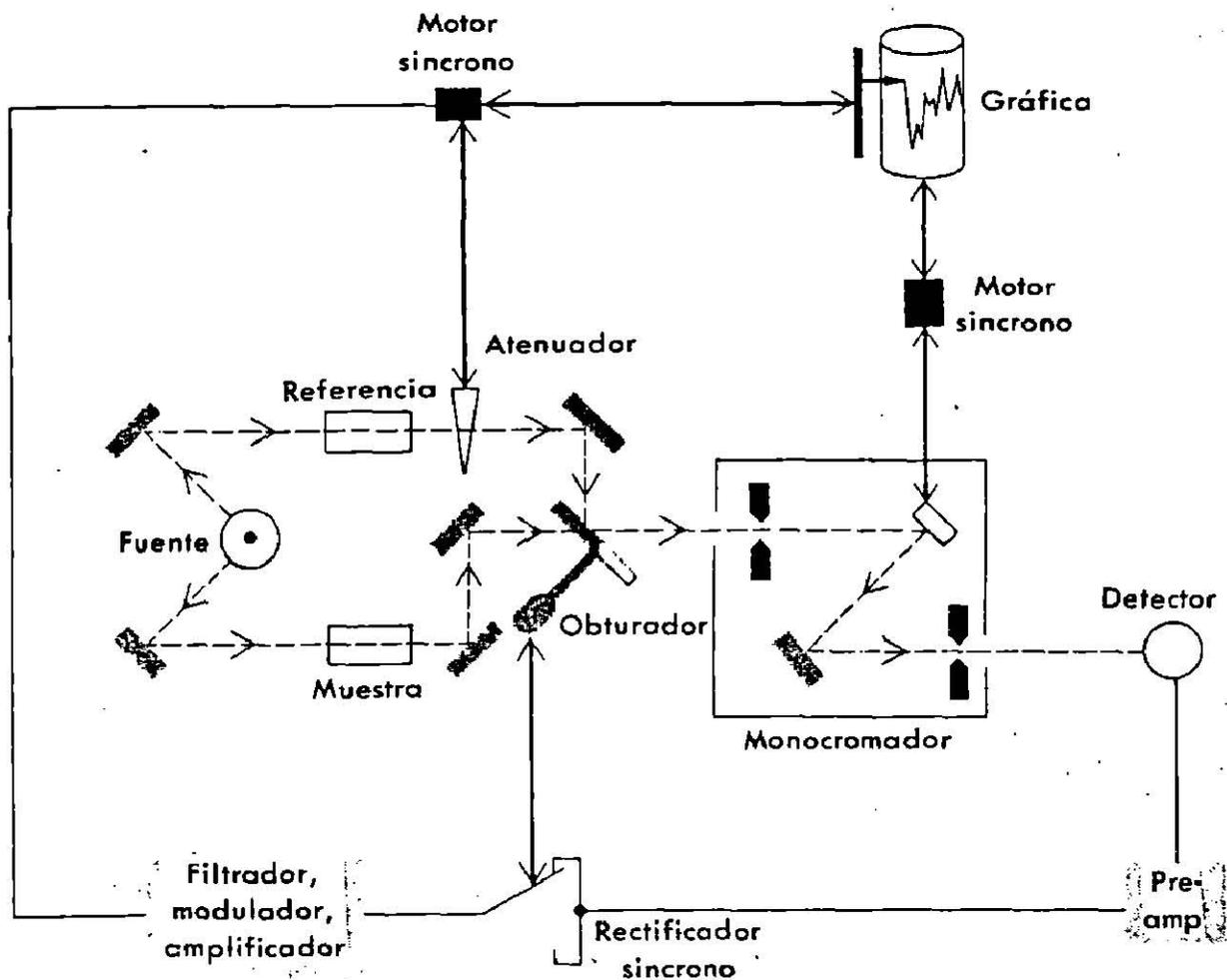


Fig. 3.2 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz.
 Línea oscura gruesa enlace mecánico; línea delgada enlace eléctrico; línea de trazo trayectoria de la radiación.
 [Skoog, 1985]

La radiación procedente de la fuente se divide en dos haces, la mitad pasa por la celda de la muestra y la otra mitad por la celda de referencia. El haz de referencia pasa luego por el atenuador y se dirige hacia el divisor periódico. Este consiste en un disco impulsado por un motor que refleja en forma alternada el haz de referencia o transmite el haz de muestra al monocromador. Después de la dispersión por el prisma o la rejilla, los haces alternativos caen sobre el detector y son convertidos en una señal eléctrica. La señal se amplifica y pasa al rectificador sincrónico, aparato acoplado mecánica o eléctricamente al divisor periódico de forma que el interruptor del rectificador y el haz que abandona el divisor periódico cambien simultáneamente. Si los dos haces son idénticos en potencia, la señal procedente del rectificador es una corriente continua no fluctuante. Si los dos haces difieren en potencia, se produce una corriente fluctuante o alterna, cuya polaridad es determinada por el haz que es más intenso. La corriente procedente del rectificador es filtrada y amplificada aún más para impulsar el motor sincrónico en una dirección u otra, según la polaridad de la corriente de entrada. El motor sincrónico está conectado mecánicamente al atenuador y a la pluma del registrador, y hace que ambos se muevan hasta que se alcanza el punto nulo. Un segundo motor sincrónico impulsa el papel y varía simultáneamente la longitud de onda. Existe por lo general, un acoplamiento mecánico entre los sistemas que accionan el control de la longitud de onda y la ranura, de modo que la potencia radiante que llega al detector se conserve aproximadamente constante gracias a la modificación del ancho de la ranura.

En este trabajo se diseñó un portamuestras para sostener una pequeña película de 0.5 cm de diámetro y 0.025-0.030 mm de espesor. Se efectuaron 4 barridos (resolución = 4cm^{-1}) en el rango de 4000 a 400cm^{-1} (número de ondas), además que la calibración se llevó a cabo en atmósfera ambiental. El espectrómetro de IR usado fue un Nicolet Modelo 205 con detector DTGS (Trisulfato de glicerina deuterada) en el cuál se emplea aire comprimido para purgar el sistema óptico. ↵

3.2.3. Difracción de Rayos-X en ángulos amplios (WAXD en inglés).

Se denomina Rayos-X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda (λ) es $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Los rayos-X se producen en tubos catódicos en los que un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV se impacta sobre un trozo de metal que emite radiación X bajo el efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones ("cátodo") y el metal que sirve de blanco ("ánodo" o "anticátodo").

La intensidad de la corriente electrónica (de algunas decenas de mA) es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de kW; solo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose el resto en forma de calor en el ánodo, por lo que es necesario enfriarlo con una corriente de agua para evitar su rápido deterioro. El espectro de rayos-X emitido por el metal anódico depende de la naturaleza del metal.

La técnica WAXD usa el concepto de onda de la radiación electromagnética. Las ondas electromagnéticas viajan en el espacio y los electrones de la muestra que se encuentran a su paso empiezan a oscilar con la misma frecuencia. Cada uno de estos electrones se puede considerar como un oscilador separado que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es menor a la de la onda incidente pero cuya frecuencia es la misma. Todas estas fuentes interfieren para dar una onda resultante correspondiente a un átomo. La onda difractada en una dirección dada es la onda resultante de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal. Si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande.

Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que esta sea, las ondas elementales se anulan totalmente por interferencia. Esto es una consecuencia de la regularidad de la disposición de los centros difractantes, o sea que un cristal puede dar lugar a haces difractados pero solo en direcciones bien definidas [Skoog, 1985].

Mediante la técnica de WAXD se puede conocer el tamaño y la forma de las celdas unitarias en los cristales, la simetría de los arreglos atómicos y las coordenadas de cada átomo en la celda unitaria. En moléculas largas como los polímeros, éstas se supone que están empaquetadas de tal forma que generan una estructura cristalina tridimensional. En este trabajo, la técnica fue utilizada para identificar estructuras cristalinas por medio de la comparación de las posiciones reportadas de los planos de difracción de estándares conocidos.

El difractor de rayos-X fue un Rigaku DMAX B, la intensidad de radiación continua emitida por el filamento fue de 30 mA y el voltaje de operación de 40 kV. La velocidad de barrido fue de $10^\circ / \text{min}$ y el ángulo de trabajo fue de $5-60^\circ$.

CAPITULO IV.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Nucleación de Materiales Cerámicos con Energía libre Superficial

Extrema.

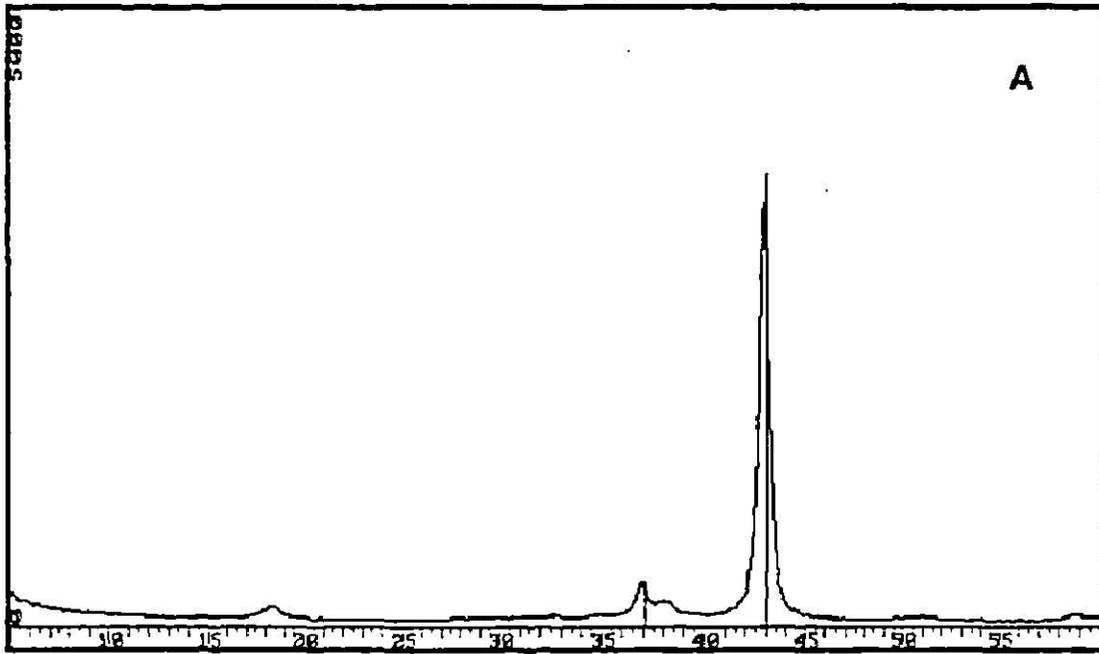
Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de magnesio (MgO) y carbonato de calcio (CaCO₃), cuyos valores de energía libre superficial presentan valores extremos de acuerdo a la Tabla 4.1, se presentan en las Figs.4.1, 4.2 y 4.3. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

Tabla 4.1 Energía libre de superficie de materiales cerámicos a diferentes temperaturas.

Material	Temperatura (°C)	Energía superficial (ergs/cm ²)
Agua (liquida)	25	72
Plomo (liquido)	350	442
Cobre (liquido)	1120	1270
Cobre (sólido)	1080	1430
Plata (liquida)	1000	920
Plata (sólida)	750	1140
Platino (liquido)	1770	1865
Cloruro de sodio (liquido)	801	114
Cristal de NaCl (100)	25	300
Sulfato de sodio (liquido)	884.	196
Fosfato de sodio, NaPO ₃ (liquido)	620	209
Silicato de sodio (liquido)	1000	250
B ₂ O ₃ (liquido)	900	80
FeO (liquido)	1420	585
Al ₂ O ₃ (liquido)	2080	700
Al ₂ O ₃ (sólido)	1850	905
0.20 Na ₂ O-0.80 SiO ₂	1350	380
0.13 Na ₂ O-0.13 CaO-0.74 SiO ₂ (liquido)	1350	350
MgO (sólido)	25	1000
TiC (sólido)	1100	1190
Cristal de CaF ₂ (111)	25	450
Cristal de CaCO ₃ (1010)	25	230
Cristal de LiF (100)	25	340

Fuente: [Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

OXIDO DE MAGNESIO CON TARJETA 4-829.



CARBONATO DE CALCIO CON CALCITA (5-586)

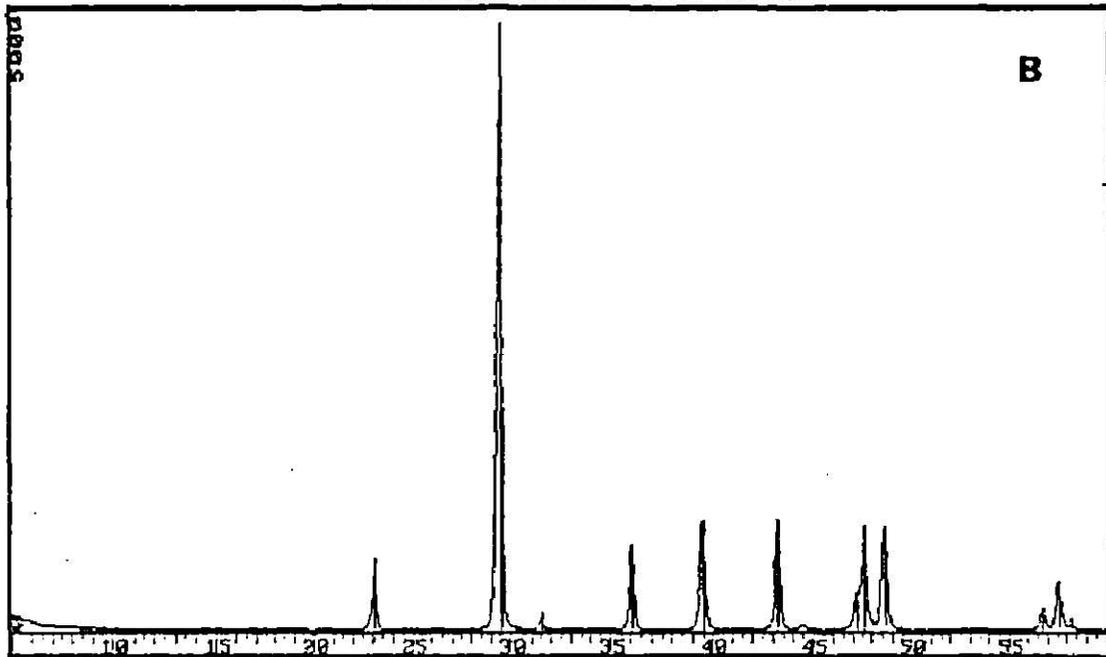


Fig.4.1 Patrones de difracción de rayos X de materiales cerámicos con energía libre superficial extrema característica: A) MgO (alta), B) CaCO₃ (baja).

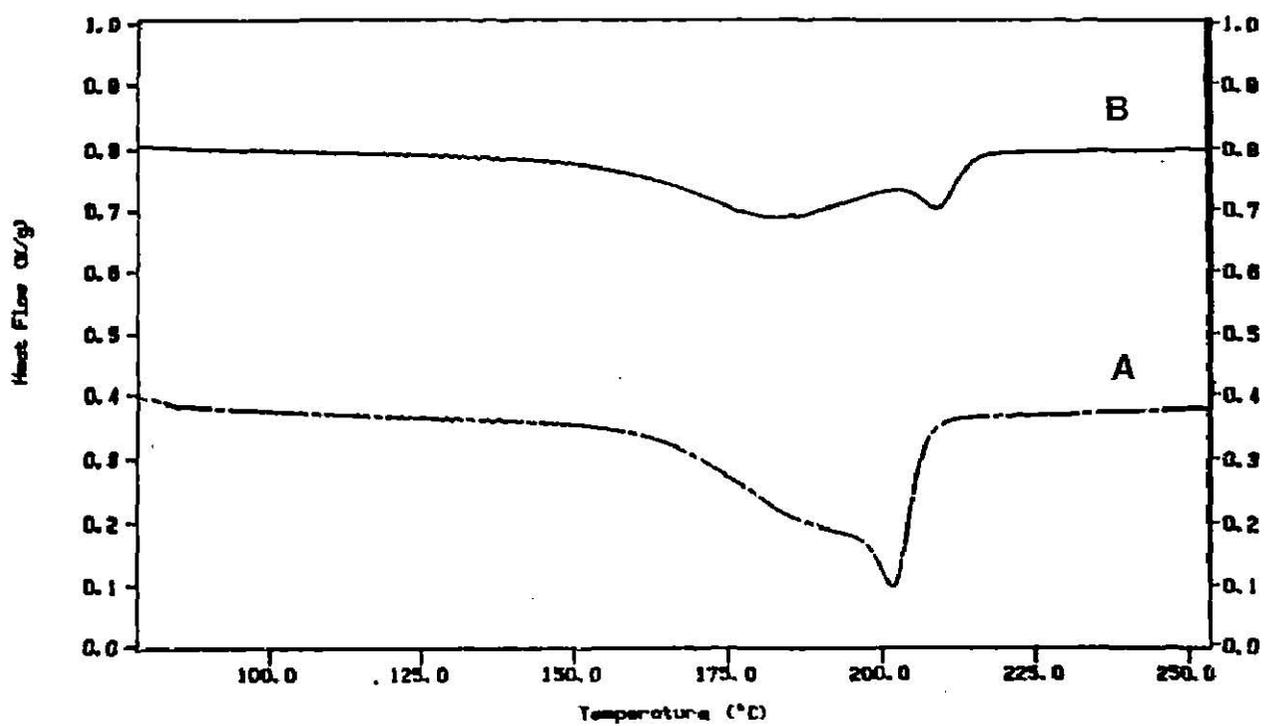


Fig.4.2 Trazas DSC de PET conteniendo materiales cerámicos con energía libre superficial extrema característica: A)PET + MgO, B) PET + CaCO₃ .

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

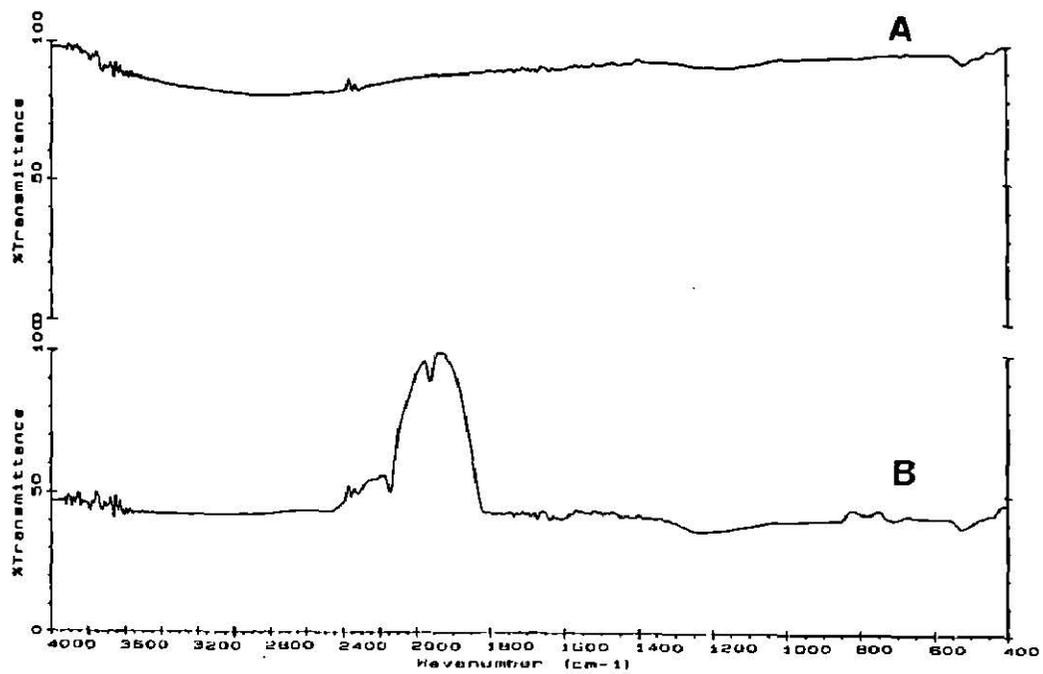


Fig.4.3 Espectro IR de materiales cerámicos con energía libre superficial extrema característica: A) MgO (alta), B) CaCO₃ (baja).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.2 Nucleación de Oxidos Cerámicos con Capacidad Calorífica Extrema.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de magnesio (MgO) y óxido de aluminio (Al_2O_3), cuyos valores de capacidad calorífica presentan valores extremos de acuerdo a la Fig.4.4, se presentan en las Figs.4.5, 4.6 y 4.7. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

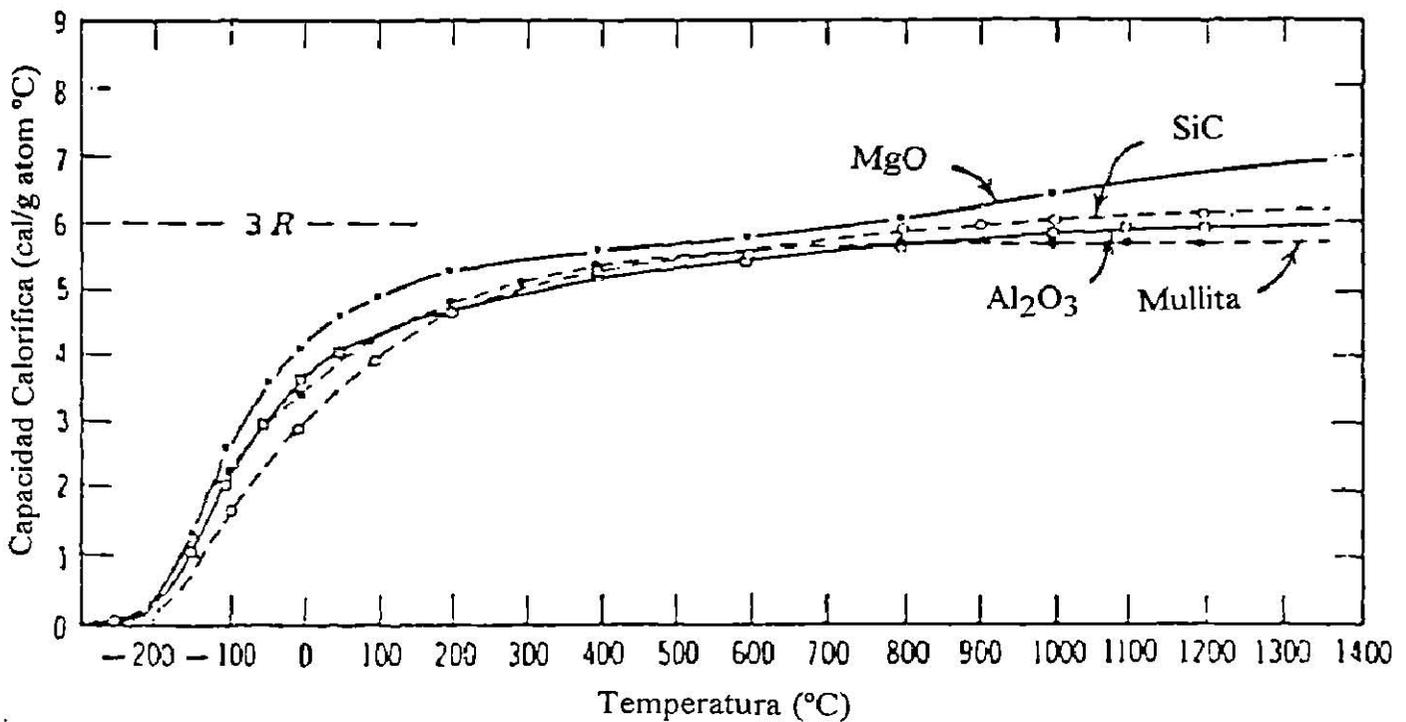


Fig.4.4 Capacidad calorífica de materiales cerámicos típicos como función de la temperatura.

Fuente: [Kingery, W. D., Bowen, H.K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

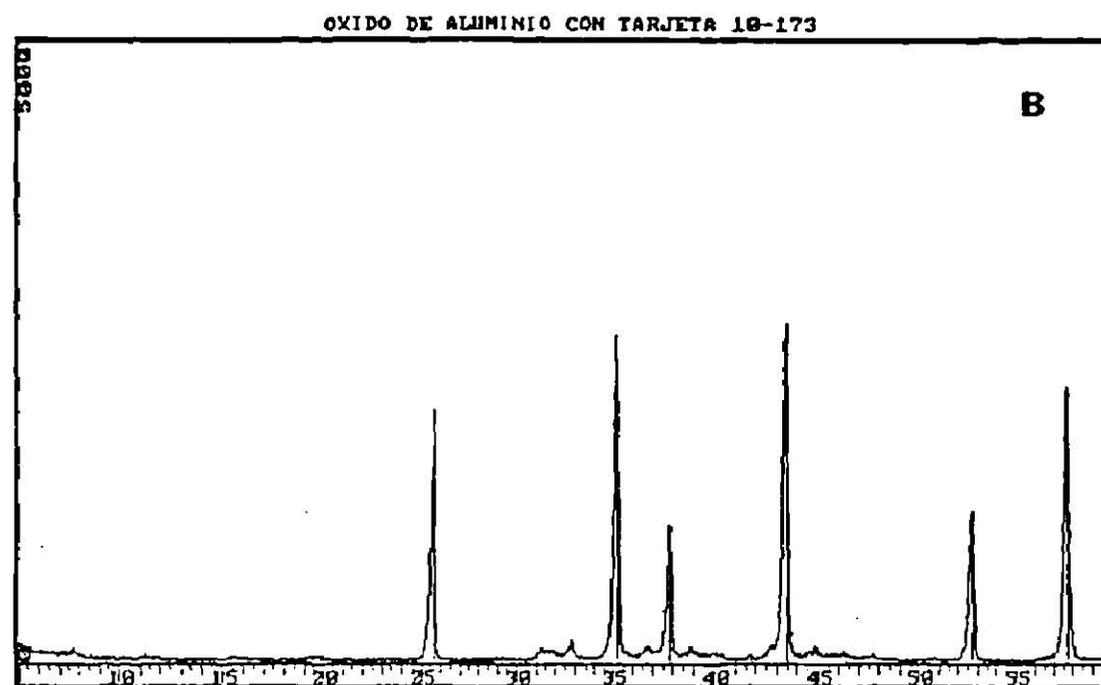
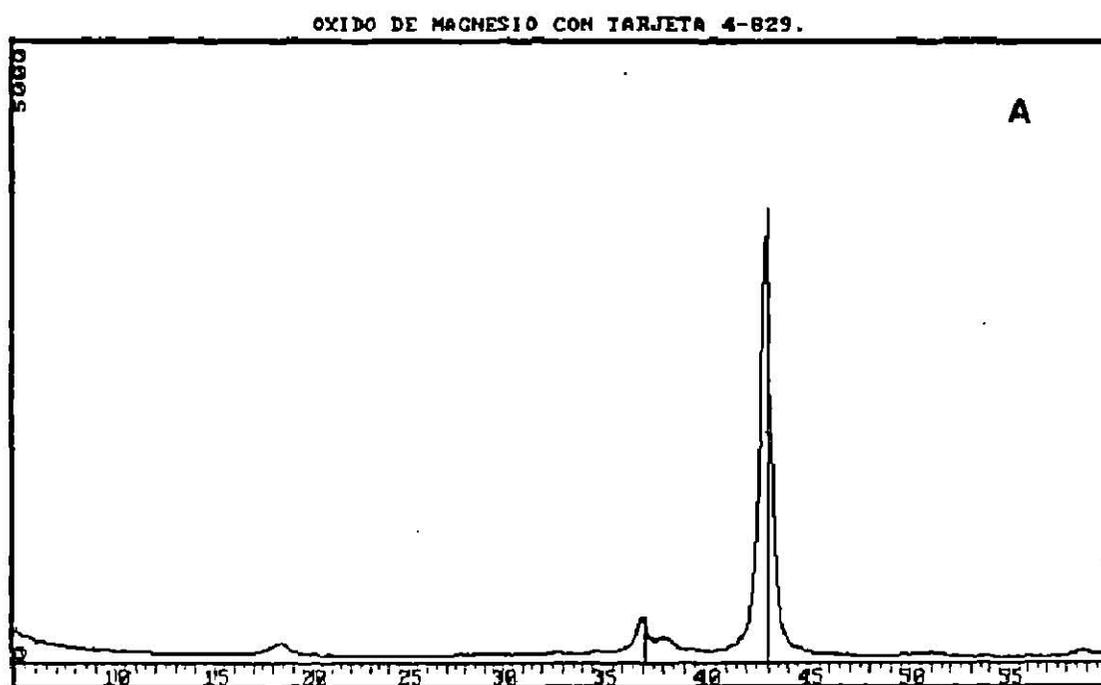


Fig.4.5 Patrones de difracción de rayos X de óxidos cerámicos con capacidad calorífica extrema característica: A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (baja).

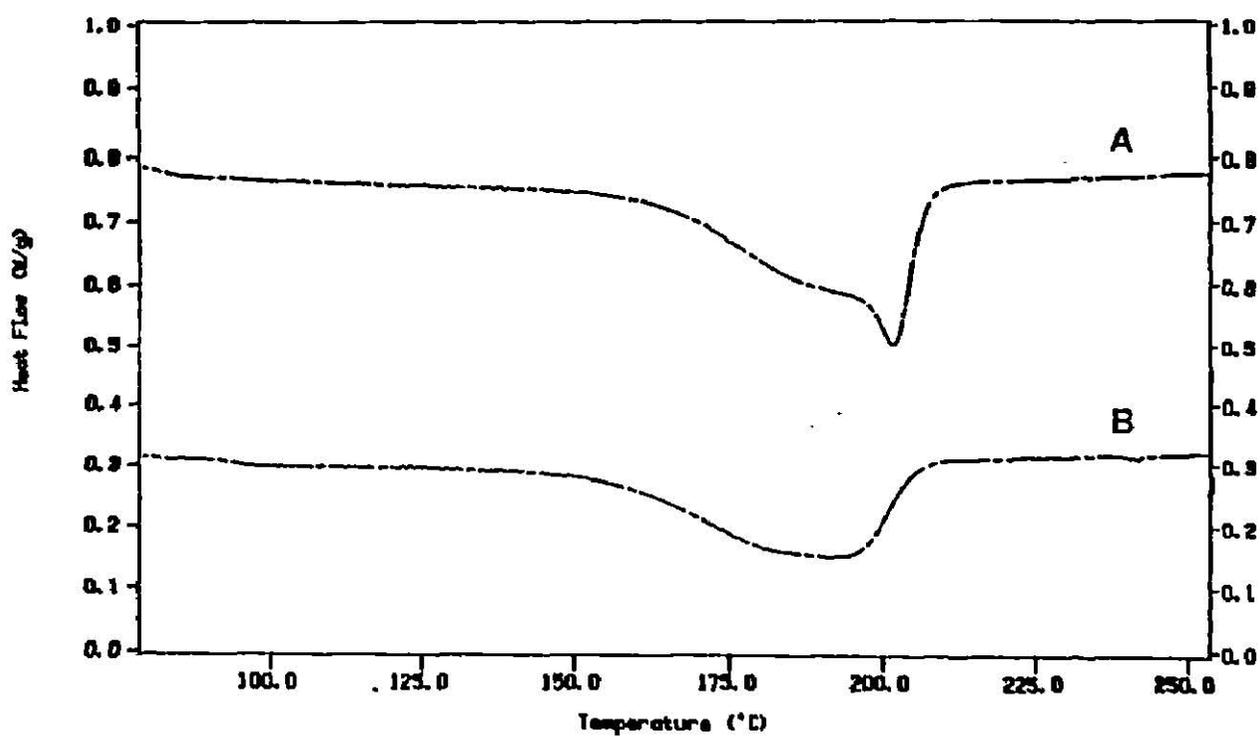


Fig.4.6 Trazas DSC de PET conteniendo óxidos cerámicos con capacidad calorífica extrema característica: A)PET + MgO, B) PET + Al₂O₃ .

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

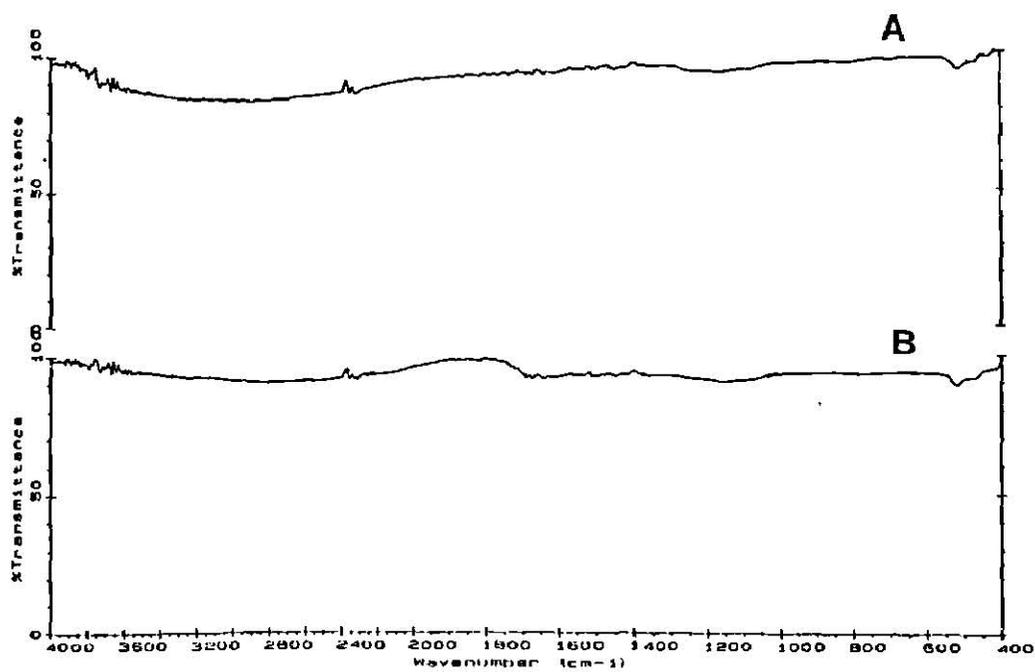


Fig.4.7 Espectro IR de óxidos cerámicos con capacidad calorífica extrema característica: A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (baja).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.3 Nucleación de Compuestos Químicos con Expansión Térmica Extrema.

4.3.1 Nucleación con Óxidos Cerámicos.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de magnesio (MgO) y óxido de aluminio (Al_2O_3), cuyos valores de expansión térmica presentan valores extremos de acuerdo a la Fig.4.8, se presentan en las Figs.4.9, 4.10 y 4.11. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

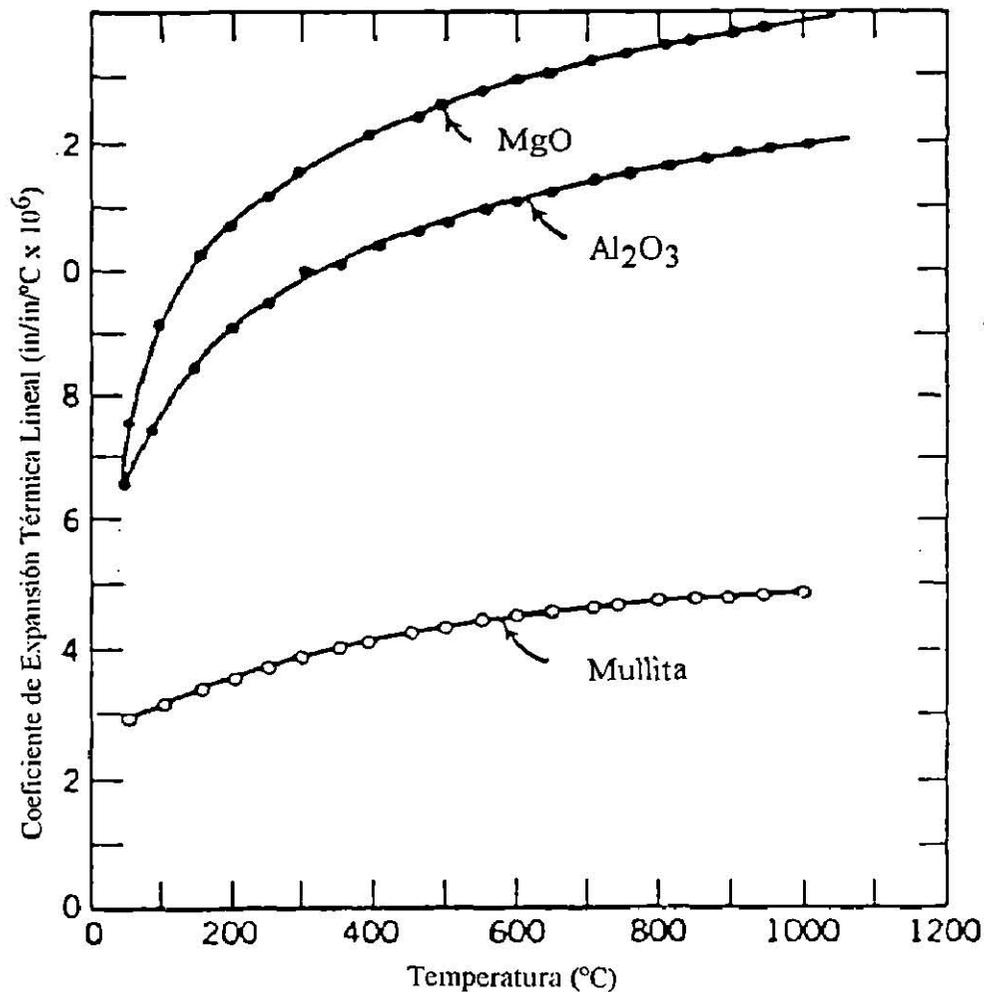


Fig.4.8 Coeficiente de expansión térmica como función de la temperatura para óxidos cerámicos típicos.

Fuente:[Kingery, W. D., Bowen, H.K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

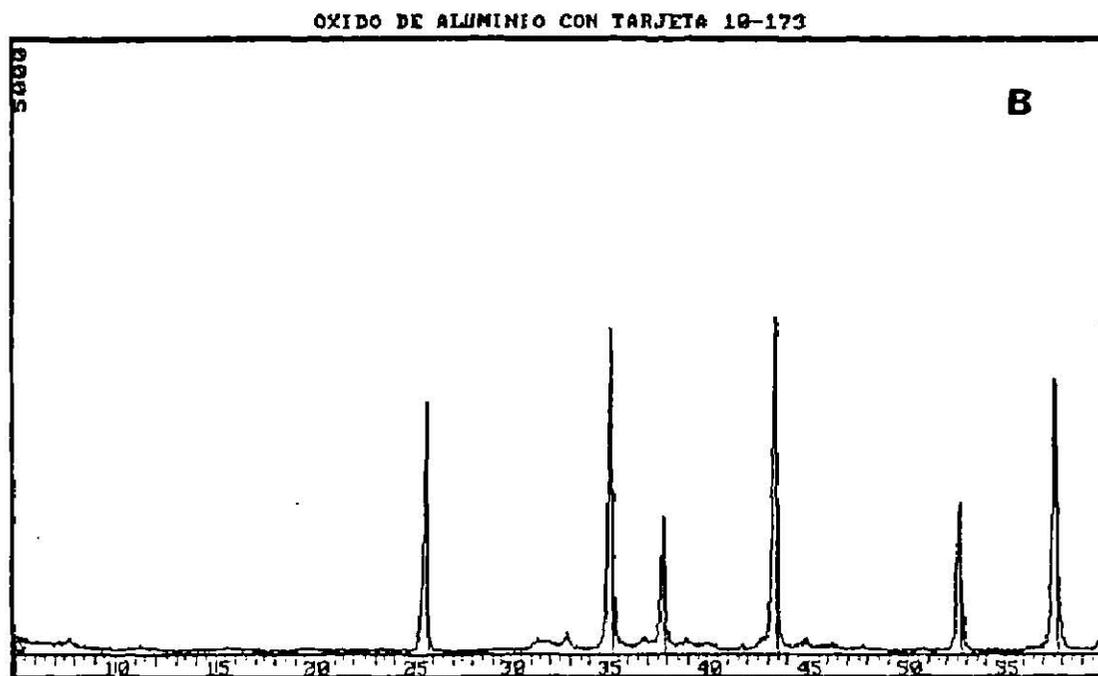
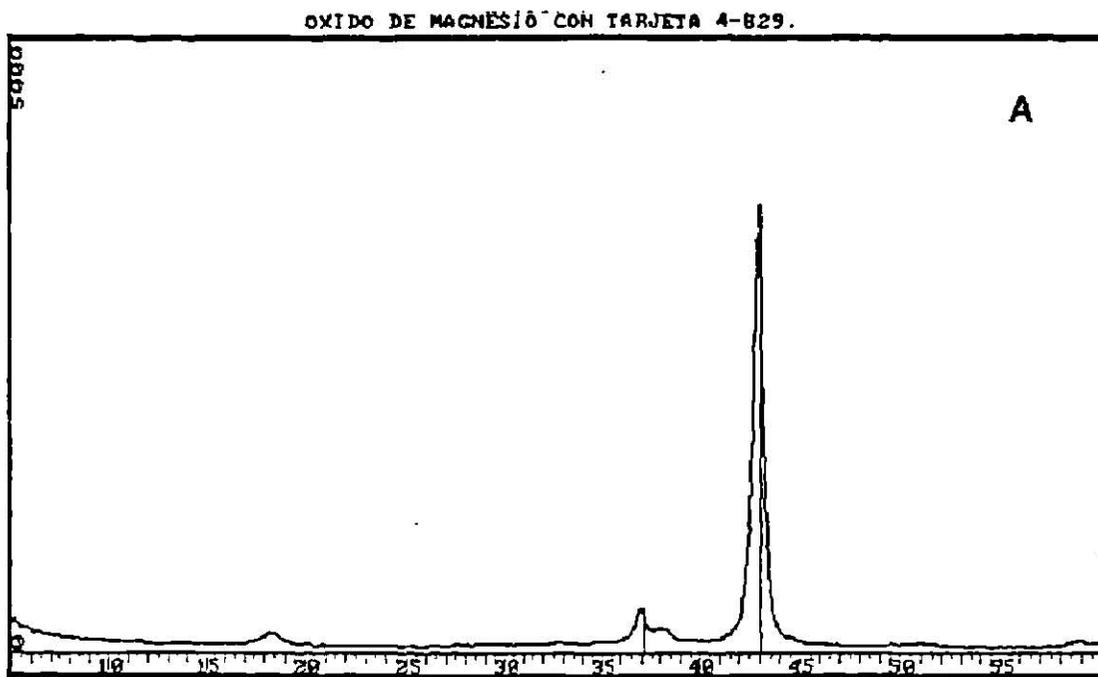


Fig.4.9 Patrones de difracción de rayos X de óxidos cerámicos con expansión térmica extrema característica: A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (baja).

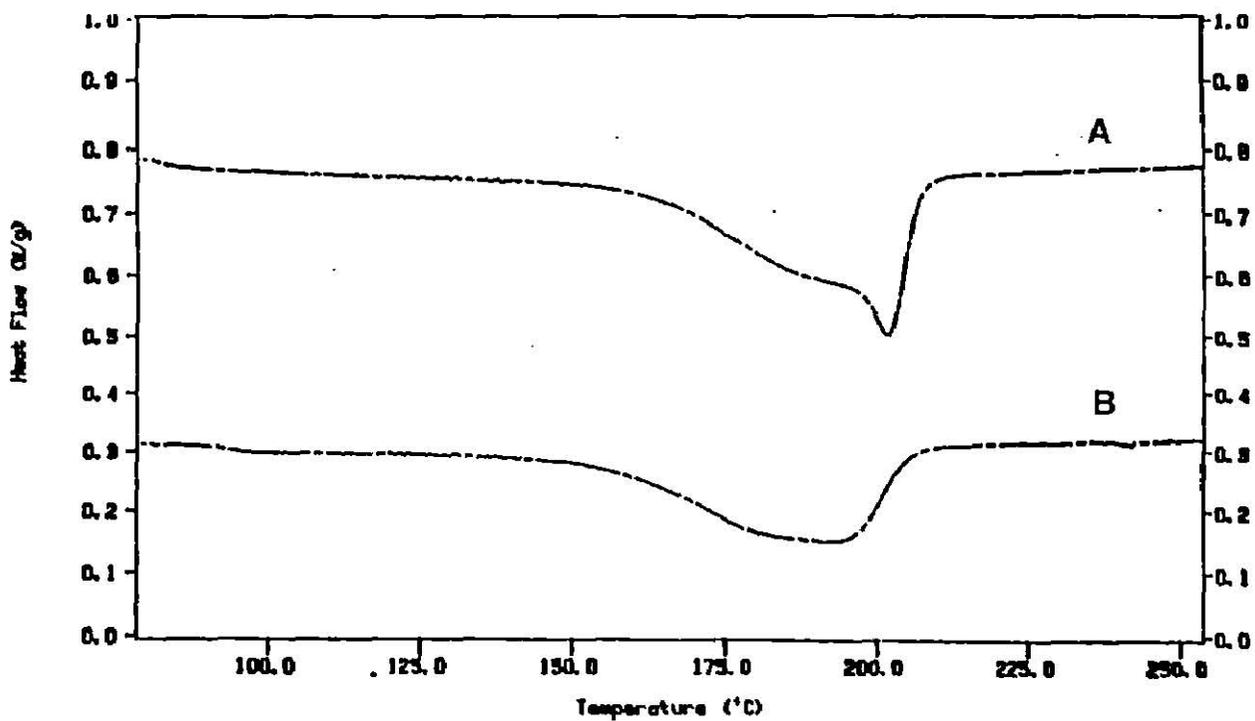


Fig.4.10 Trazas DSC de PET conteniendo óxidos cerámicos con expansión térmica extrema característica: A) PET + MgO, B) PET + Al₂O₃.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

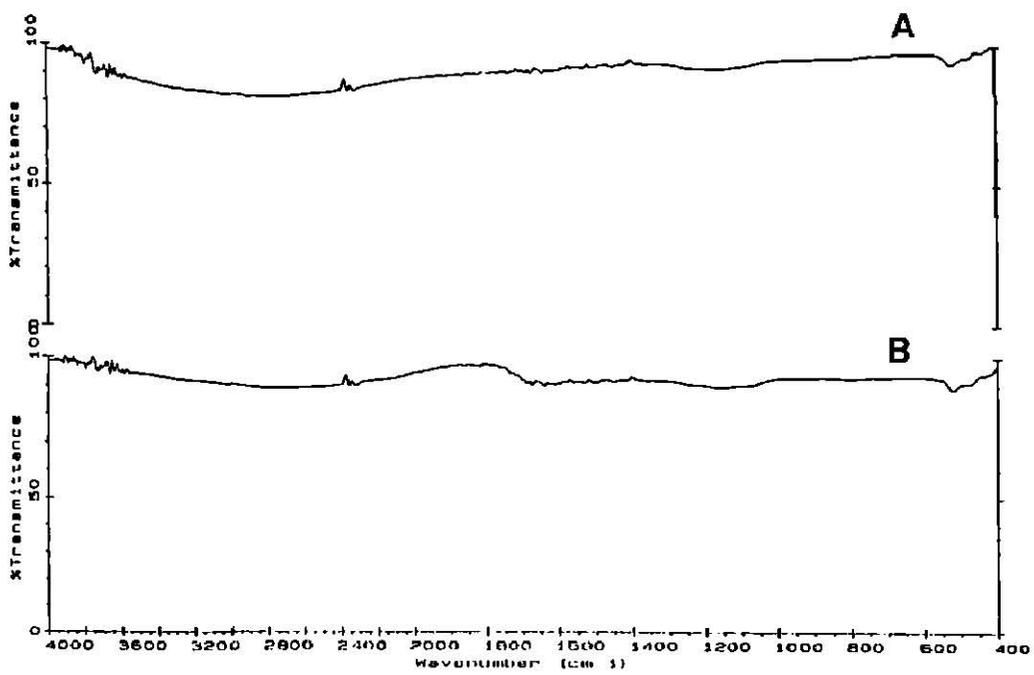


Fig.4.11 Espectro IR de óxidos cerámicos con expansión térmica extrema característica: A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (baja).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.3.2 Nucleación con Cristales Anisométricos.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de titanio (TiO_2), cuyos valores de expansión térmica presentan valores extremos de acuerdo a la Tabla 4.2, se presentan en las Figs.4.12, 4.13 y 4.14. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

Tabla 4.2 Coeficientes de expansión térmica para algunos cristales anisométricos ($\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}$)

Cristal	Normal al eje c	Paralelo al eje c
Al_2O_3	8.3	9.0
Al_2TiO_5	-2.6	+11.5
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4.5	5.7
TiO_2	6.8	8.3
ZrSiO_4	3.7	6.2
CaCO_3	-6	25
SiO_2 (cuarzo)	14	9
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita)	4	13
C (grafito)	1	27

Fuente: [Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

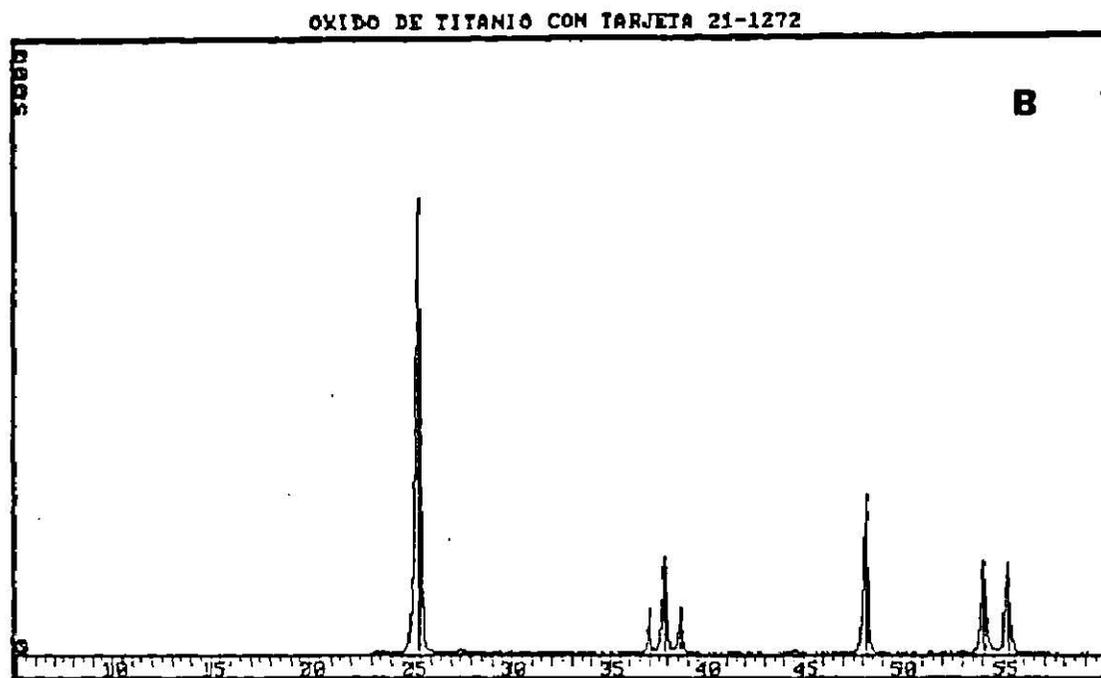
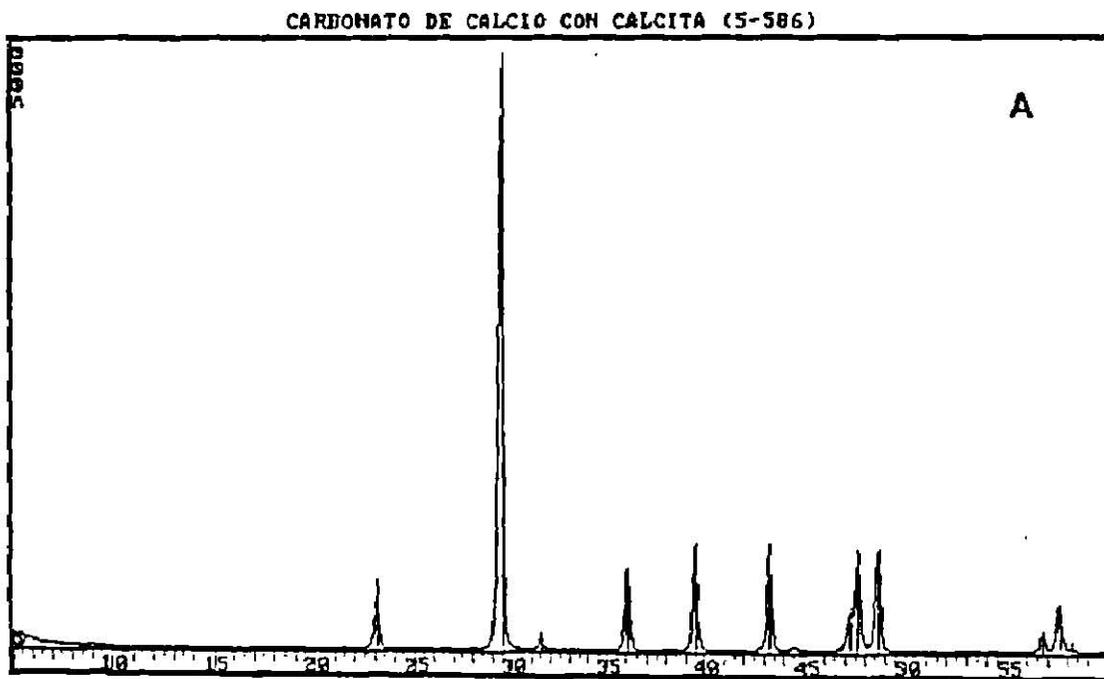


Fig.4.12 Patrones de difracción de rayos X de cristales con expansión térmica extrema característica: A) CaCO_3 (alta), B) TiO_2 (baja).

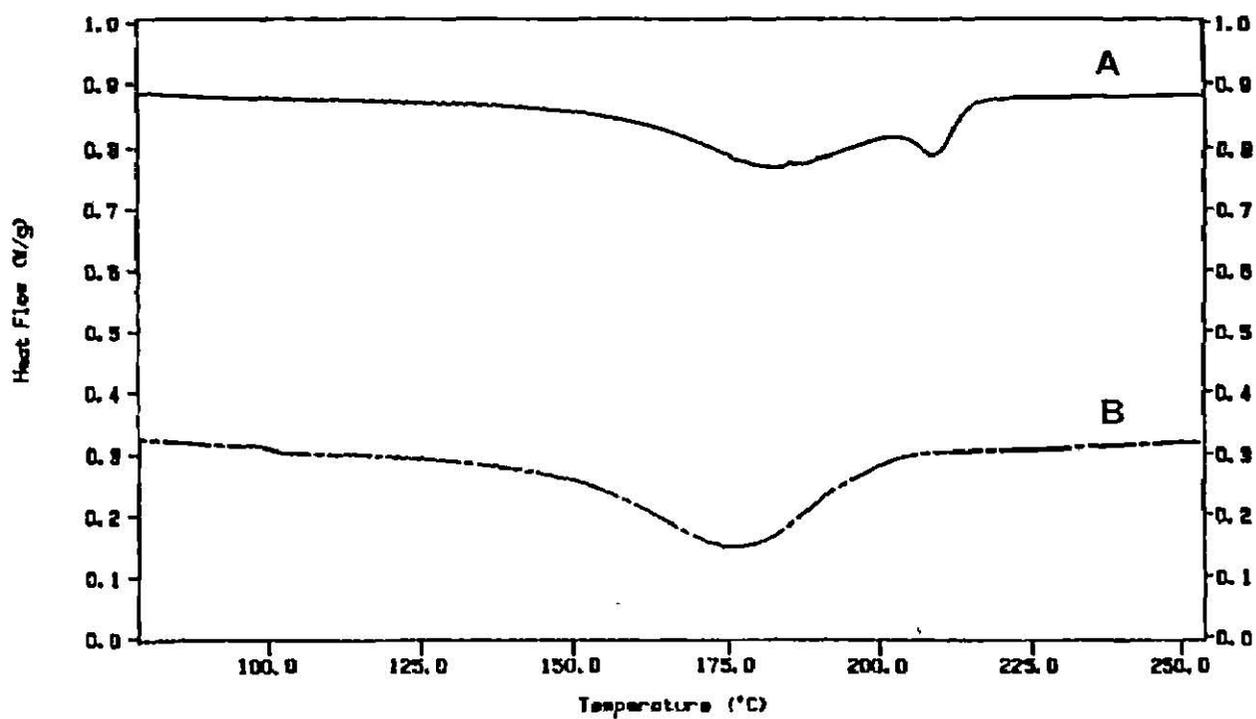


Fig.4.13 Trazas DSC de PET conteniendo cristales con expansión térmica extrema característica: A)PET + CaCO₃ , B)PET + TiO₂.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

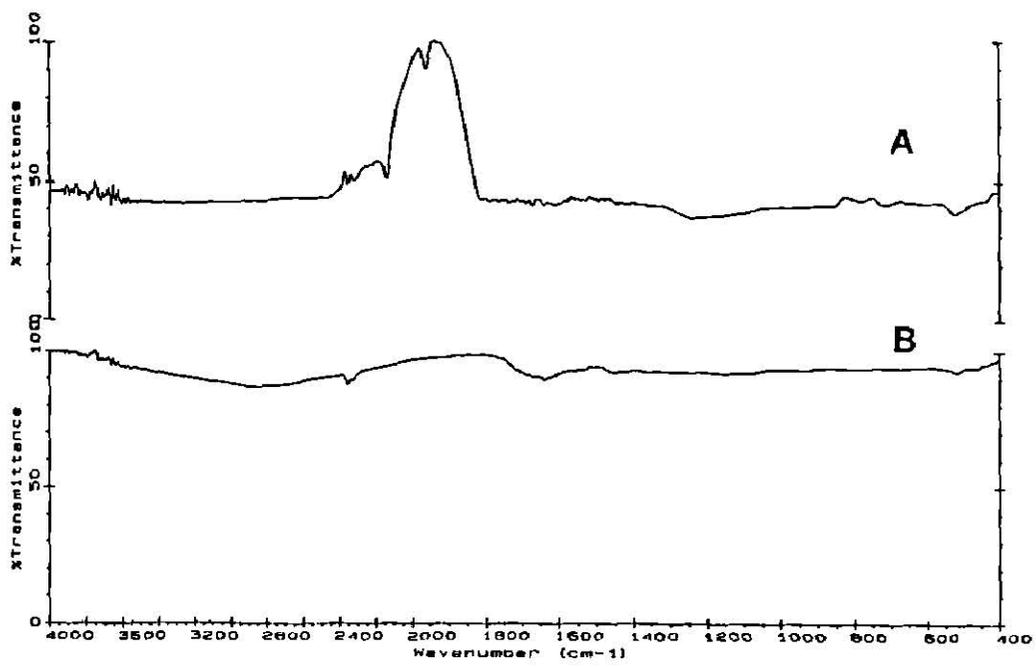


Fig.4.14 Espectro IR de cristales con expansión térmica extrema característica:
 A) CaCO₃ (alta), B) TiO₂ (baja).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.3.3 Nucleación con Materiales en General.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de magnesio (MgO), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de zirconio (ZrO₂) y carburo de silicio (SiC), cuyos valores de expansión térmica presentan valores extremos de acuerdo a la Tabla 4.3, se presentan en las Figs.4.15, 4.16 y 4.17. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

Tabla 4.3 Coeficientes de expansión térmica para distintos materiales

Material	Coeficiente de expansión lineal, 0-1000 °C (in./in. °C x 10 ⁶)	Material	Coeficiente de expansión lineal, 0-1000 °C (in./in. °C x 10 ⁶)
Al ₂ O ₃	8.8	ZrO ₂ (estabilizado)	7.4
BeO	9.0	Vidrio de sílica fundida	0.5
MgO	13.5	Limadura de vidrio de sílica	9.0
Mullita	5.3	TiC	7.4
Espinela	7.6	Porcelana	6.0
ThO ₂	9.2	Arcilla refractaria	5.5
UO ₂	10.0	Y ₂ O ₃	9.3
Zirconio	4.2	TiC	9.0
SiC	4.7	B ₄ C	4.5

Fuente: [Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

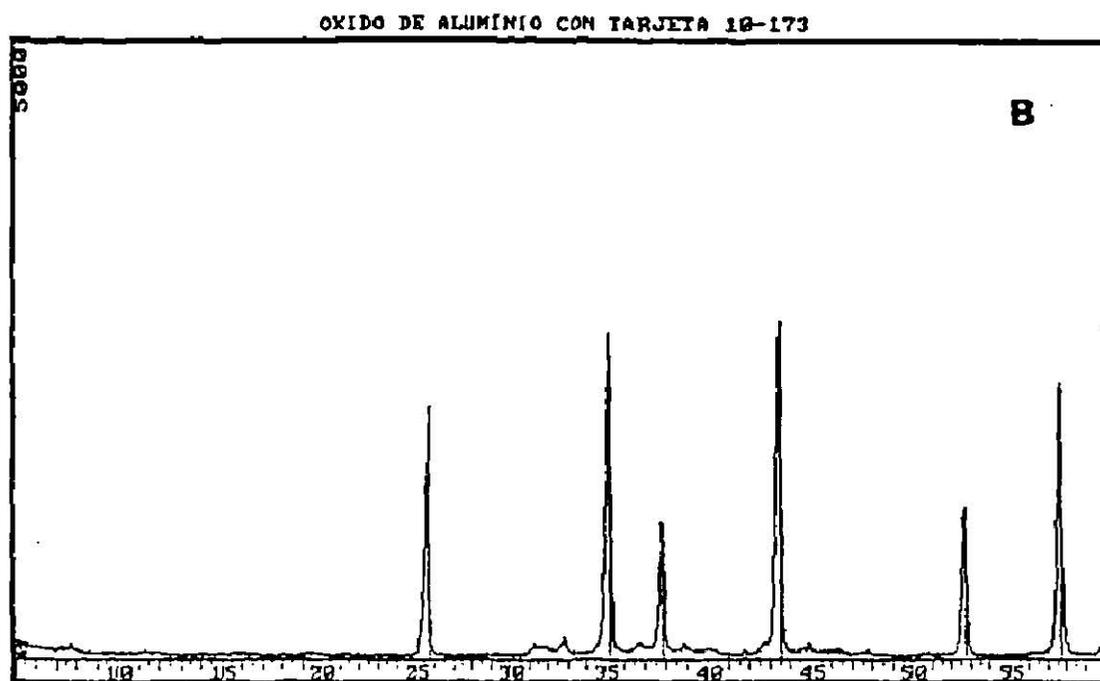
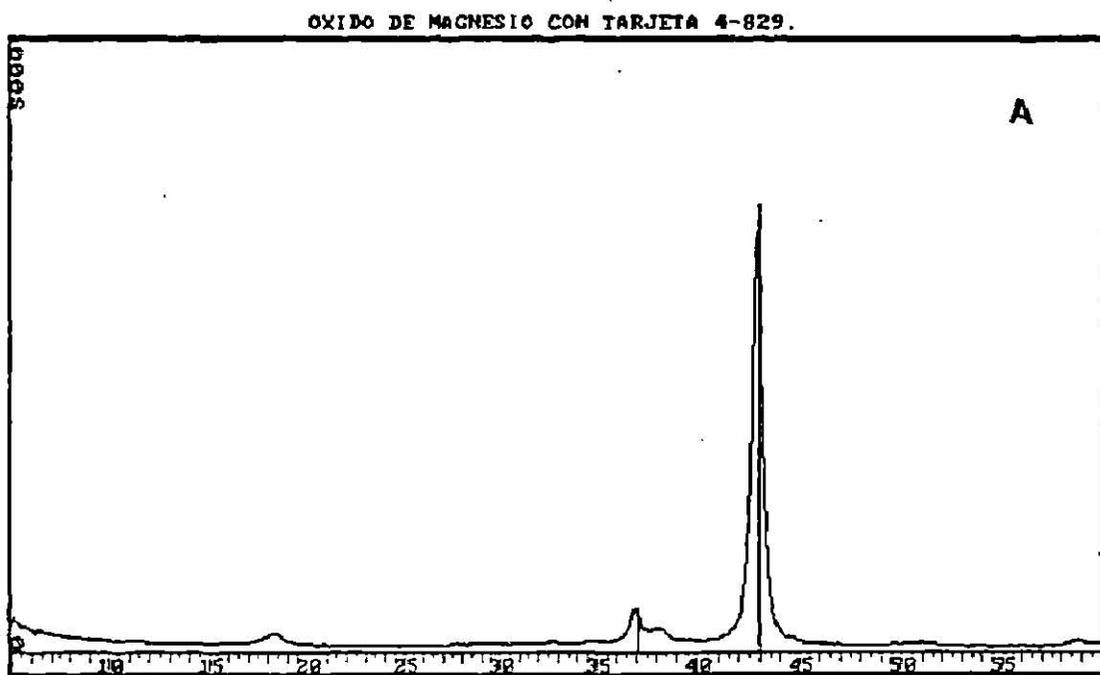
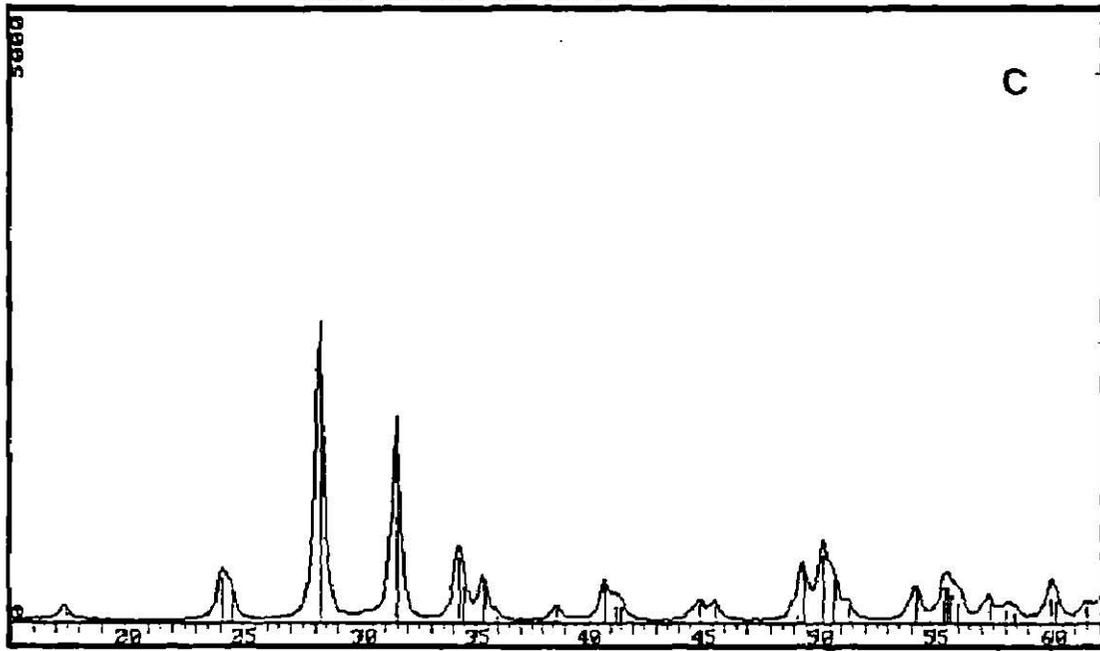


Fig.4.15 Patrones de difracción de rayos X de materiales con expansión térmica extrema característica: A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (moderadamente alta), C) ZrO₂ (moderadamente baja), D) SiC (baja).

OXIDO DE ZIRCONIO CON TARJETA 37-1484.



CARBURO DE SILICIO

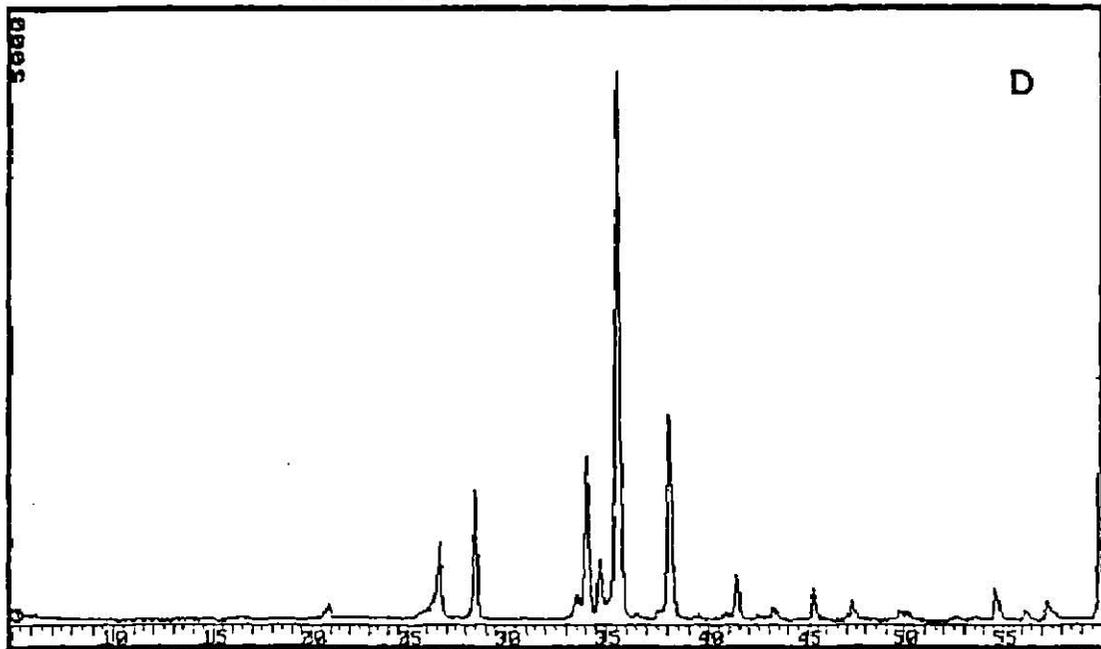


Fig.4.15 (Continuación) Patrones de difracción ...

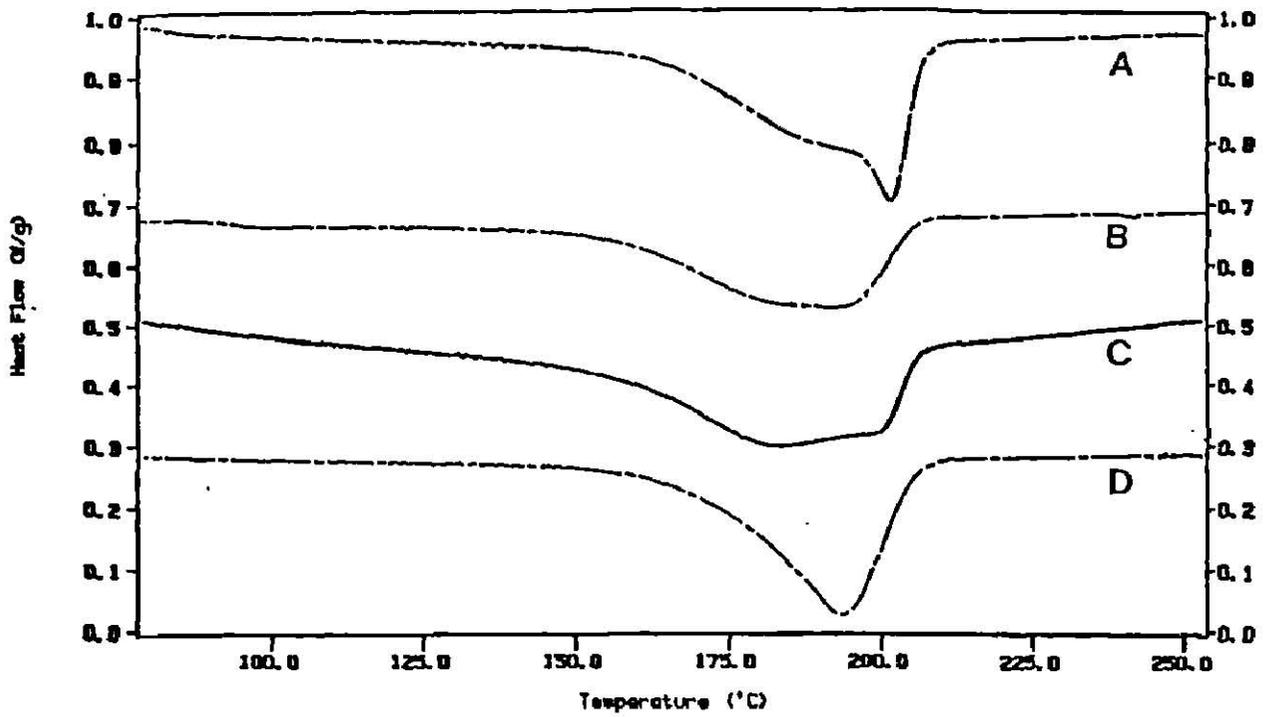


Fig.4.16 Trazas DSC de PET conteniendo materiales con expansión térmica extrema característica: A)PET + MgO, B) PET + Al₂O₃, C)PET + ZrO₂, D)PET + SiC.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

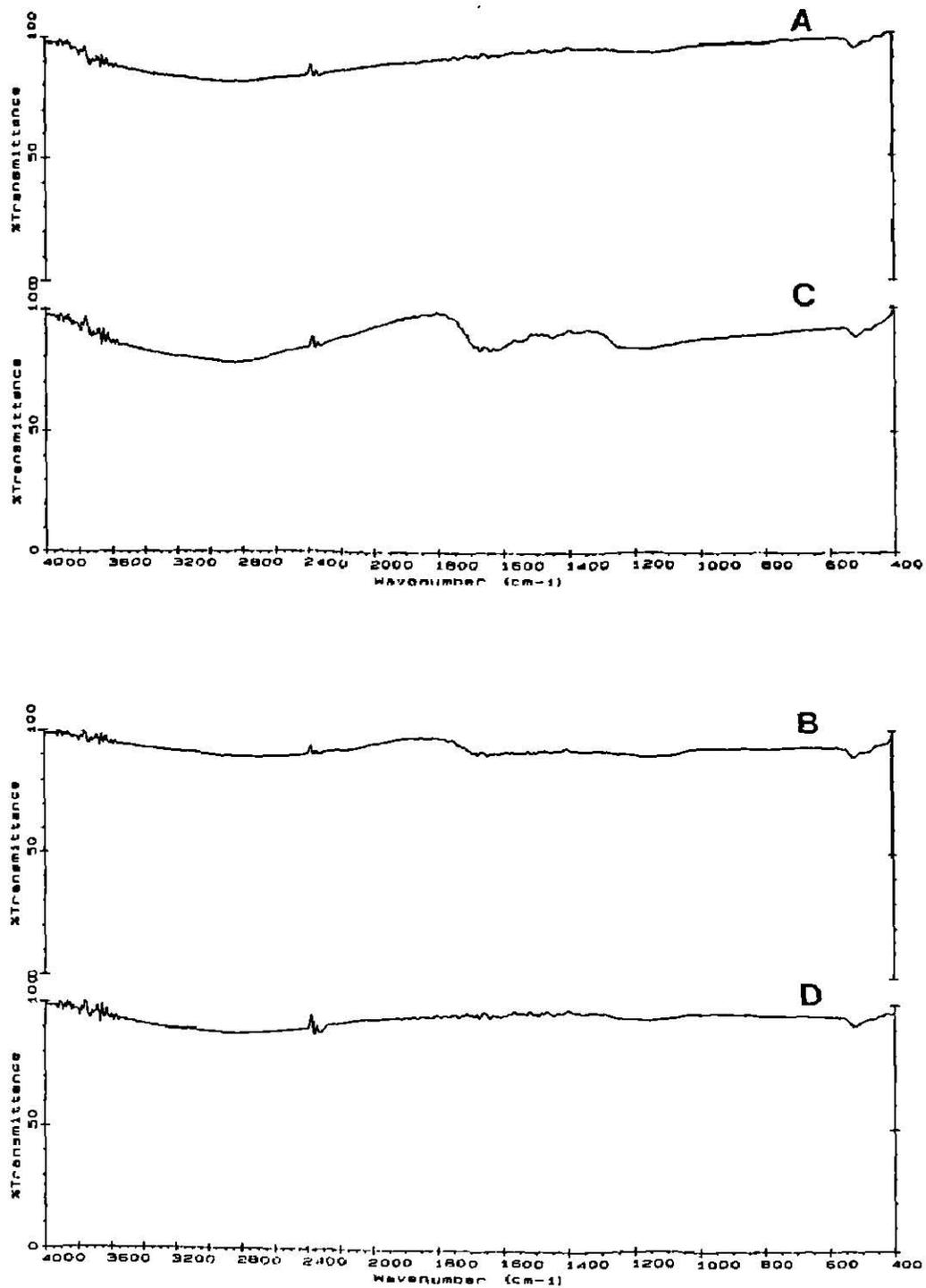


Fig.4.17 Espectro IR de materiales con expansión térmica extrema característica:
 A) MgO (alta), B) Al₂O₃ (moderadamente alta), C) ZrO₂ (moderadamente baja), D) SiC (baja).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.4 Nucleación de Materiales Cerámicos con Conductividad Térmica Extrema.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de magnesio (MgO), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de zirconio (ZrO₂), cuyos valores de conductividad térmica presentan valores extremos de acuerdo a la Tabla 4.4 y cuyo comportamiento en función de la temperatura se muestra en la Fig.4.18, se presentan en las Figs.4.19, 4.20 y 4.21. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

Tabla 4.4 Conductividad térmica de algunos materiales cerámicos

Material	Conductividad térmica (cal/seg/cm ² /°C/cm) a	
	100 °C	1000 °C
Al ₂ O ₃	0.072	0.015
BeO	0.525	0.049
MgO	0.090	0.017
MgAl ₂ O ₄	0.036	0.014
ThO	0.025	0.007
Mullita	0.014	0.009
UO _{2.00}	0.024	0.008
Grafito	0.43	0.15
ZrO ₂ (estabilizado)	0.0047	0.0055
Vidrio de sílica fundida	0.0048	0.006
Limadura de vidrio de sílica	0.004	-
TiC	0.060	0.014
Porcelana	0.004	0.0045
Arcilla refractaria	0.0027	0.0037
TiC	0.08	0.02

Fuente: [Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

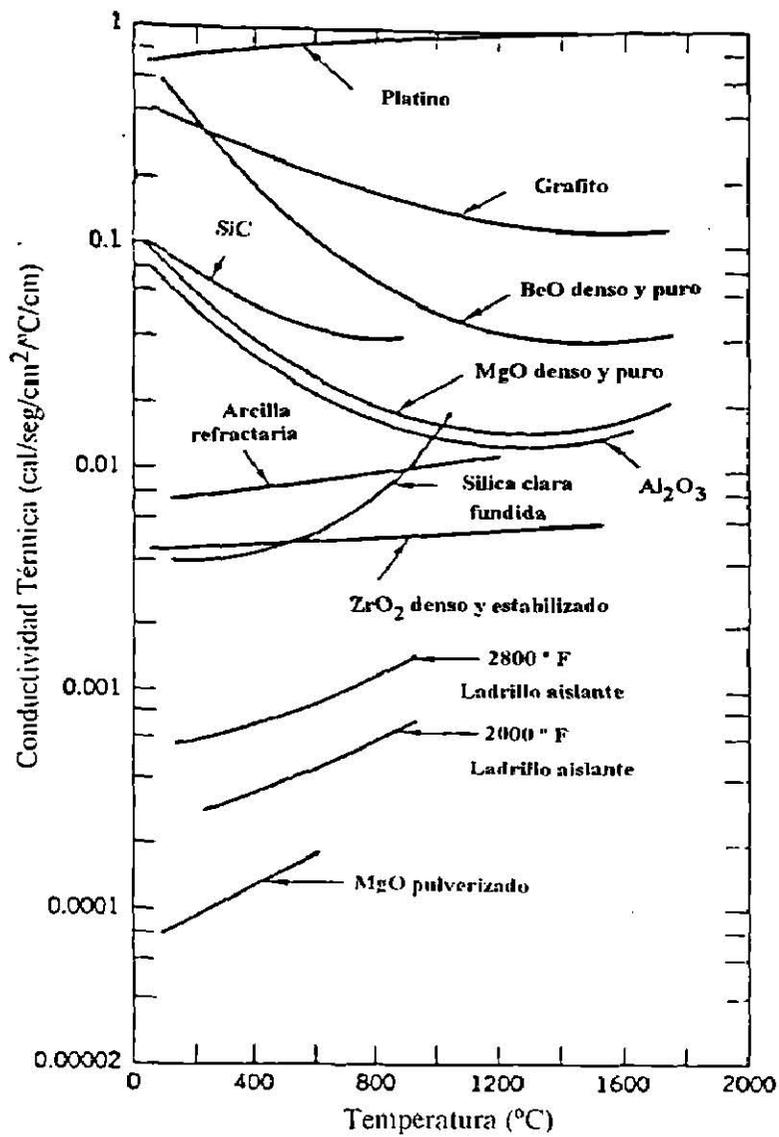


Fig.4.18 Conductividad térmica de materiales cerámicos en función de la temperatura.
Fuente:[Kingery, W. D., Bowen, H.K., Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", 2nd. Ed., Wiley & Sons, Inc., USA (1975)]

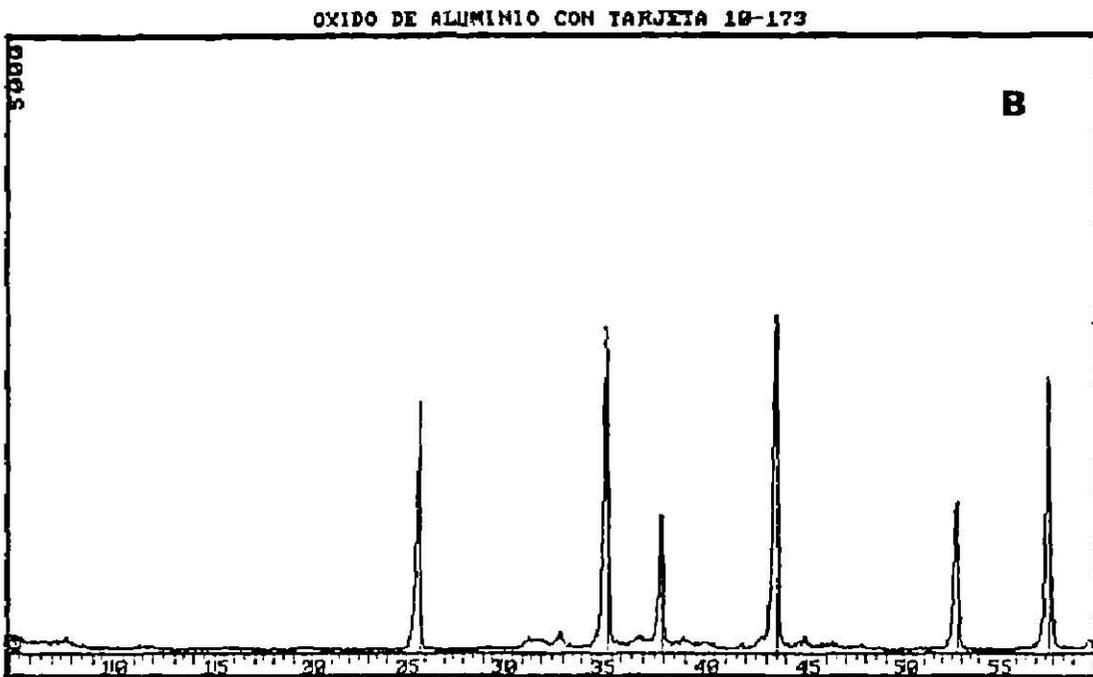
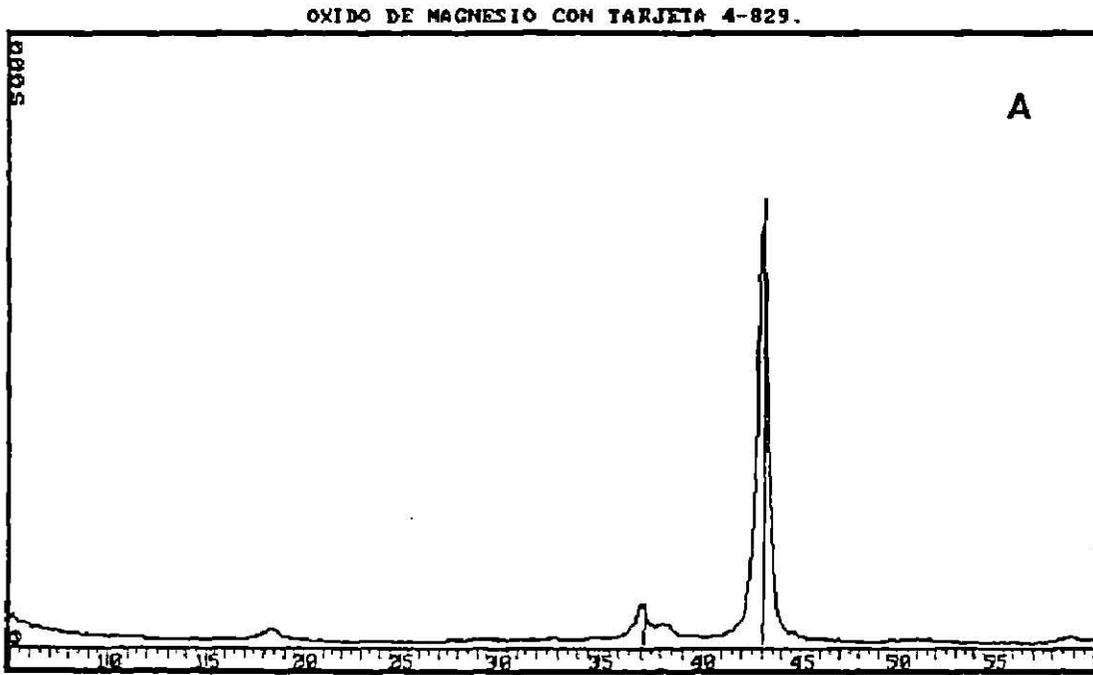


Fig.4.19 Patrones de difracción de rayos X de materiales con conductividad térmica extrema característica: A) MgO(baja con la temperatura), B) Al₂O₃(baja con la temperatura), C) ZrO₂(sube con la temperatura).

OXIDO DE ZIRCONIO CON TARJETA 37-1484.

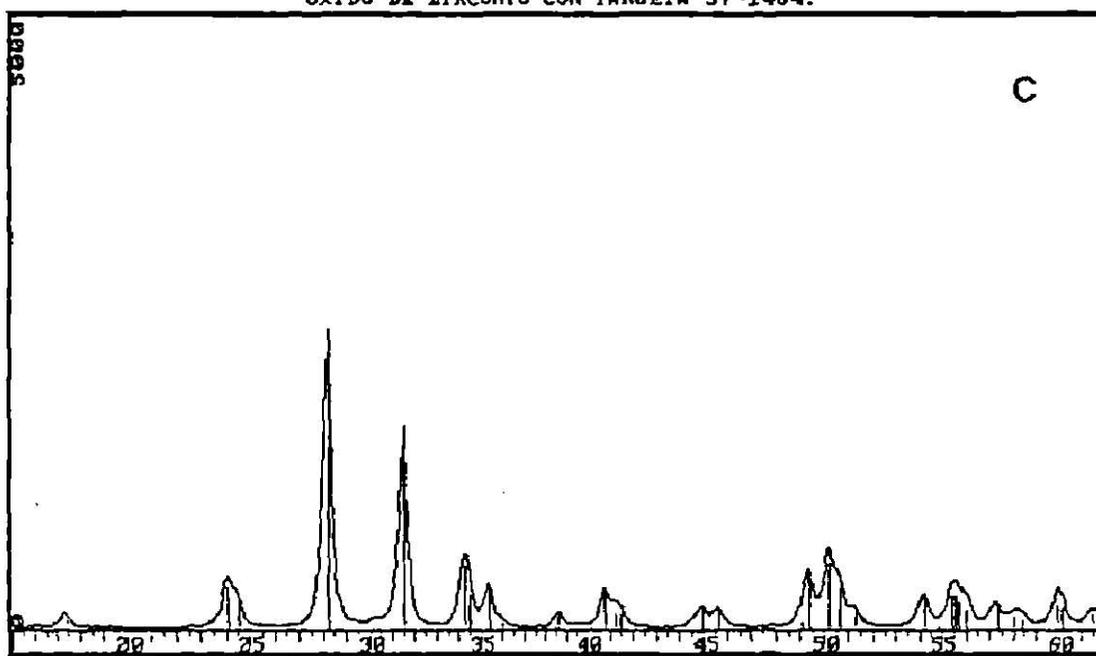


Fig.4.19 (Continuación) Patrones de difracción ...

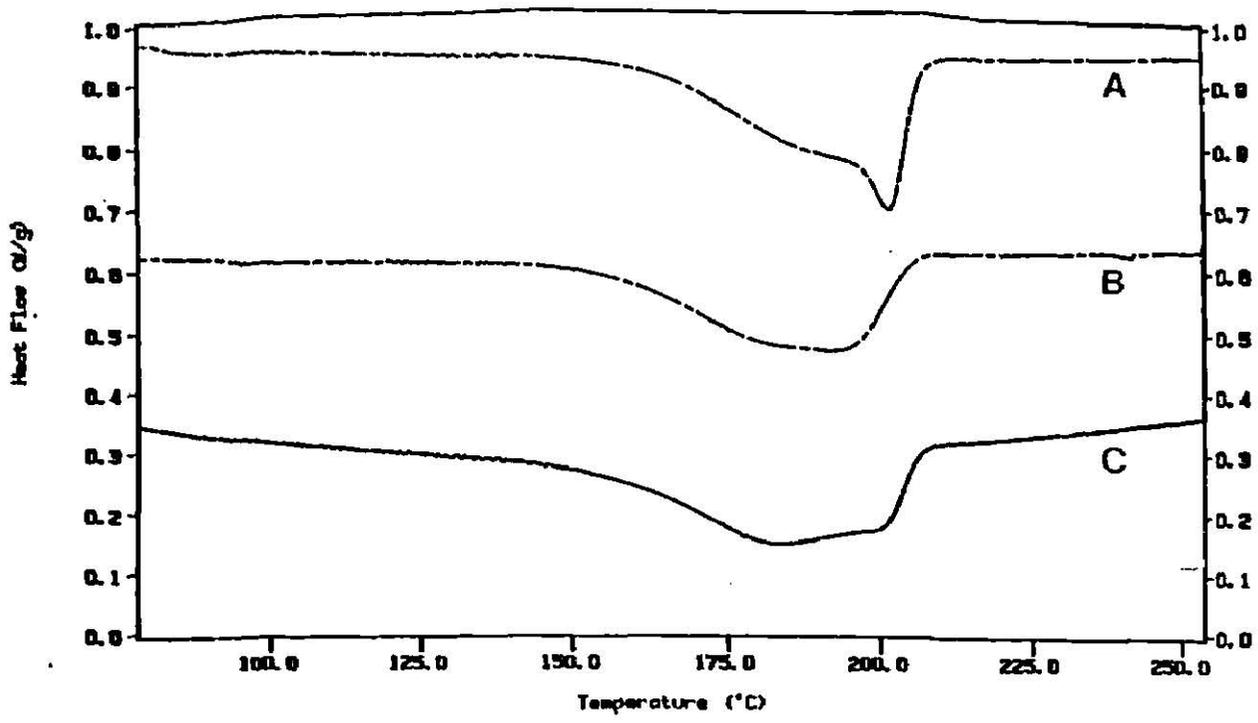


Fig.4.20 Trazas DSC de PET conteniendo materiales con conductividad térmica extrema característica: A)PET + MgO, B)PET + Al₂O₃, C)PET + ZrO₂.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

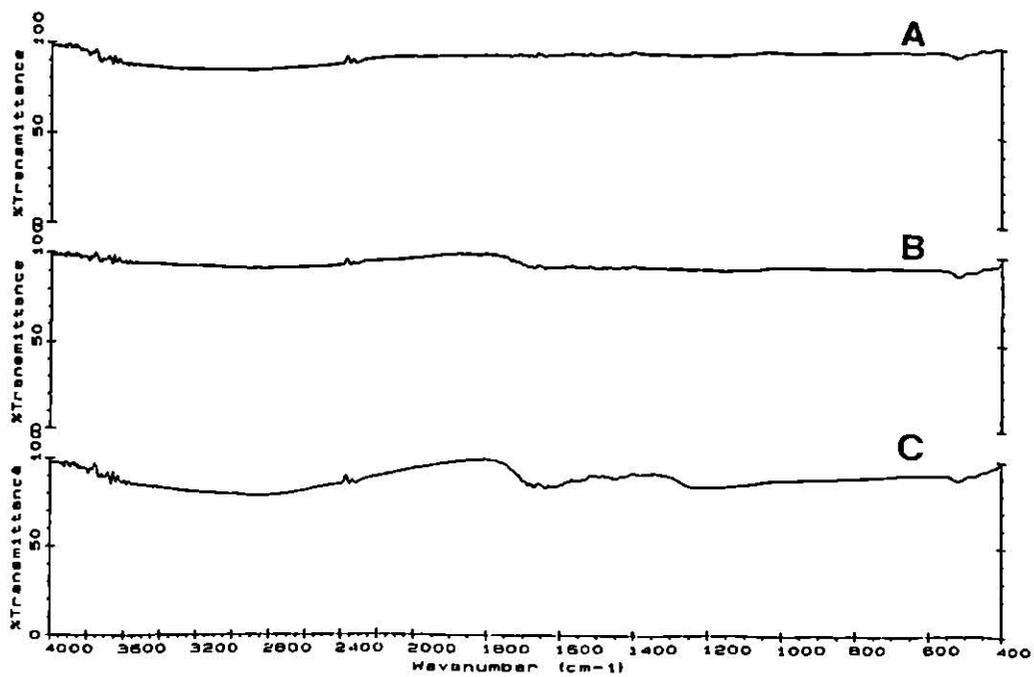


Fig. 4.21 Espectro IR de materiales con conductividad térmica extrema característica:
 A) MgO (baja con la temperatura), B) Al₂O₃ (baja con la temperatura),
 C) ZrO₂ (sube con la temperatura).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.5 Agentes Nucleantes Potenciales de acuerdo a su Estructura Química.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos dulcitol y 5-Aminouracil, cuya estructura química se muestra en la Fig.4.22, se presentan en las Figs.4.23, 4.24 y 4.25. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

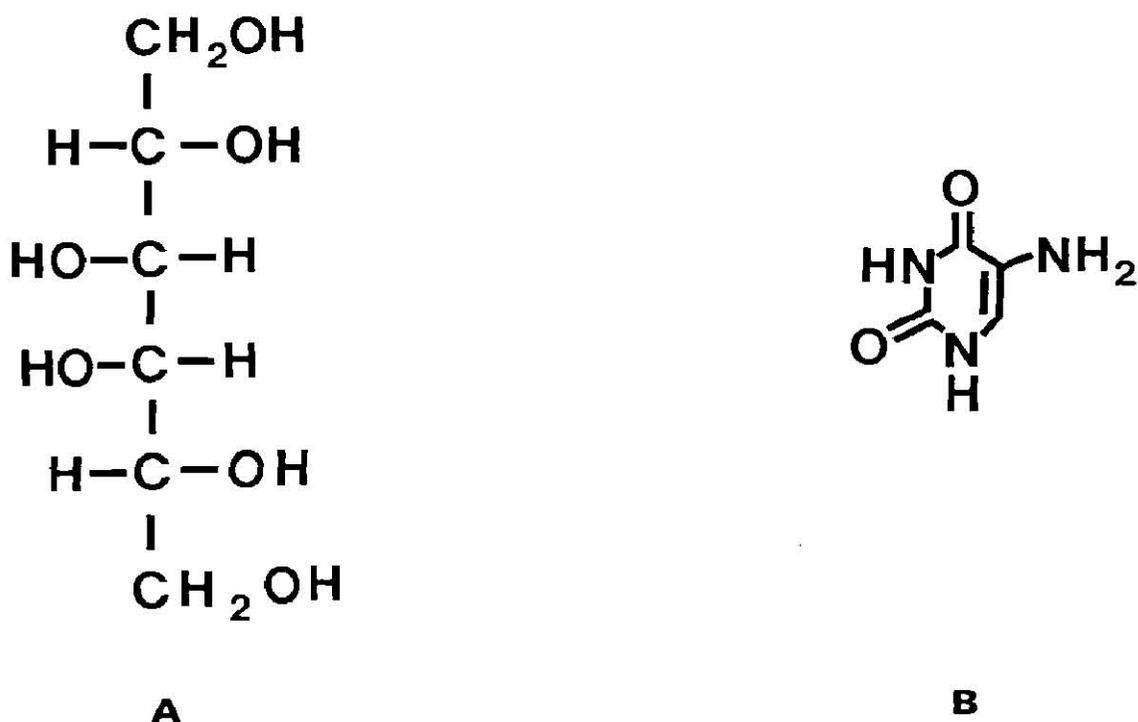


Fig 4.22 Estructura química de agentes nucleantes potenciales:
A) Dulcitol, B) 5- Aminouracil

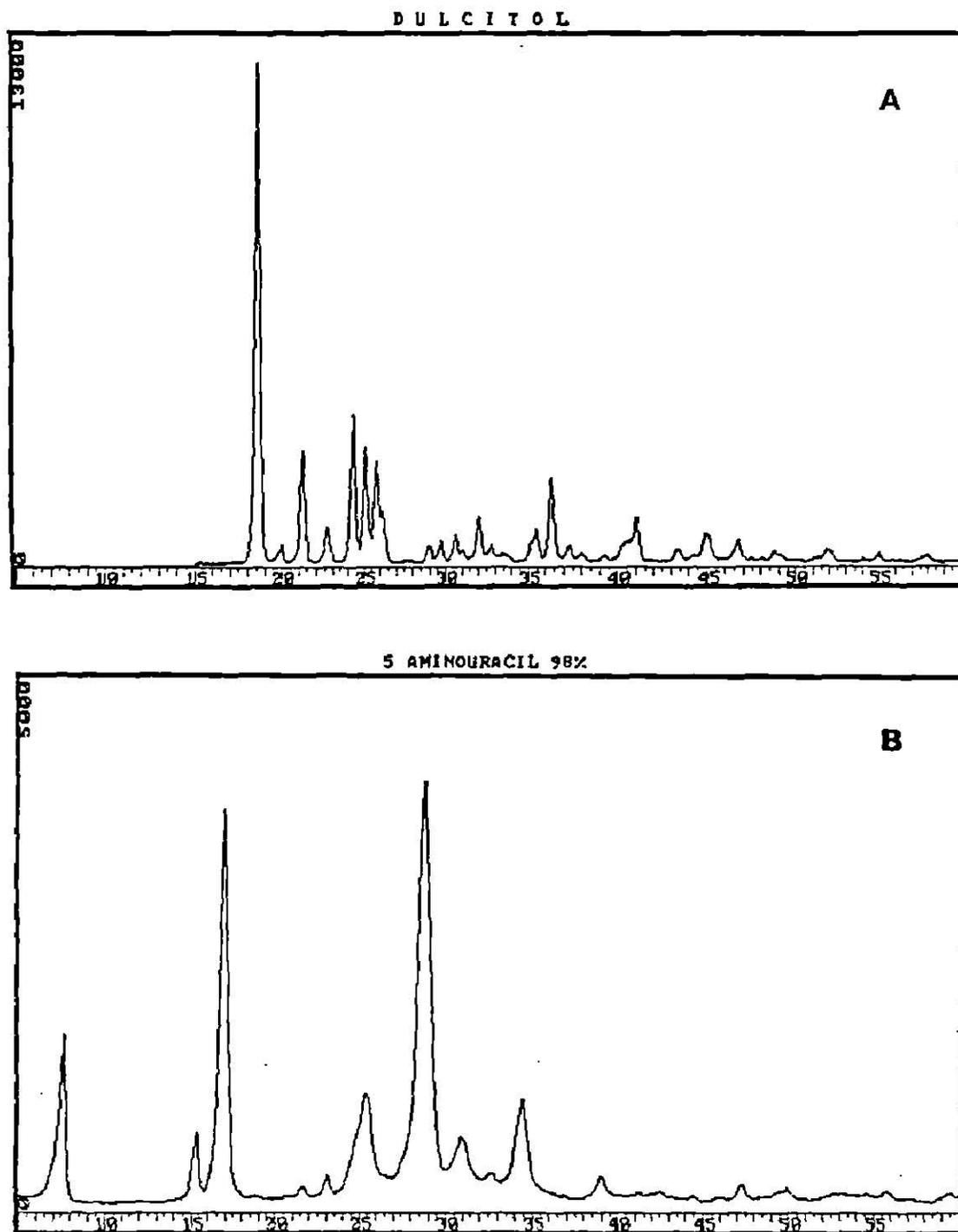


Fig.4.23 Patrones de difracción de rayos X de agentes nucleantes potenciales de acuerdo a su estructura química: A) Dulcitol, B) 5-Aminouracil.

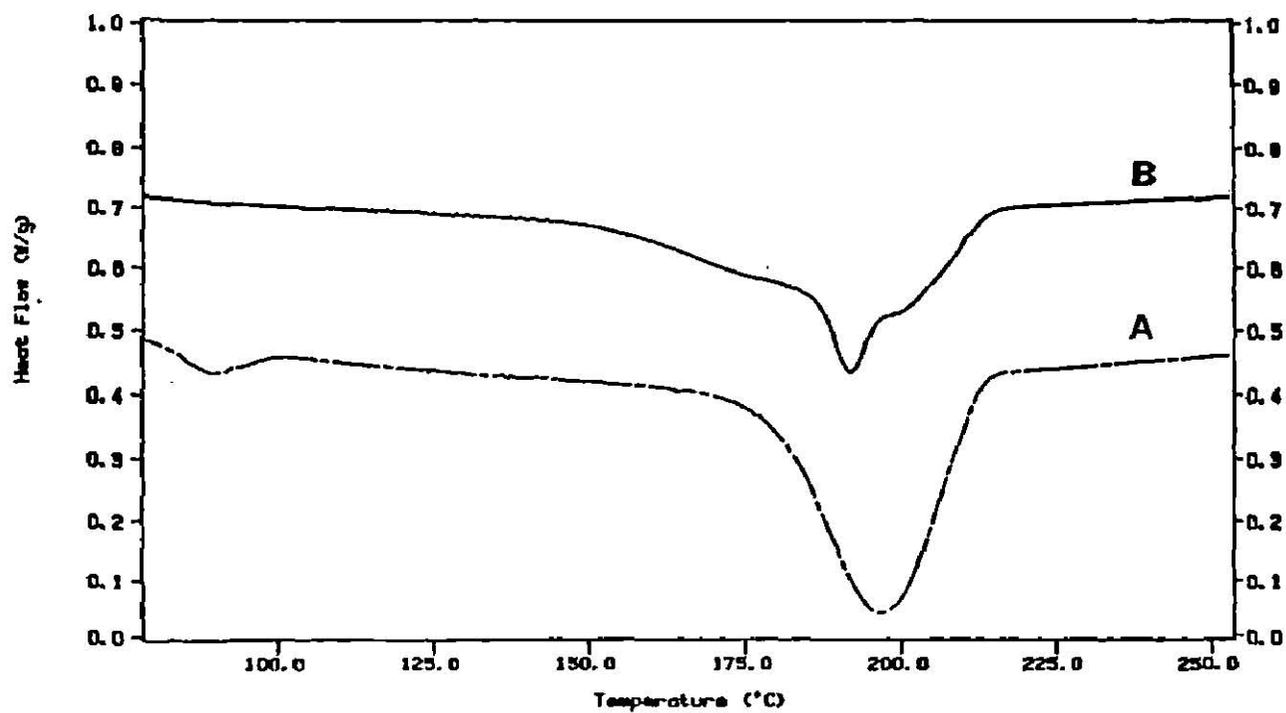


Fig.4.24 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes potenciales de acuerdo a su estructura química: A)PET + Dulcitol, B)PET + 5-Aminouracil.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

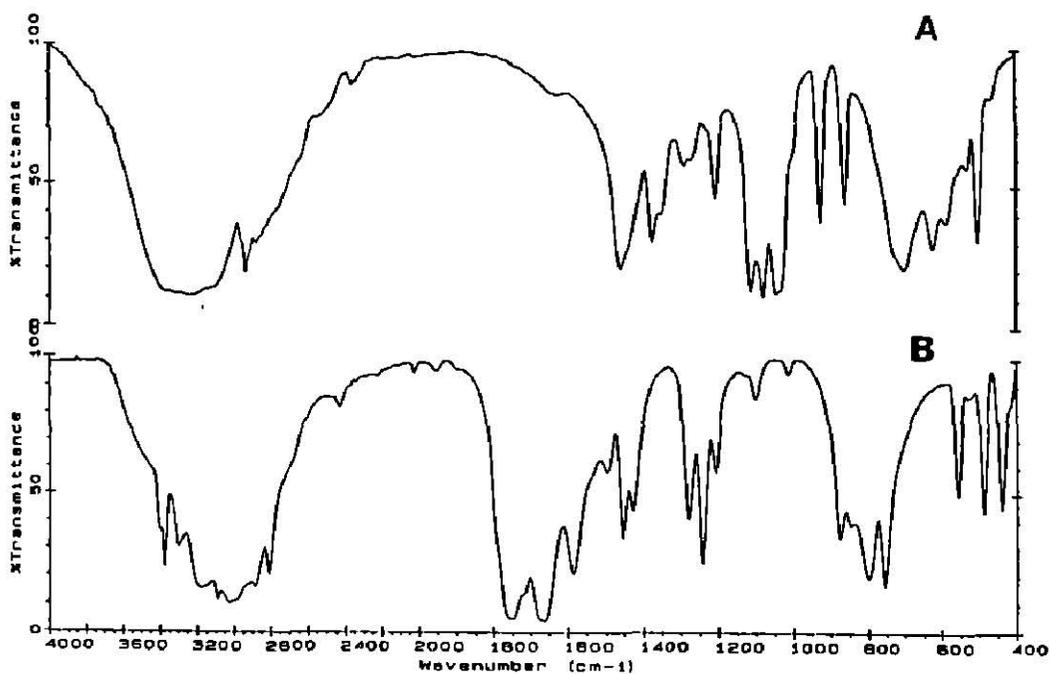


Fig.4.25 Espectro IR de agentes nucleantes potenciales de acuerdo a su estructura química: A) Dulcitol, B) 5-Aminouracil

* % Transmittance = % Transmítancia; Wavenumber = Número de onda

4.6 Agentes Nucleantes comunes usados en la industria cerámica.

Los resultados experimentales de los compuestos químicos óxido de titanio (TiO_2) y óxido de zirconio (ZrO_2), los cuales son usados comunmente en le industria cerámica como agentes de nucleación potenciales [Kingery *et al.*, 1975], se presentan en las Figs.4.26, 4.27 y 4.28. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

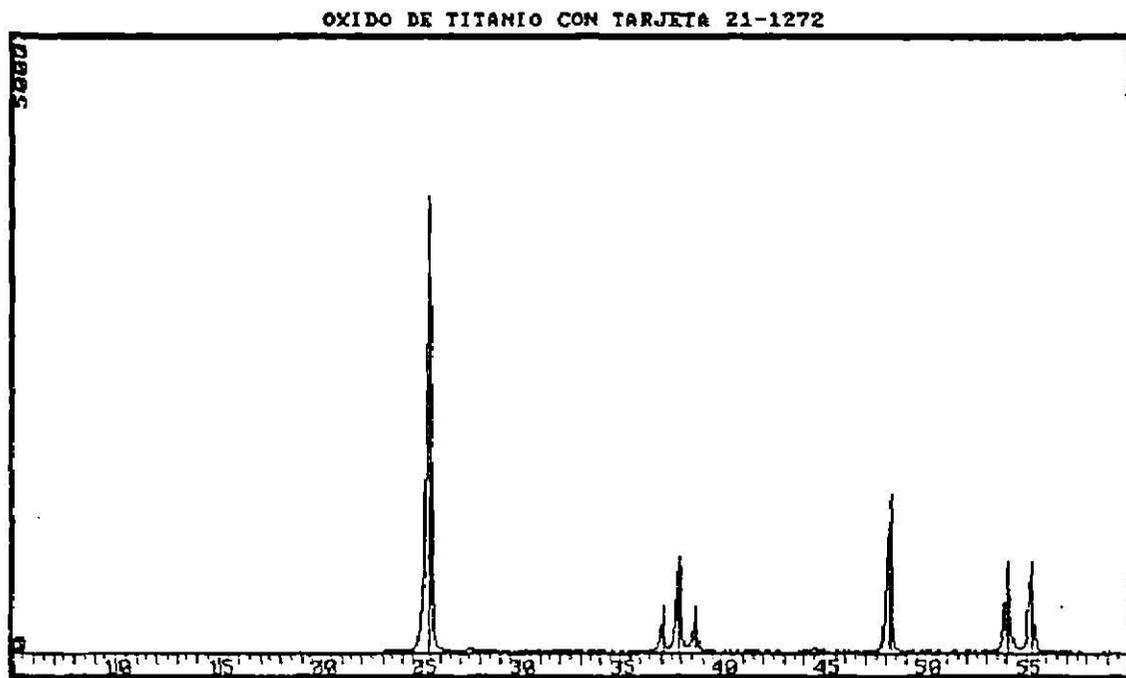


Fig. 4.26 Patrones de difracción de rayos X de agentes nucleantes comunes en la industria cerámica: TiO_2 .

OXIDO DE ZIRCONIO CON TARJETA 37-1484.

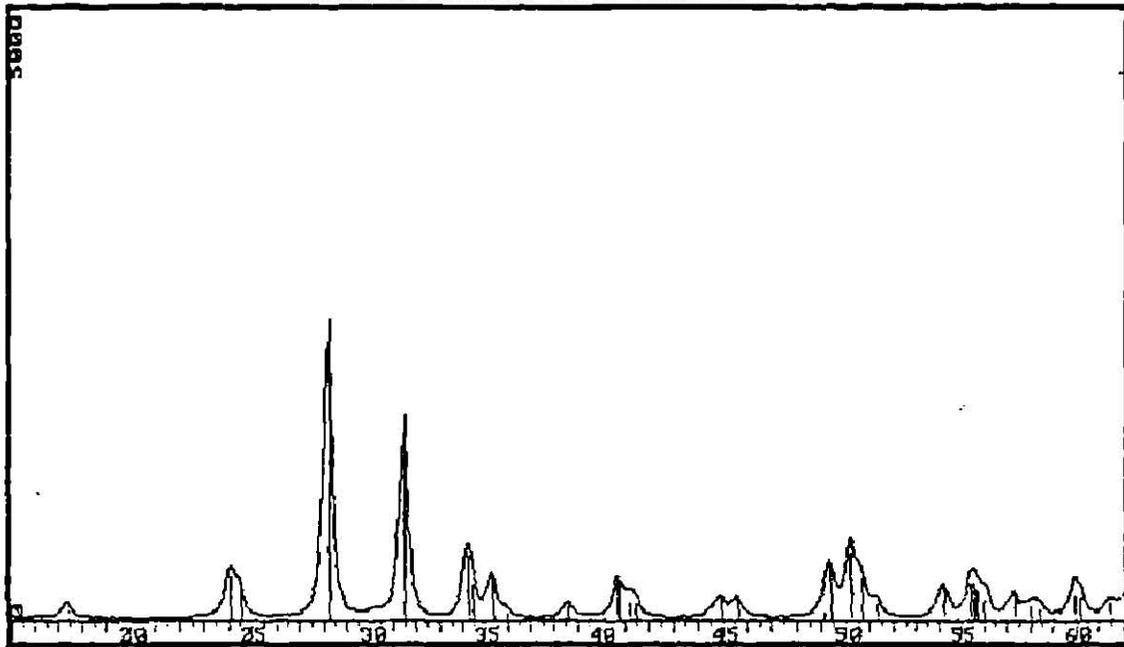


Fig. 4.26 Patrones de difracción de rayos X de agentes nucleantes comunes en la industria cerámica: ZrO₂.

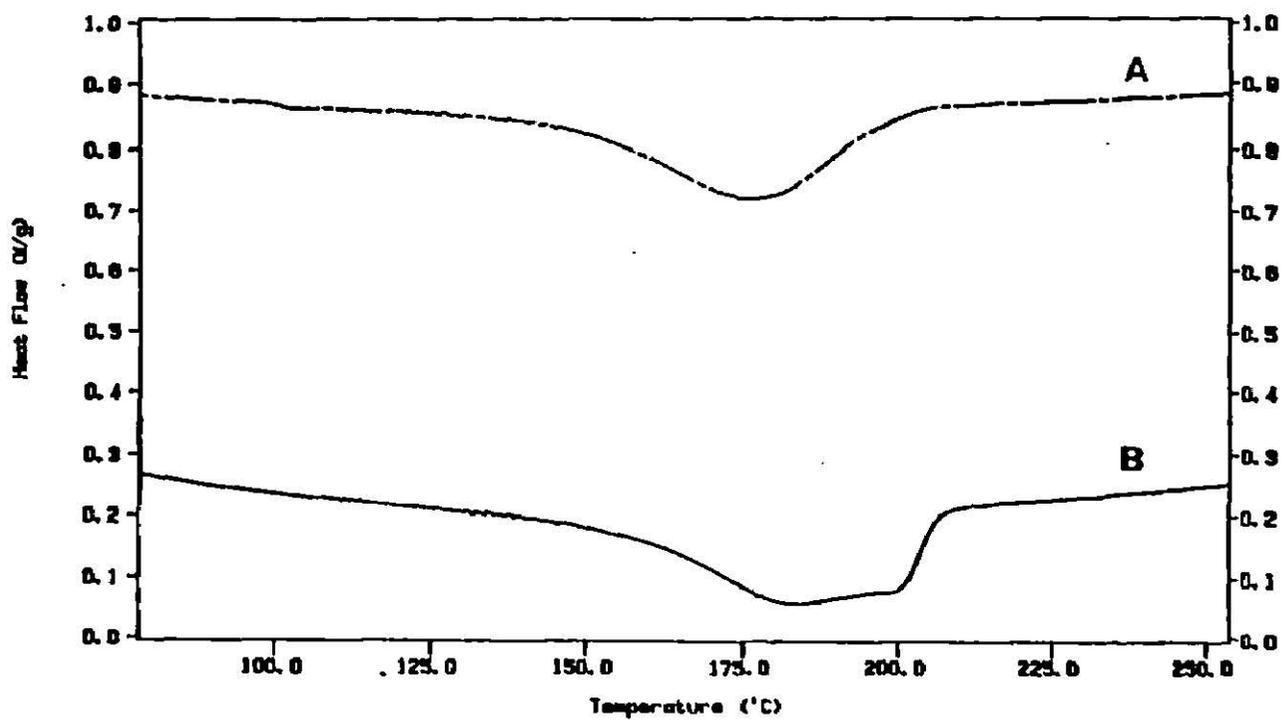


Fig.4.27 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes comunes usados en la industria cerámica: A) PET + TiO₂, B) PET + ZrO₂.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

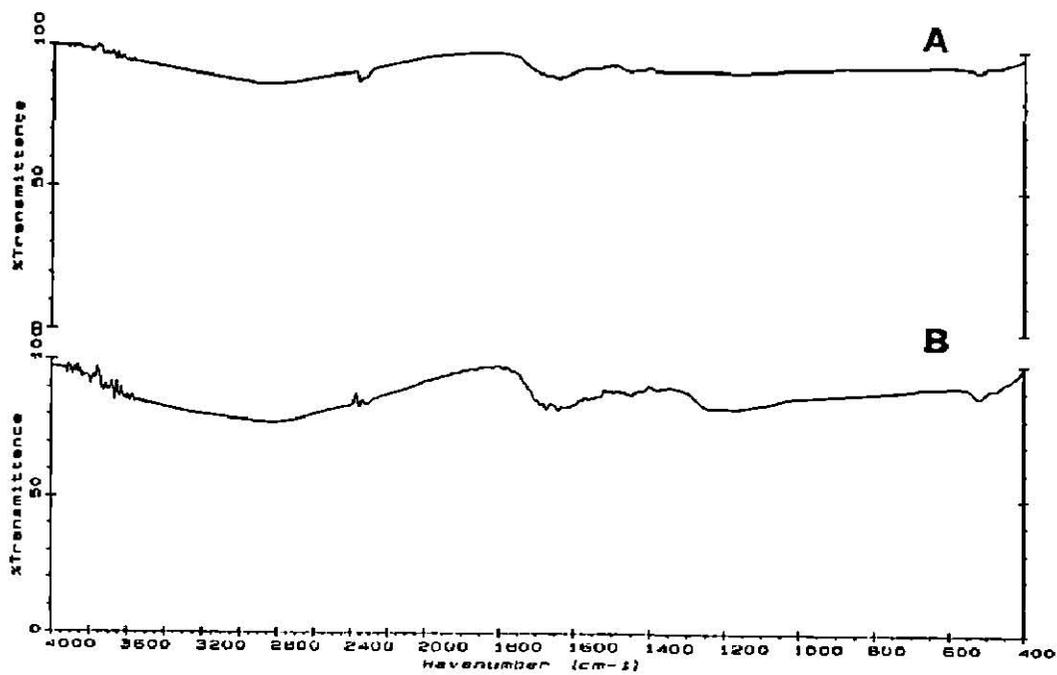


Fig.4.28 Espectro IR de agentes nucleantes comunes en la industria cerámica
 A) TiO₂, B) ZrO₂

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

4.7 Agentes Nucleantes de base caolinitica.

Los resultados experimentales de los materiales arcillosos como el caolín, cuyas propiedades se presentan en las Tablas 4.5 y 4.6, se obtuvieron bajo dos condiciones experimentales tales como: A) Diferente tratamiento térmico y B) Diferente tamaño de partícula. Para el caso (A) los resultados se muestran en las Figs. 4.29, 4.30 y 4.31, mientras que para el caso (B) los resultados se presentan en las Figs. 4.32, 4.33 y 4.34. Estos resultados provienen de la aplicación de las técnicas WAXD, DSC y FTIR respectivamente.

Tabla 4.5 Análisis químico cuantitativo de materiales arcillosos

Muestras naturales	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%Ins.	%Fe	%CaO	%MgO
Arcilla blanca	19.11	61.50	80.91	1.98	2.2	0.24
Arenilla	10.23	53.69	63.92	0.38	1.6	0.16
Talco rosa	13.23	68.90	82.88	1.43	1.05	0.18
Talco blanco	5.18	69.5	83.79	1.38	1.09	0.195
Barro rojo	10.10	41.00	51.16	1.55	1.10	0.14
Tierra lama	12.84	46.81	59.84	1.51	2.15	0.131
Barro negro	9.96	42.28	52.24	1.32	0.088	0.099
Caolín	24.10	62.50	86.60	2.00	0.14	0.21

Tabla 4.6 Contenido de sales solubles de distintos materiales arcillosos

Muestras	% Sales Solubles
Arcilla blanca	0.4200
Arenilla	3.4660
Talco rosa	4.1479
Talco blanco	0.8889
Barro rojo	5.7191
Tierra lama	3.4118
Barro Negro	4.6314
Caolín	0.1620

Fuente: [Dávalos, M. O., "Contribución a la optimización de las técnicas de caracterización de materiales arcillosos", Tesis ,UASLP, (1987)]

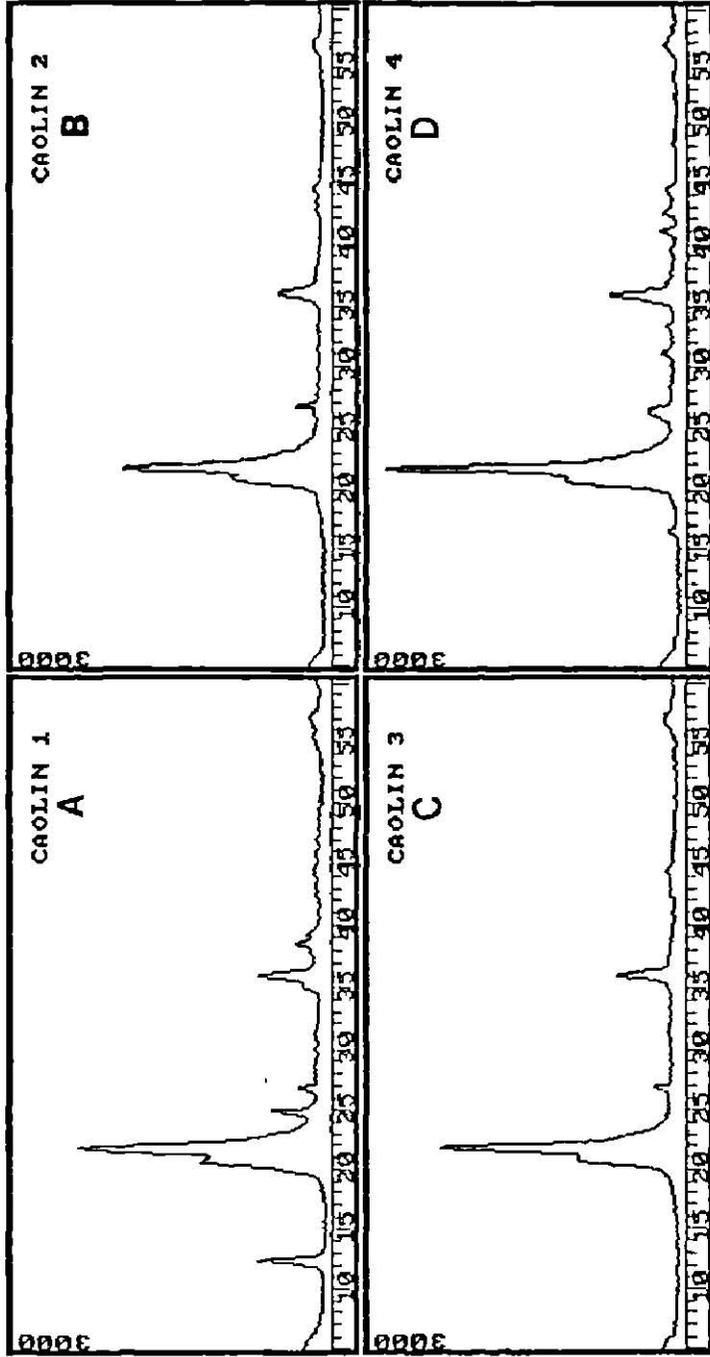


Fig. 4.29 Patrones de difracción de rayos X de agentes nucleantes de base caolínica con diferente tratamiento térmico: A) Caolín 1 (Tamb), B) Caolín 2 (1050°C), C) Caolín 3 (1150°C), D) Caolín 4 (1250°C).

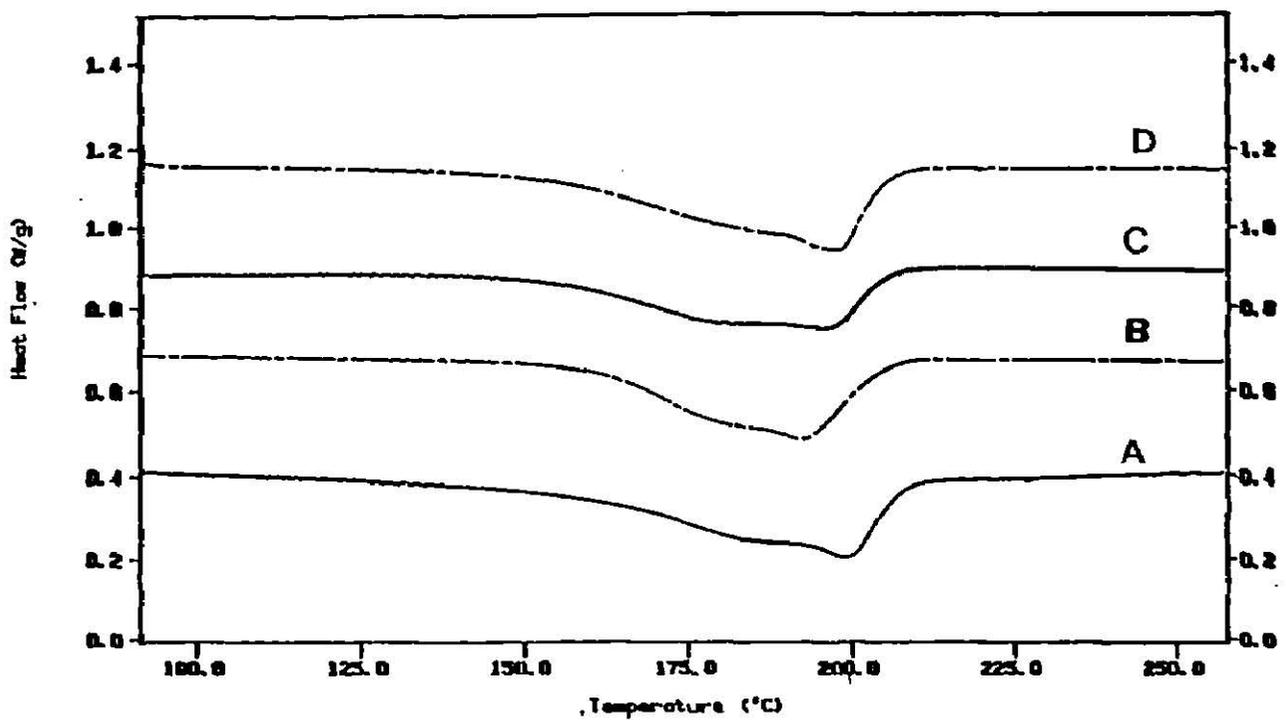


Fig.4.30 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes de base caolinitica con diferente tratamiento térmico: A)PET + Caolín 1 (T_{amb}), B)PET + Caolín 2 ($1050^{\circ}C$), C)PET + Caolín 3 ($1150^{\circ}C$), D)PET + Caolín 4 ($1250^{\circ}C$).

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

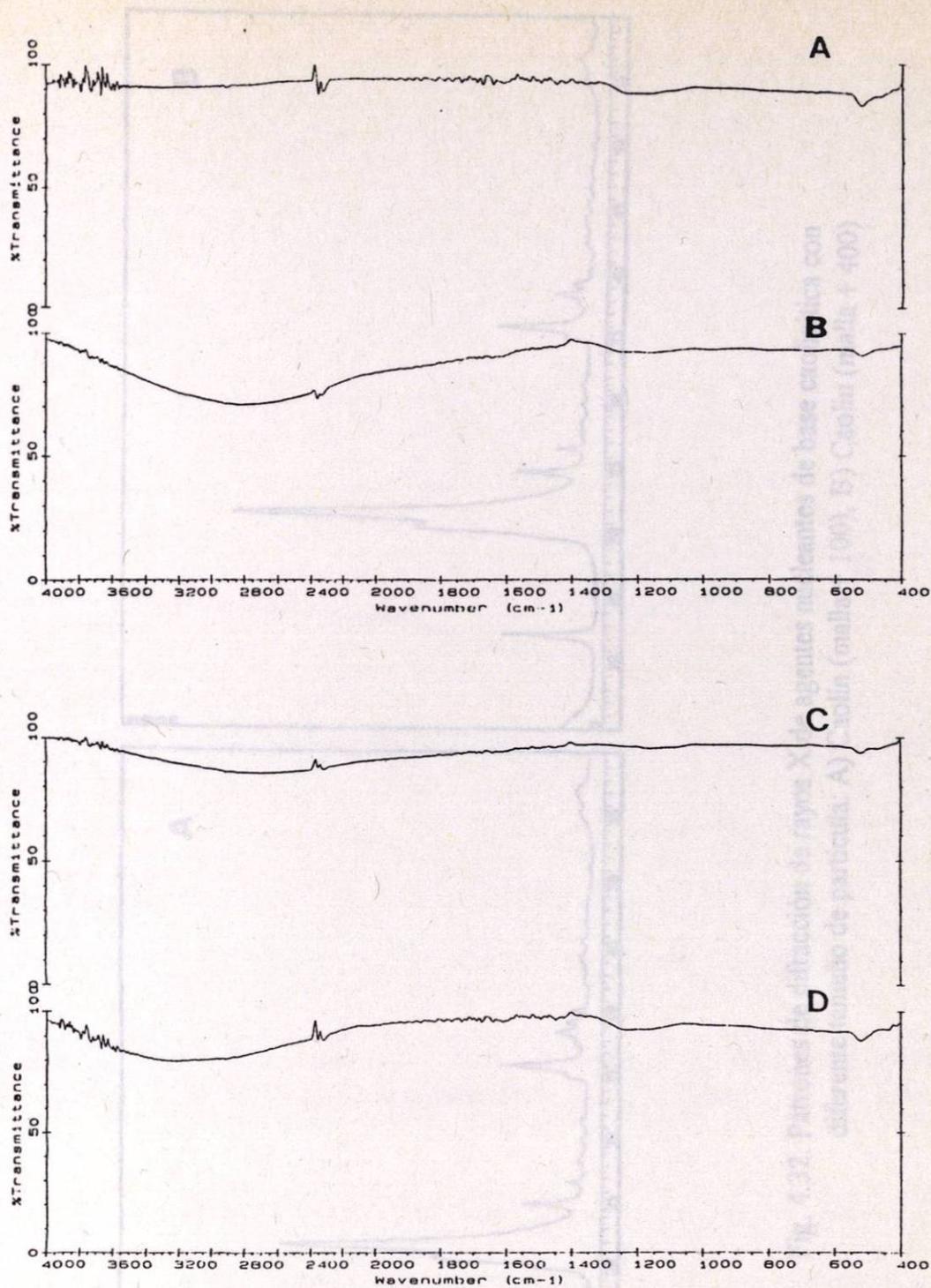


Fig.4.31 Espectro IR de agentes nucleantes de base caolinítica con diferente tratamiento térmico: A) Caolín 1 (Tamb), B) Caolín 2 (1050°C), C) Caolín 3 (1150°C), D) Caolín 4 (1250°C).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

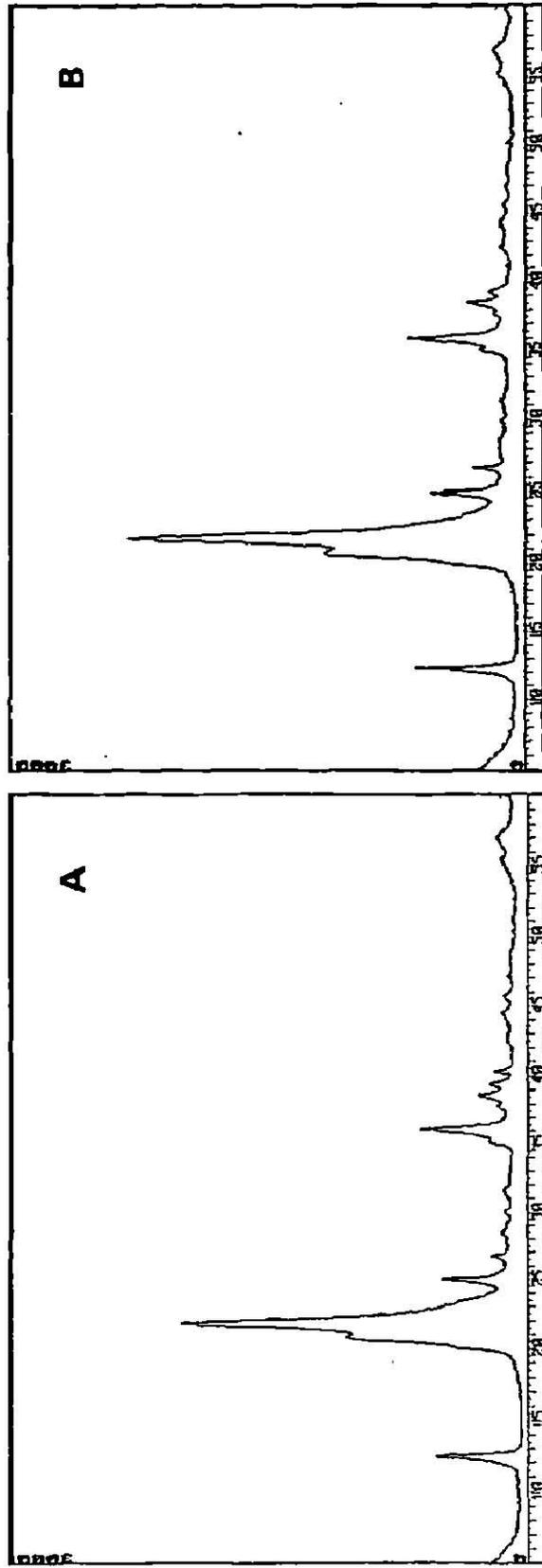


Fig. 4.32. Patrones de difracción de rayos X de agentes nucleantes de base caolinífrica con diferente tamaño de partícula: A) Caolín (malla + 100), B) Caolín (malla + 400)

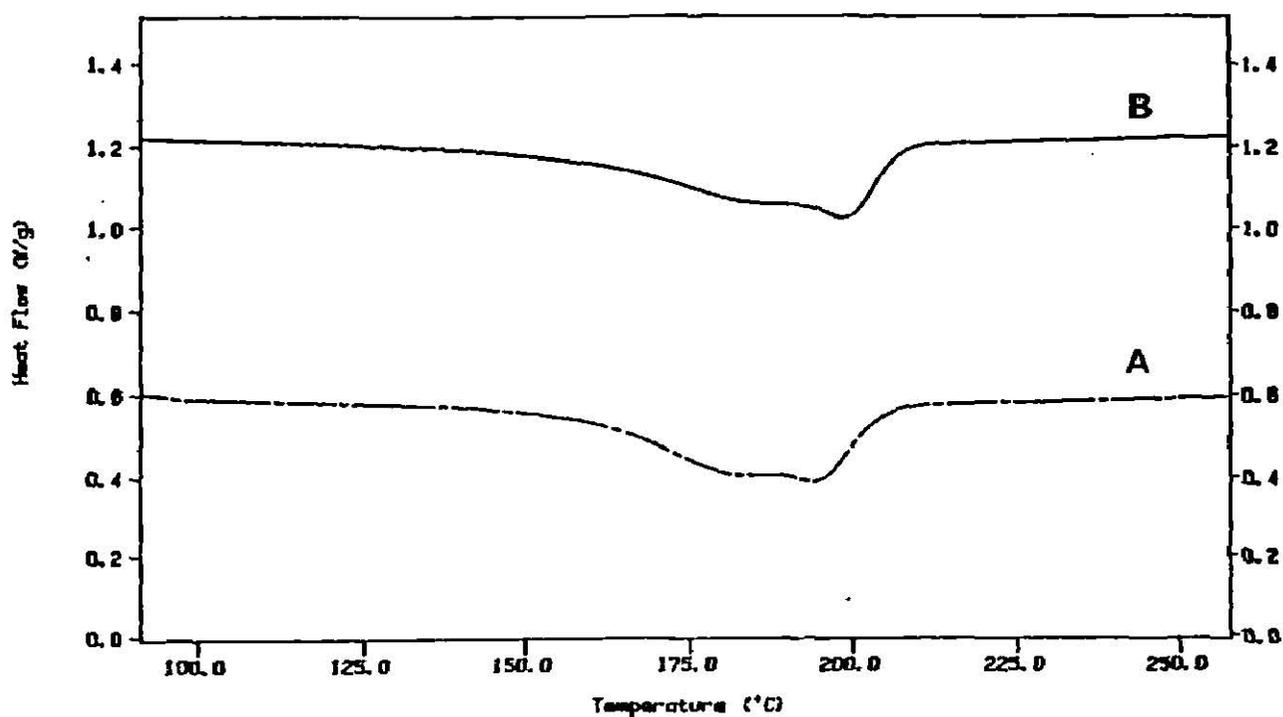


Fig.4.33 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes de base caolinitica con diferente tamaño de partícula: A) PET + Caolín molido a malla +100, B)PET + Caolín molido a malla + 400.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

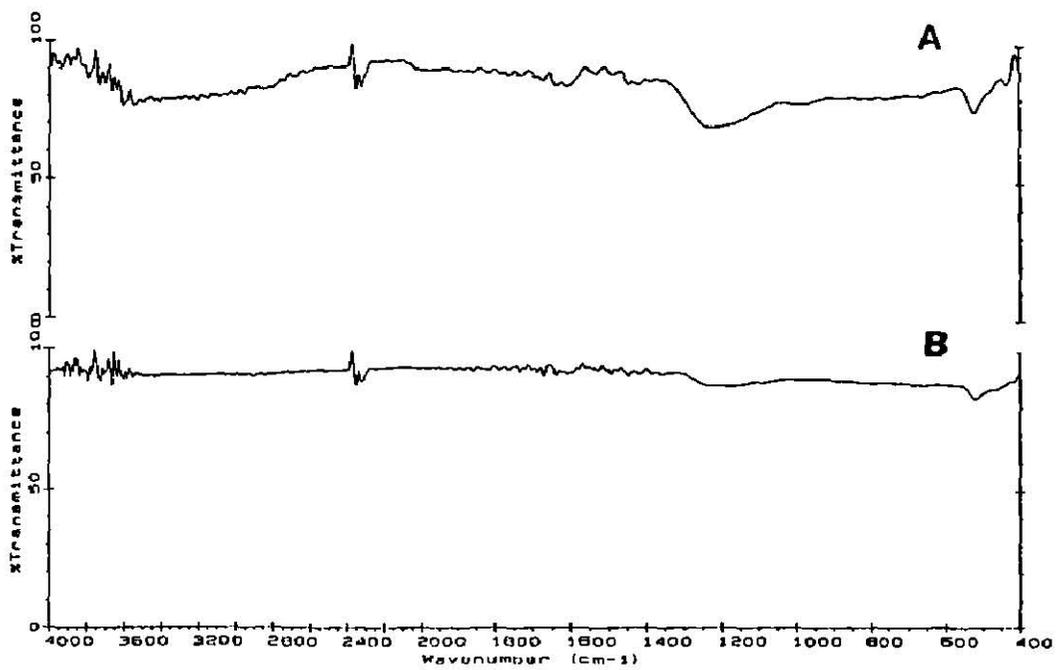


Fig.4.34 Espectro IR de agentes nucleantes de base caolínica con diferente tamaño de partícula: A) Caolín molido a malla + 100, B) Caolín molido a malla + 400.

* % Transmittance = % Transmítancia; Wavenumber = Número de onda

CAPITULO V.

DISCUSION DE RESULTADOS

De acuerdo a la presentación de los resultados en el capítulo anterior, los efectos experimentales observados se discuten en los siguientes párrafos. Es importante señalar que el análisis de estos resultados es puramente cualitativo y a nivel global. No se intentará discutir los procesos moleculares a través de los cuales tiene lugar la promoción del efecto de nucleación de determinada propiedad, puesto que el objetivo principal de éste trabajo es determinar los límites de propiedades físicas y térmicas de materiales con potencial de nucleación.

Esencial en un estudio de nucleación es la introducción del agente nucleante en la matriz polimérica. Se consideró necesario discutir los métodos de preparación en éste capítulo para hacer un mejor enfoque de los objetivos en ésta parte de discusiones. En la literatura se han reportado algunos métodos técnicos de introducción de nucleantes [Binsbergen, 1970]. En éste trabajo se usó primeramente un método de introducción usando un solvente y a través de la optimización de la concentración a la cual el agente nucleante precipita en solución al punto de ebullición del solvente (benzofenona; $T_{eb}=301^{\circ}\text{C}$). Este procedimiento fué analizado etapa por etapa en IR de la siguiente forma: primeramente, se determinó el espectro IR de la benzofenona sólida depositada en una ventana de bromuro de potasio (KBr). De acuerdo a la Fig. 5.1, el KBr es completamente transparente en el rango IR por lo que se descarta su interferencia con la benzofenona. En seguida, se procedió a la determinación de un espectro de polimero recuperado sobre mica a partir de una solución de benzofenona en ebullición con un tiempo de residencia de 9 min en solución y 12 min de evaporación del solvente. De acuerdo a la Figs. 5.2 y 5.3, no hay picos remanentes ni de mica ni de solvente por lo que se determinó que la película recuperada de PET después de usar tal procedimiento consistía únicamente de polimero.

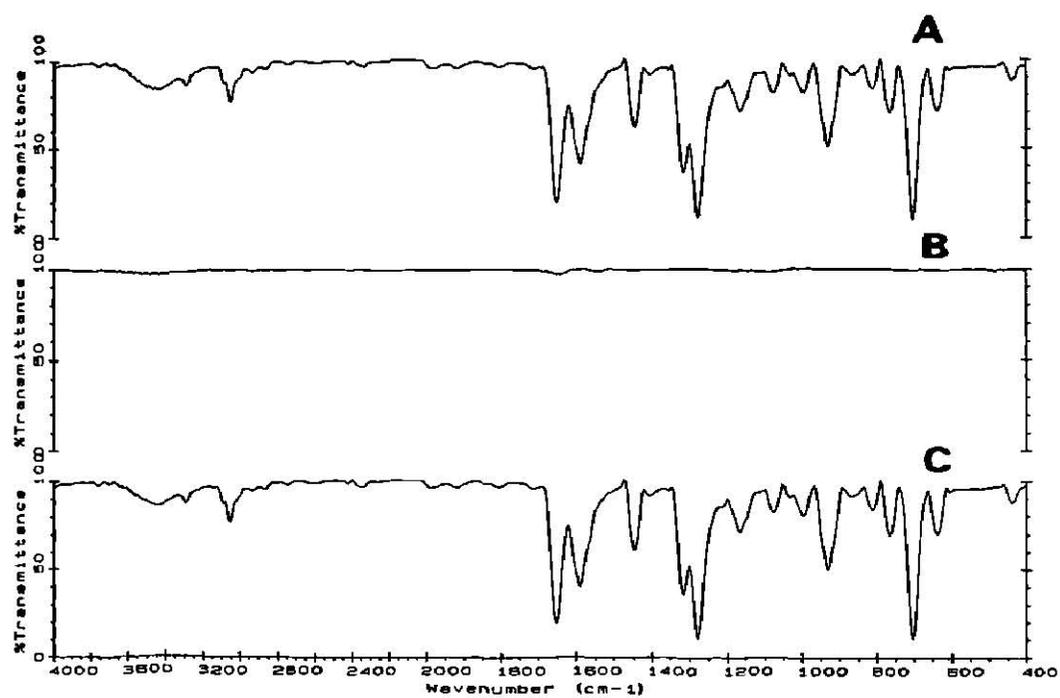


Fig 5.1 Espectro IR de benzofenona sólida depositada en una ventana de bromuro de potasio (KBr): A) Benzofenona en KBr, B) KBr, C) Resta de (A) - (B).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

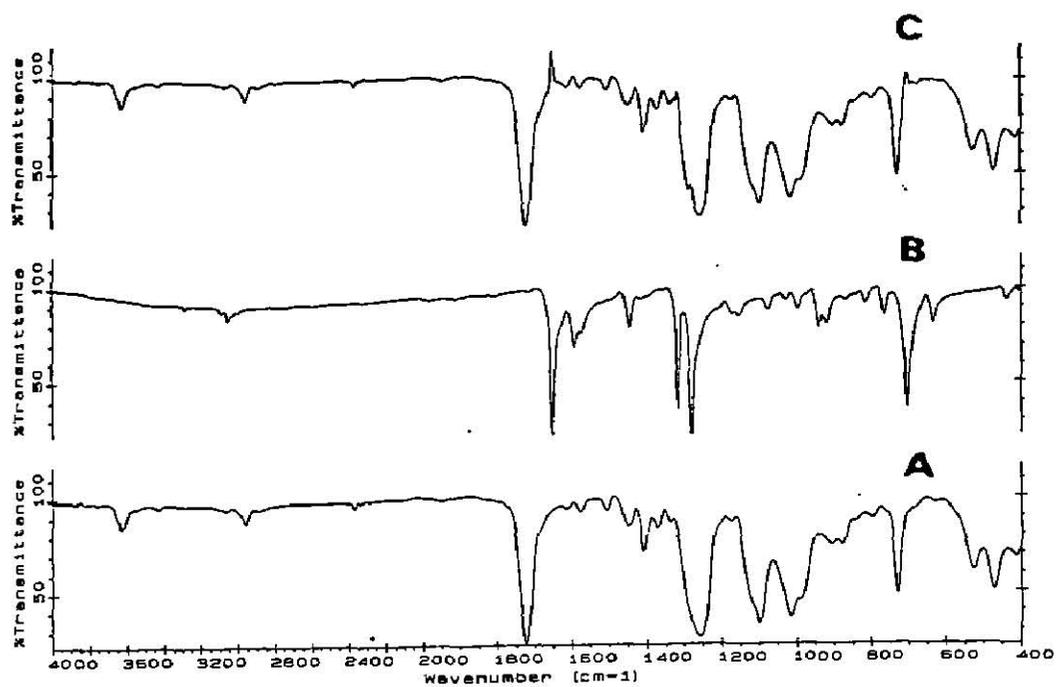


Fig.5.2 Espectro IR de PET recuperado sobre mica a partir de una solución de benzofenona: A) PET, B) Benzofenona, C) Resta (A) - (B).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

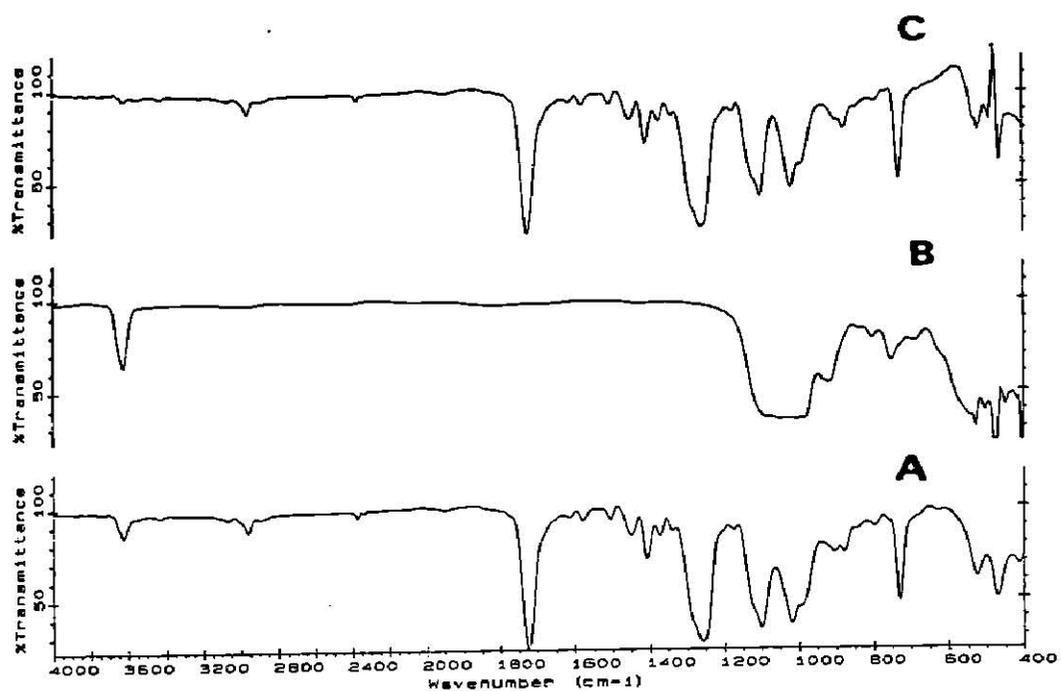


Fig.5.3 Espectro IR de PET recuperado sobre mica a partir de una solución de ben zofenona: A) PET recuperado sobre mica, B) Mica, C) Resta (A) - (B).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

En una segunda secuencia experimental se procedió a introducir un agente nucleante potencial en solución con una concentración del 10% respecto del polímero así como al análisis en el IR de las películas recuperadas. Resultados para el óxido de aluminio (Al_2O_3) se presentan en la Fig 5.4. Tomando como referencia el espectro IR del nucleante (Fig. 4.7, pag.67) es posible observar en la Fig. 5.4 que su detección en el IR es prácticamente nula. Dos posibles causas son que la concentración del agente nucleante es muy baja como para ser detectada en el IR o bien la carencia de picos claros de absorción en el IR. La diferencia en el espectro IR de la Fig. 5.4 es simplemente el efecto del espesor de las muestras. De cualquier forma, el procedimiento rindió películas muy delgadas con las cuales fué impráctico efectuar los estudios básicos de DSC.

Para efectuar pruebas estandares de nucleación de DSC [Gächter y Müller, 1987] fué necesario introducir a los agentes nucleantes potenciales en la matriz polimérica a través de un procedimiento tipo emparedado en la masa. Primeramente se fundió el polímero base (PET) entre dos placas de mica obteniéndose muestras en forma de discos de aproximadamente $30\ \mu\text{m}$ de espesor. Se procedió a separar las dos bases de mica y a enfriar a temperatura ambiente ambas partes. El agente nucleante se espolvoreó sobre ambos discos y se procedió nuevamente a fundir a la mezcla. La concentración en cada preparación con las limitaciones de distribución homogénea fué 5%. Después de enfriar las muestras a temperatura ambiente las determinaciones de DSC se efectuaron finalmente con una sección lo más homogénea posible a simple vista de cada agente nucleante. En cada uno de los párrafos que siguen se discuten los efectos principales observados con agentes potenciales de nucleación adquiridos comercialmente para los cuales únicamente se determinaron sus espectros de IR y sus patrones de difracción de rayos-X a tamaño de grano constante (malla + 400). Ninguna de las propiedades de interés fué directamente medida y solo se hipotetiza el poder nucleante de tales materiales en base a propiedades reportadas en la literatura.

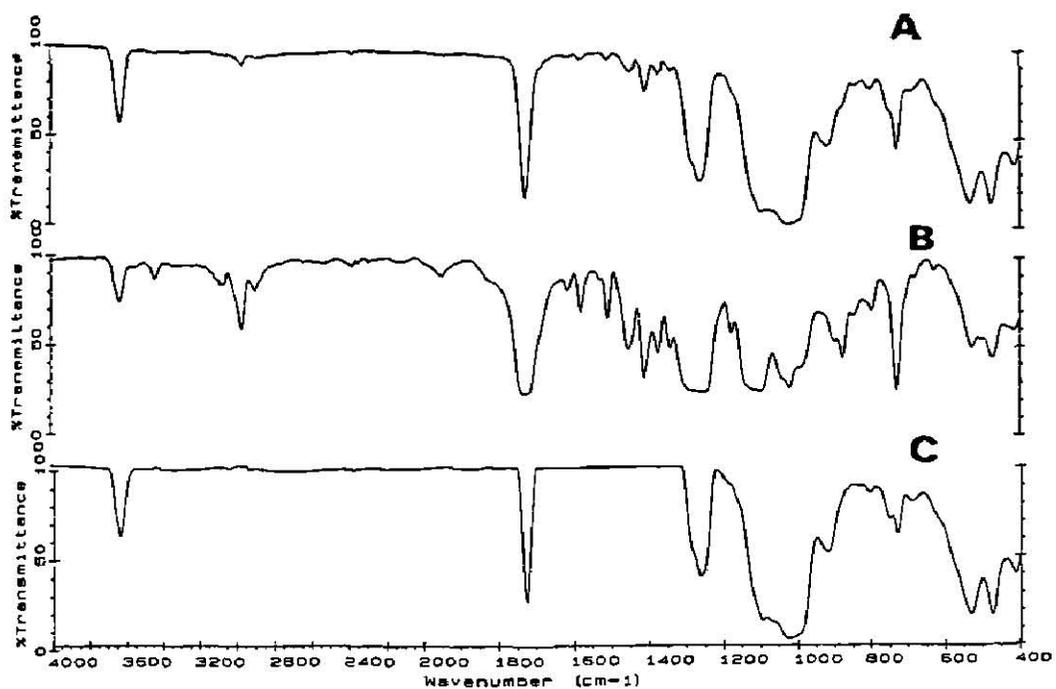


Fig.5.4 Espectro IR de PET recuperado sobre mica a partir de una solución de benzofenona conteniendo Al_2O_3 como agente nucleante: A) PET + Al_2O_3 , B) PET sin agente nucleante, C) Resta (A) - (B).

* % Transmittance = % Transmitancia; Wavenumber = Número de onda

Efecto de la energía libre superficial

El óxido de magnesio (MgO) y el carbonato de calcio (CaCO_3) se reportan como materiales con valores de energía libre superficial de 1000 y 230 erg/cm^2 respectivamente a temperatura ambiente en la Tabla 4.1 (pag.60). Resultados típicos de pruebas de nucleación estándar se presentan en la Fig. 5.5 tomando como referencia al PET. De acuerdo a Gächter y Müller [1987] un agente nucleante deberá desplazar la temperatura global de cristalización al menos en 5°C sobre la temperatura sin agente nucleante. En la Fig. 5.5 se observa un desplazamiento de aproximadamente 40°C en el caso del CaCO_3 y aproximadamente 30°C en el caso del MgO. En el caso del CaCO_3 se tiene uno de los efectos de nucleación más fuertes observados de todos los resultados experimentales. Sin embargo, es de notarse el carácter del pico de cristalización que ahora se ha transformado en dos. Por el contrario el MgO a pesar de mostrar un poder nucleante menos fuerte muestra una tendencia hacia una nucleación más homogénea pero aun con la forma de un doblete. De acuerdo a estos resultados la energía libre superficial en incremento no parece favorecer el poder nucleante.

Efecto de la Capacidad Calorífica

El MgO presenta a cualquier temperatura una capacidad calorífica más elevada que el Al_2O_3 como se ve en la Fig. 4.4 (pag.64). De acuerdo a los resultados DSC de la Fig. 5.6, el poder nucleante del MgO es más fuerte que el del Al_2O_3 además de que el pico de cristalización en ambos casos forman una especie de doblete. De los resultados anteriores hay una indicación potencial de que la capacidad calorífica incrementa el poder nucleante de polímeros tales como PET.

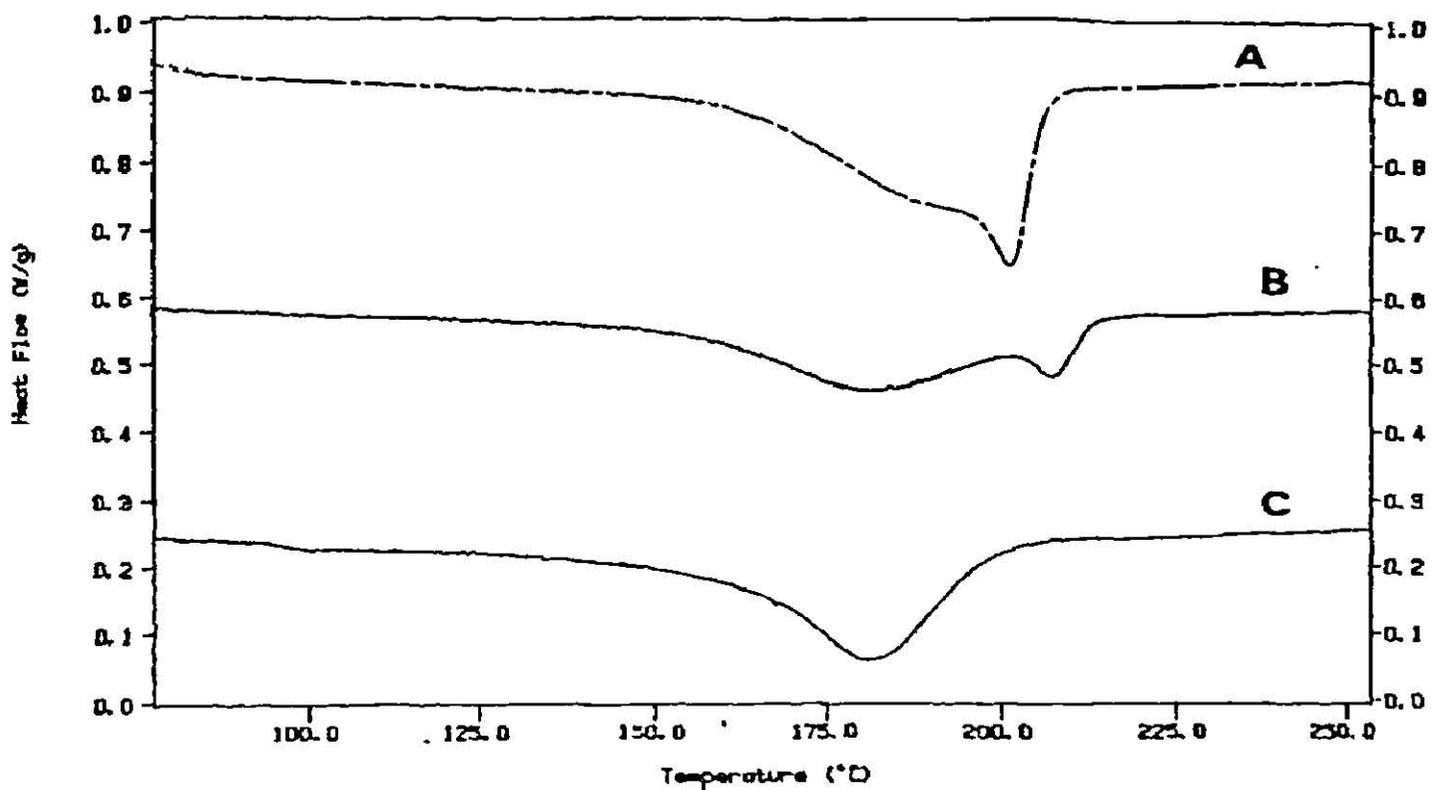


Fig 5.5 Trazas DSC de PET conteniendo materiales cerámicos con energía libre superficial extrema característica: A)PET + MgO, B) PET + CaCO₃ , C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

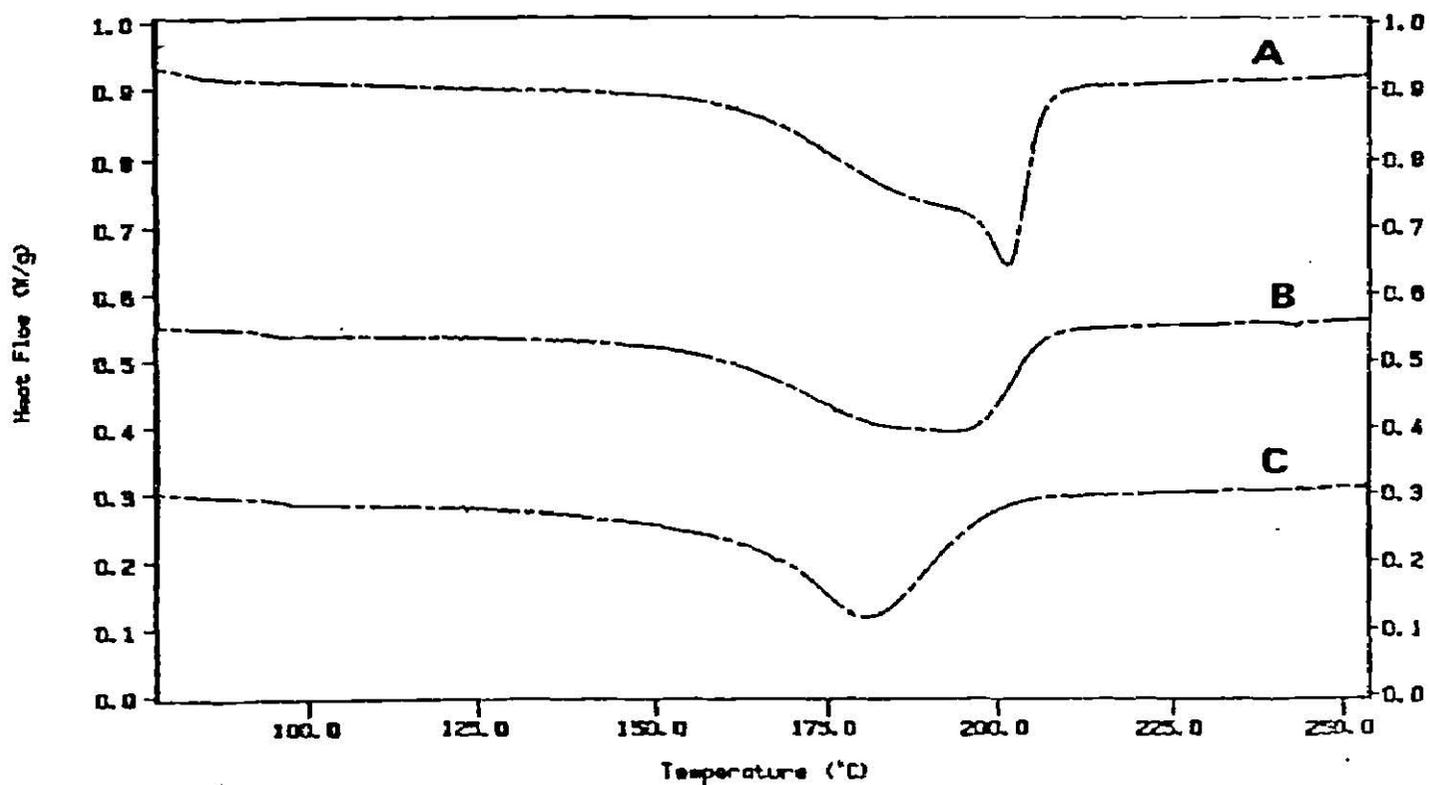


Fig. 5.6 Trazas DSC de PET conteniendo óxidos cerámicos con capacidad calorífica extrema característica: A) PET + MgO, B) PET + Al₂O₃, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

Efecto de la Expansión Térmica

De forma similar a la capacidad calorífica, la expansión térmica mayor del óxido cerámico MgO comparada con la del óxido cerámico Al_2O_3 de acuerdo a la Fig. 4.8 (pag.68) parece favorecer el poder de nucleación como se muestra en la Fig. 5.7. Es importante resaltar el rango de temperaturas a partir del cuál la diferencia en coeficientes de expansión térmica se hace importante. En éste caso sucede a aproximadamente 200°C como se observa en la Fig. 4.8 (pag.68). Puesto que el polímero se fundió a 280°C antes de proceder a enfriar la muestra de manera lineal en el calorímetro, se consideró muy probable que la expansión térmica del agente nucleante favorecería la nucleación de PET. Esta propiedad es una de las más importantes pues es bien sabido que el proceso de transformación de plásticos fundamentalmente implica efectos de temperatura.

La expansión térmica reportada para algunos cristales anisométricos en la Tabla 4.2 (pag.72) ubica al CaCO_3 en un lugar más alto (en cuanto a expansión térmica) que el TiO_2 al menos en la dirección cristalina paralela al eje c. Nuevamente, se observa una elevada capacidad de nucleación en el CaCO_3 en la Fig. 5.8 que la del TiO_2 el cuál no mostró ninguna capacidad de nucleación en acuerdo con lo observado en óxidos cerámicos.

Una tercera comparación se presenta en la Fig. 5.9. De acuerdo a la Tabla 4.3 (pag.76), el orden decreciente de los coeficientes de expansión térmica promedio de materiales se puede expresar como $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{SiC}$. Es posible observar conclusivamente en la Fig. 5.9 que éste mismo orden correlaciona bastante bien con la capacidad de nucleación de los materiales estudiados. En conclusión, la expansión térmica es una medida de la capacidad de nucleación de los materiales estudiados.

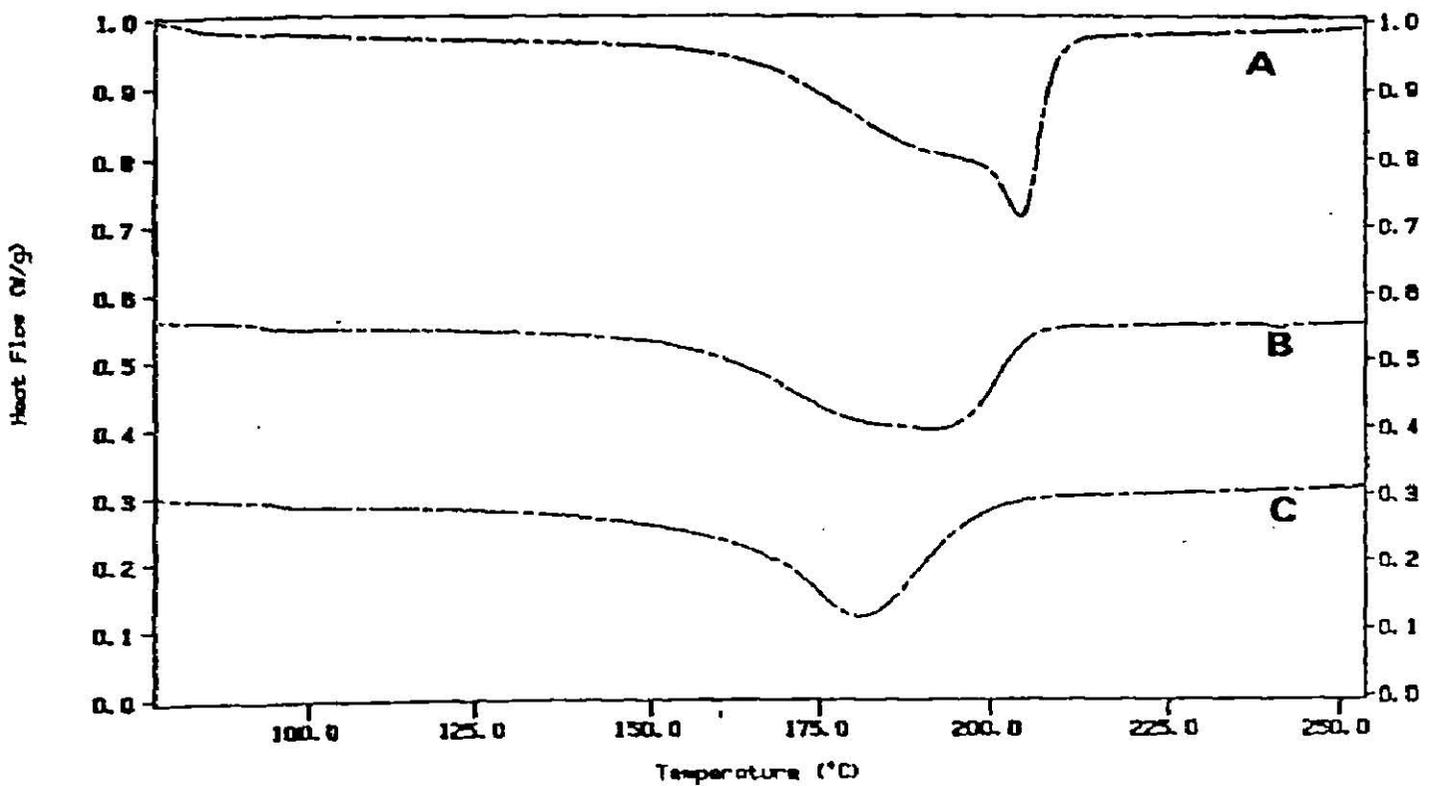


Fig.5.7 Trazas DSC de PET conteniendo óxidos cerámicos con expansión térmica extrema característica: A) PET + MgO, B) PET + Al₂O₃, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

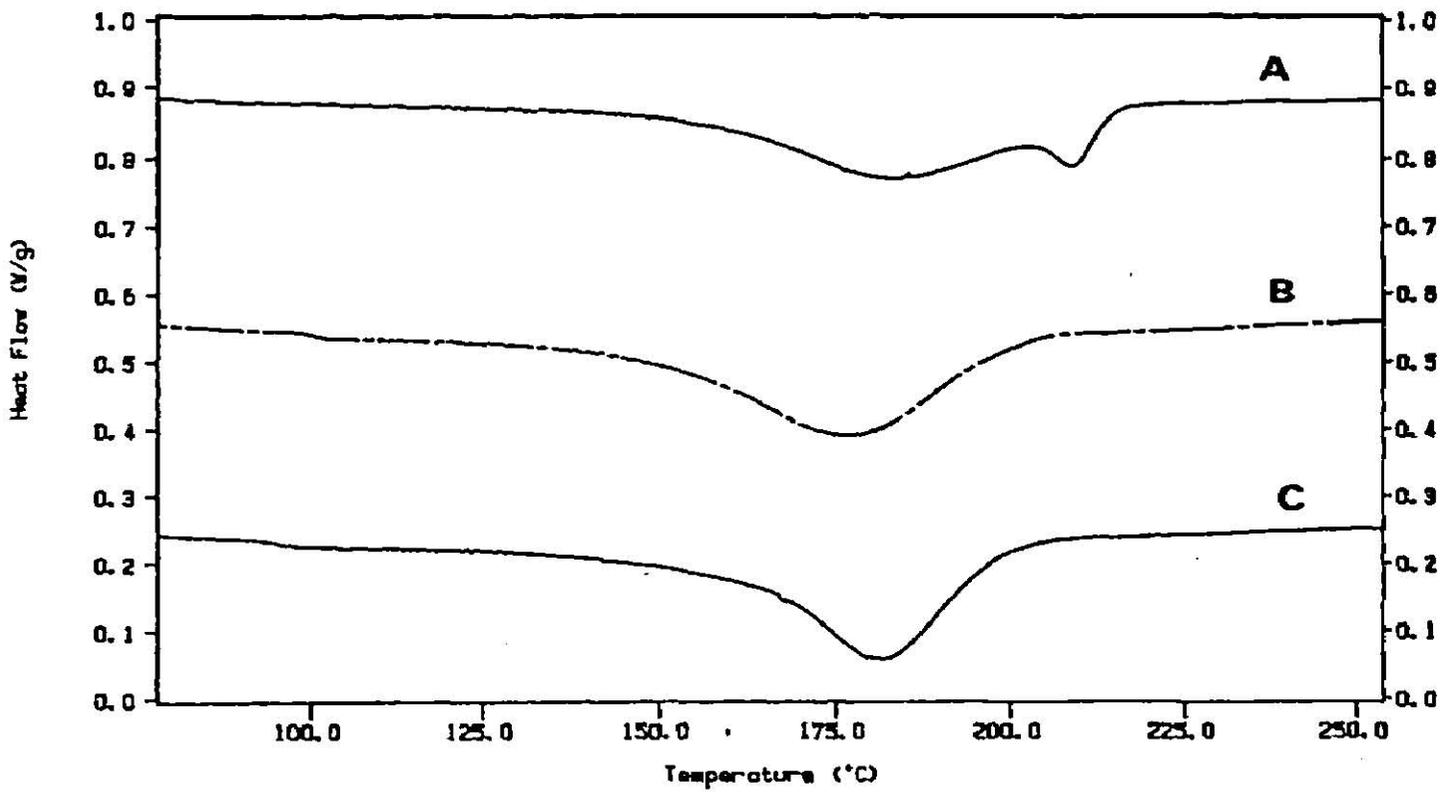


Fig.5.8 Trazas DSC de PET conteniendo cristales con expansión térmica extrema característica: A)PET + CaCO₃ , B)PET + TiO₂, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

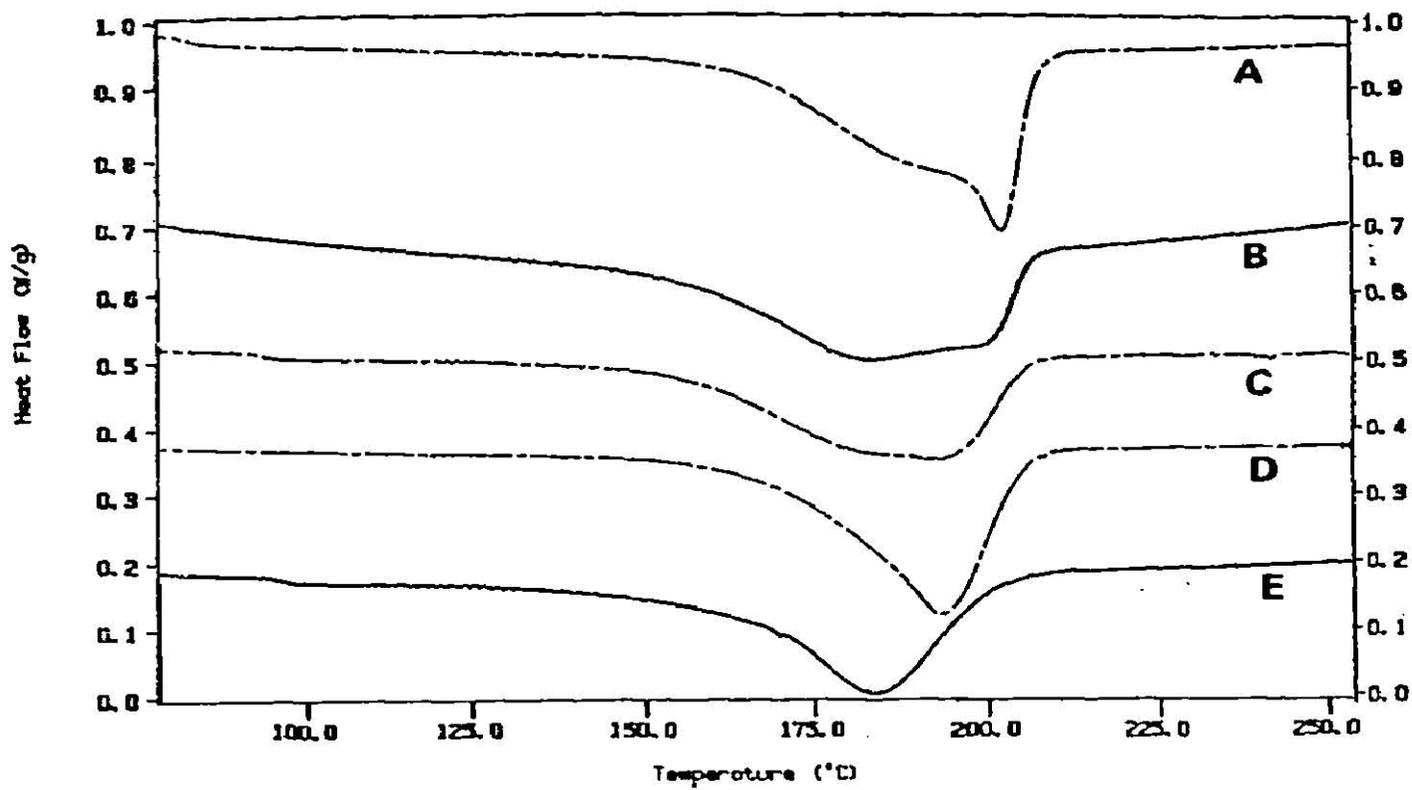


Fig. 5.9 Trazas DSC de PET conteniendo materiales con expansión térmica extrema característica: A)PET + MgO, B) PET + Al₂O₃, C)PET + ZrO₂ , D)PET + SiC, E) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

Efecto de la Conductividad Térmica

La conductividad térmica de algunos materiales cerámicos se muestra en la Tabla 4.4 (pag.81). Tres materiales de la tabla se eligieron de acuerdo a su conductividad térmica. Los resultados de los cuales se presentan en la Fig. 5.10. El MgO de acuerdo a la Fig. 4.18 (pag.82) disminuye su conductividad térmica respecto de la temperatura al igual que el Al_2O_3 pero siempre por encima de éste último, ambos presentando valores cercanos a la temperatura de 100°C (0.090 y 0.072 cal/seg/cm²/°C/cm respectivamente). Es decir que bajo condiciones de comparación, la conductividad térmica parece favorecer el poder nucleante, esto se ve soportado por el hecho de que el ZrO_2 presenta valores más bajos (0.0047 cal/seg/cm²/°C/cm) y una relación inversa respecto de los dos compuestos anteriores en cuanto a temperatura. Esto explica la contradicción de que a pesar de tener más baja conductividad térmica favorece más a la nucleación como se muestra en la Fig. 5.10.

Efecto de la Estructura Química

En ésta sección, se hizo la hipótesis de que compuestos inorgánicos con grupos hidroxilo en su estructura podrían proporcionar puentes de hidrógeno para efectuar una especie de nucleación química a través de la estructura del nucleante (no del polímero como clasificó Legras, [1983] al proceso de nucleación química). Se seleccionaron dos compuestos químicos: el 5-Aminouracil y el Dulcitol cuya estructura se muestra en la Fig. 4.22 (pag.87). La diferencia primordial entre los dos compuestos es la potencialidad de formar puentes de hidrógeno a través de grupos NH en el 5-Aminouracil y a través de grupos OH en el Dulcitol.

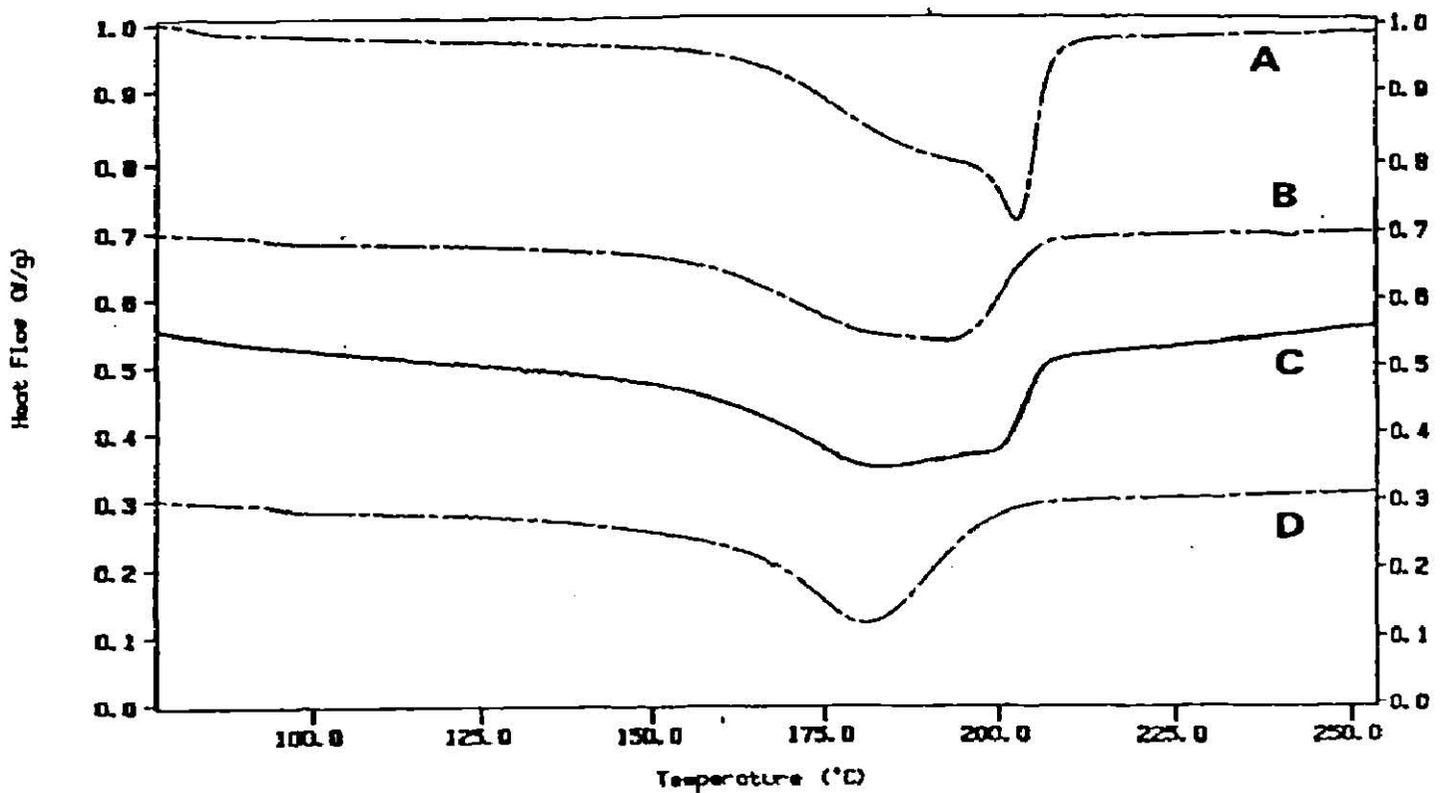


Fig.5.10 Trazas DSC de PET conteniendo materiales con conductividad térmica extrema característica: A)PET + MgO, B)PET + Al₂O₃, C)PET + ZrO₂, D) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

Es importante mencionar que el punto de fusión del 5-Aminouracil es 300°C y el del Dulcitol es 190°C (con un punto de ebullición de 278°C) mientras el punto de fusión promedio de los cristales de PET es 250°C y el punto de fusión de equilibrio del mismo es 280°C [Brandrup y Immergut,1990]. Es decir, puesto que todas las muestras se fundieron a 280°C durante tres minutos en el caso del 5-Aminouracil el punto de fusión no fue alcanzado mientras que en el caso del Dulcitol se alcanzó incluso la temperatura de ebullición. Los resultados para éste caso se presentan en la Fig. 5.11. De éstos, es posible observar que el Dulcitol es un mejor agente nucleante que el 5-Aminouracil o en términos de NH y OH si se considera que la actividad de ambos es equivalente, los segundos por su mayor cantidad parecen incrementar mas la nucleación heterogénea. Incluso se podría presumir un mayor contenido cristalino inferido de la profundidad de la exoterma de cristalización. Sin embargo, se debe prestar atención también a los efectos térmicos que suceden al puro agente nucleante en caso del Dulcitol. Resultados típicos para ciclos térmicos del Dulcitol se muestran en la Fig. 5.12. Se puede observar que en apariencia el agente nucleante se evapora en cada ciclo térmico pues el area bajo la curva ha disminuido por lo que a pesar de ser un buen agente potencial no es posible usarlo a temperaturas de tratamiento mayores a 270°C. Por otro lado, la correlación aparente entre puentes de hidrógeno existe. Sin embargo, ésta se deberá optimizar en el futuro con compuestos tales que la estructura química restante no sea una variable más en el análisis.

Agentes Nucleantes Comunes Usados en la Industria Cerámica

Una posibilidad de nucleación de plásticos es nuclear a los mismos con agentes empleados en otros procesos que implican la etapa de nucleación. Por ejemplo, en la industria cerámica, se utilizan agentes nucleantes los cuales fundamentalmente se descubrieron de manera empírica.

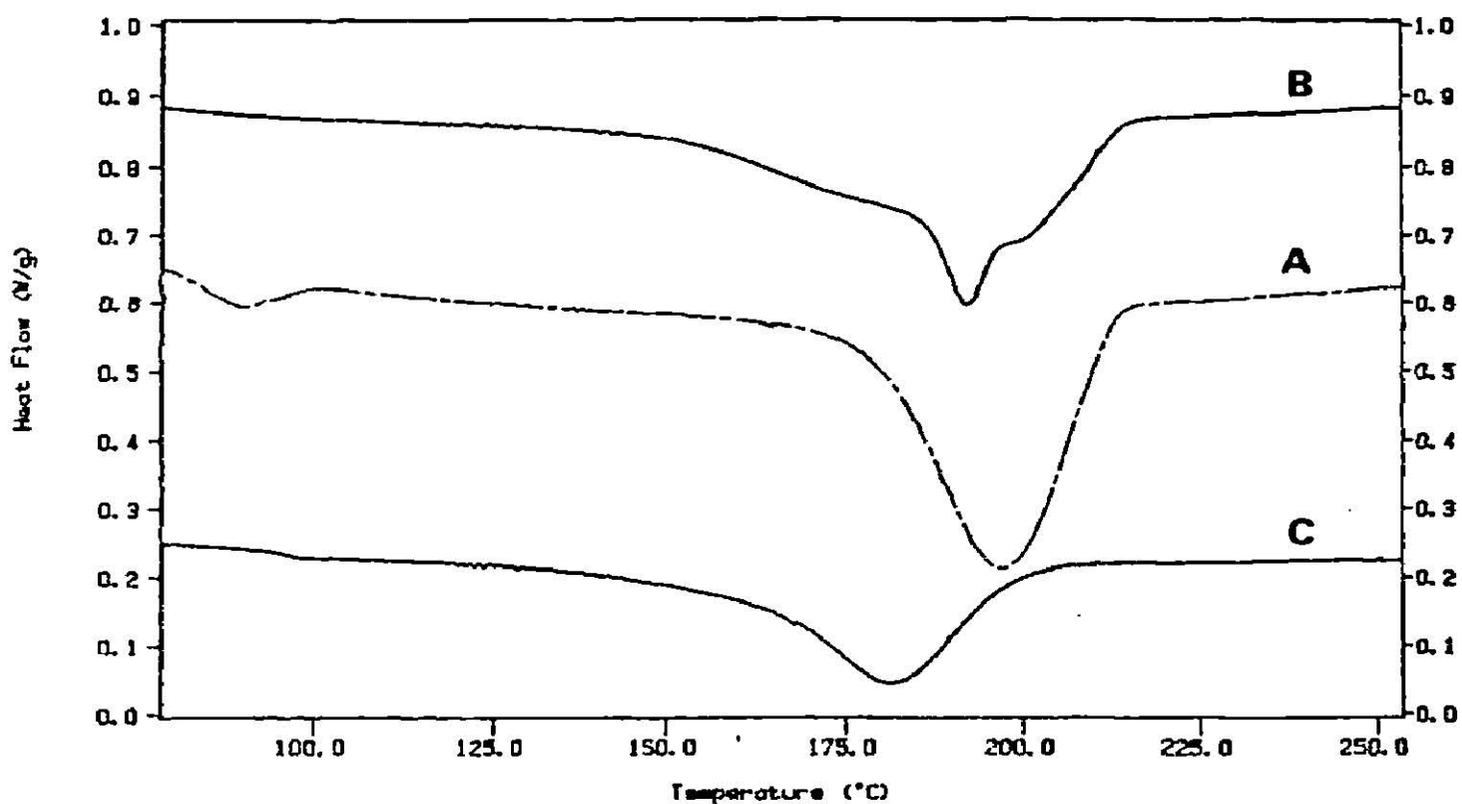


Fig.5.11 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes potenciales de acuerdo a su estructura química: A)PET + Dulcitol, B)PET + 5-Aminouracil, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

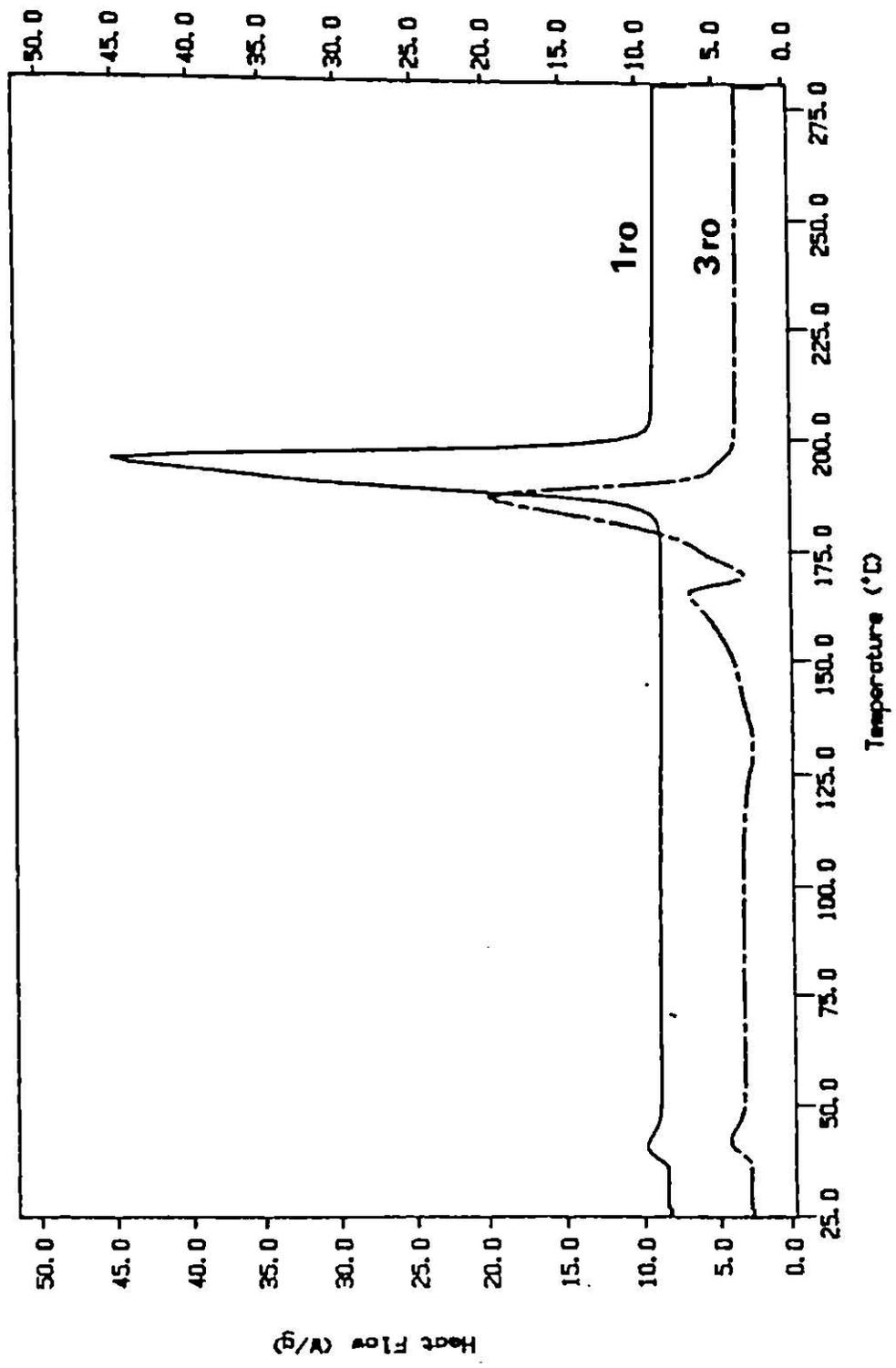


Fig. 5.12 Trazas DSC que representan los ciclos térmicos del Dulcitol (1er y 3er ciclo).

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

Un caso típico lo constituyen el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zirconio (ZrO_2) los cuales se utilizan comúnmente para nuclear materiales cerámicos en matrices amorfas [Kingery *et al.*, 1975]. La idea principal en éste caso fué utilizar tales agentes para nuclear un termoplástico semicristalino sin ninguna hipótesis básica sino para verificar su posible acción lo cual arrojaría la información de la no selectividad de nucleantes cerámicos por estos mismos. Los resultados presentados en la Fig. 5.13 indican que a pesar de que el TiO_2 es un buen agente nucleante de materiales cerámicos, el mismo no afecta los patrones de comportamiento del PET. Por otro lado, el ZrO_2 si presentó actividad nucleante por lo que se deduce que no todos los agentes nucleantes útiles con compuestos no poliméricos son útiles para compuestos poliméricos.

Agentes Nucleantes de Base Caolinítica

Algunos otros agentes de nucleación potenciales de base oxido, fueron obtenidos de yacimientos naturales cercanos al Estado de San Luis Potosí. Se sospechó su poder nucleante debido a la observación de que el óxido de aluminio había presentado actividad nucleante tanto en términos de conductividad térmica como de expansión térmica. Estos materiales denominados caolines están químicamente constituídos por óxido de aluminio y óxido de silicio junto con algunas impurezas de acuerdo al análisis químico presentado en la Tabla 4.5 (pag.95). De los resultados presentados en la Fig. 5.14 es posible observar que éste material de base caolinítica puede ser un agente nucleante para PET. Es bien sabido que la temperatura de calcinación de aluminosilicatos puede promover la formación de nuevas fases cristalinas [Satterfield, 1980]. Por otro lado, el tamaño de partícula puede afectar también las propiedades de nucleación como se observa en la Fig. 5.15.

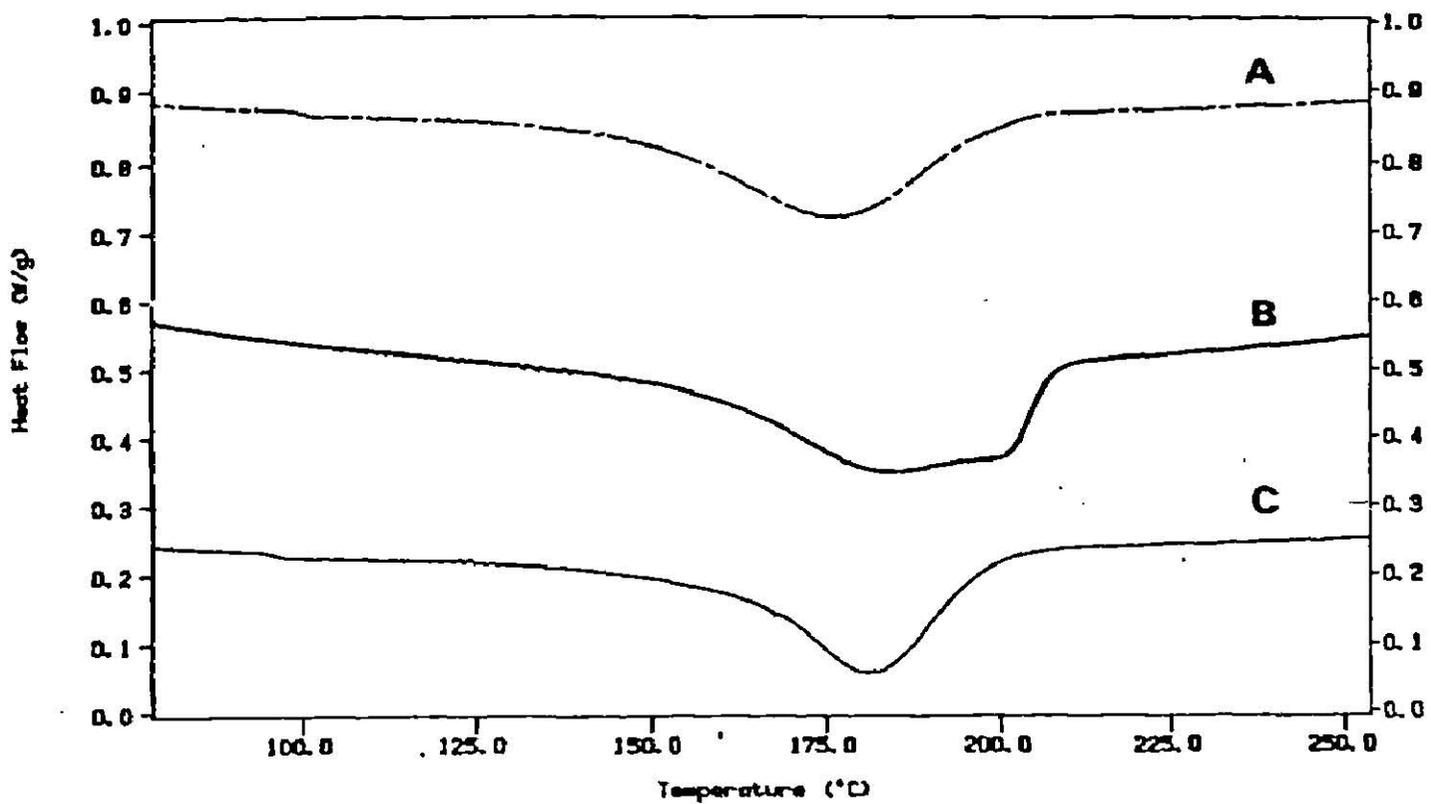


Fig.5.13 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes comunes usados en la industria cerámica: A) PET + TiO₂, B) PET + ZrO₂, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor; Temperature = Temperatura

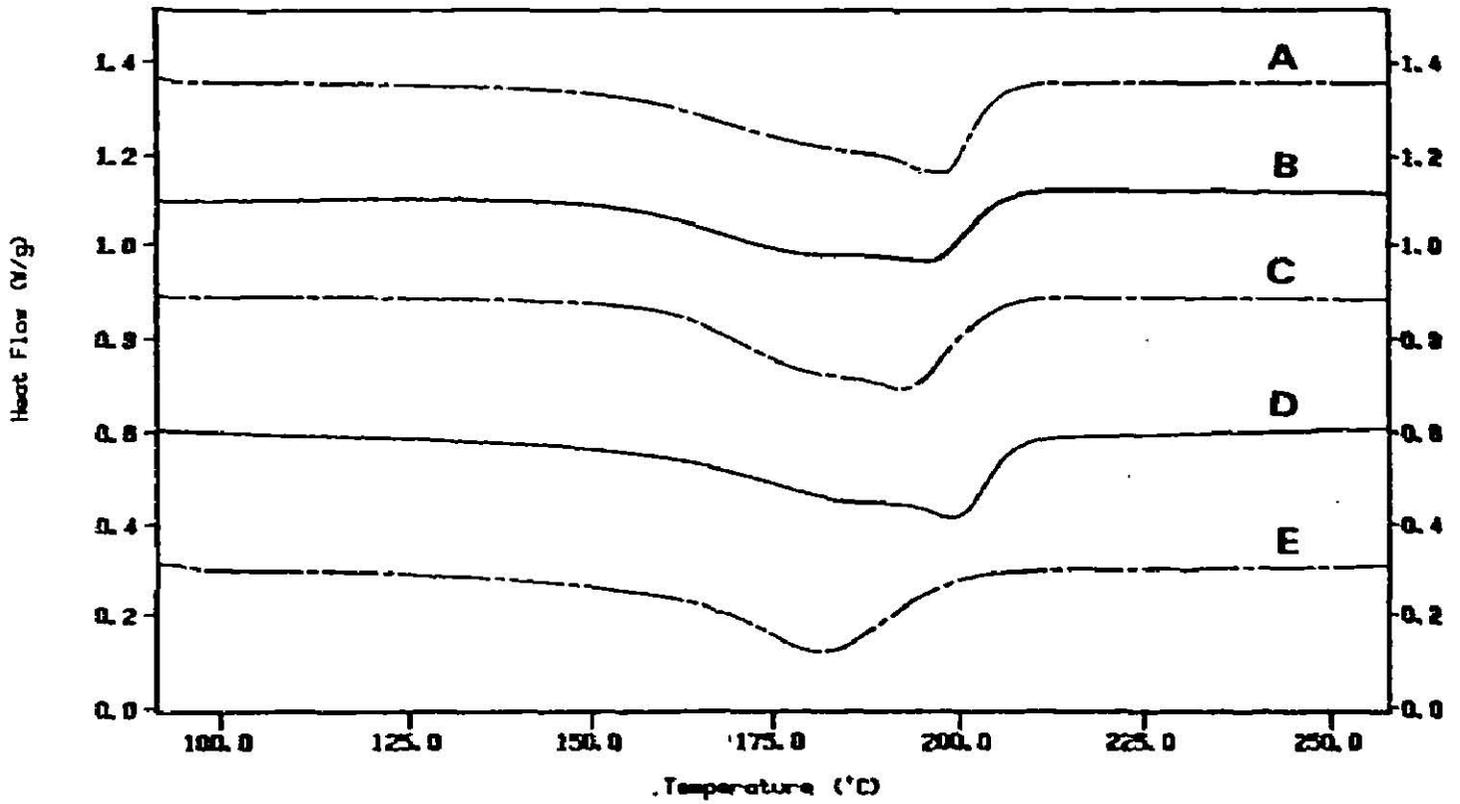


Fig. 5.14 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes de base caolínica con diferente tratamiento térmico: A)PET + Caolín 1 (Tamb), B)PET + Caolín 2 (1050°C), C)PET + Caolin 3 (1150°C), D)PET + Caolín 4 (1250°C), E) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

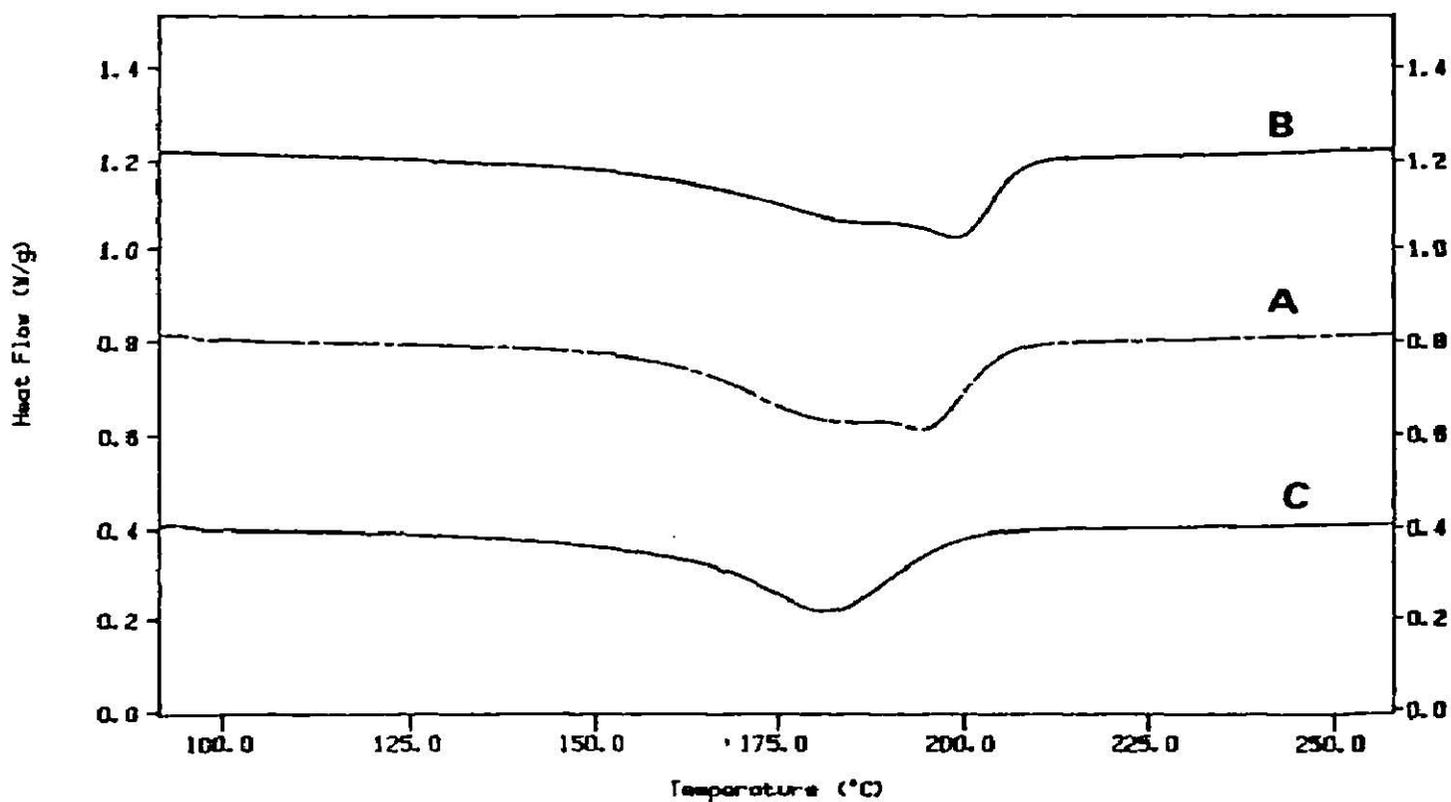


Fig.5.15 Trazas DSC de PET conteniendo agentes nucleantes de base caolinítica con diferente tamaño de partícula: A) PET + Caolín molido a malla +100, B)PET + Caolín molido a malla + 400, C) PET sin agente nucleante.

* Heat Flow = Flujo de Calor ; Temperature = Temperatura

Es importante mencionar que todos los agentes nucleantes en éste trabajo fueron molidos y tamizados a malla + 400 antes de cualquier experimento eliminando así el efecto del tamaño de partícula en el estudio. Resultados de nucleación para diferentes condiciones de calcinación del caolín base a malla constante se presentan en la Fig. 5.14. Es posible observar que la temperatura de calcinación afecta las propiedades de nucleación del caolín. Los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a la Fig. 4.29 (pag.96) muestran que en el caolín base sin tratamiento térmico existen más planos de difracción que en los caolines tratados, probablemente de ahí su elevada actividad nucleante. Por otro lado, conforme se incrementa la temperatura de calcinación el caolín se vuelve más cristalino sin transformarse a una nueva estructura pues los patrones de difracción son prácticamente iguales (ver las intensidades relativas y también la aparición de planos de difracción conforme aumenta la temperatura de calcinación en la Fig. 5.9, pag.114). Esto es una indicación de que la cristalinidad en aumento es una función directa de la capacidad de nucleación de los caolines a estructura cristalina base constante. También se puede observar en la Fig. 5.15 que los efectos del tamaño de partícula y la temperatura de calcinación son experimentalmente equiparables pero básicamente diferentes.

No obstante que se han hecho comparaciones y algunas deducciones cualitativas, se debe mencionar que algunos resultados se compararon en diferentes rubros con la misma muestra. Esto no es del todo adecuado, sin embargo tampoco es criticable ya que el objetivo principal fué encontrar correlaciones las cuales en trabajos futuros se deberán sistematizar de manera rigurosa.

CONCLUSIONES

En base a los resultados experimentales y considerando que el objetivo principal de este trabajo es encontrar correlaciones entre propiedades físicas extremas de materiales potenciales y su poder nucleante en el termoplástico semicristalino PET, se llegó a las siguientes conclusiones

1.- Compuestos con elevada energía de superficie no favorecen el poder nucleante.

2.- Un incremento de la capacidad calorífica favorece el poder nucleante.

3.- La expansión térmica se puede tomar como una medida de la capacidad de nucleación. Compuestos con elevada expansión térmica ejercen mayor poder nucleante que aquellos cuya expansión térmica cambia debilmente en función de la temperatura. Esto se puede considerar adecuado tanto para óxidos cerámicos como para cristales anisométricos.

4.- Para el caso de la conductividad térmica se observó una relación directa entre el valor de esta propiedad y la capacidad de nucleación, es decir, las evidencias experimentales mostraron que materiales cerámicos cuya conductividad térmica es mayor ejercen mayor poder nucleante que aquellos que presentan una conductividad térmica menor.

5.- La presencia de grupos NH y OH en la estructura de agentes de nucleación potenciales favorecen al poder nucleante debido a que proporcionan puentes de hidrógeno dando lugar a la formación de una especie de nucleación química tomando como base la estructura química del nucleante. De acuerdo con los resultados experimentales, una mayor cantidad de estos grupos incrementan más la nucleación heterogénea.

6.- Algunos de los agentes nucleantes potenciales usados en la industria cerámica favorecen la nucleación de compuestos poliméricos

7.- La temperatura de calcinación de aluminosilicatos tales como el caolín, pueden promover la formación de nuevos planos cristalinos pero sin llegar a formar una nueva estructura cristalina. La cristalinidad en aumento se puede tomar como una función directa de la capacidad de nucleación de caolines a estructura-cristalina-base constante.

8.- Un tamaño de grano menor en aluminosilicatos tipo caolín presenta una mayor capacidad de nucleación comparado con un mayor tamaño de partícula, esto se debe probablemente a que en el primer caso hay una mayor superficie disponible para dar lugar a la formación de núcleos sobre la superficie del nucleante.

De acuerdo a lo anterior se puede determinar que materiales cerámicos como el óxido de magnesio (MgO), compuestos químicos con cristales anisométricos como el carbonato de calcio (CaCO₃) y aluminosilicatos tales como el caolín con tratamiento térmico elevado, fueron los materiales que mostraron mayor poder nucleante. Lo anterior se debe a que el MgO presentó valores mayores de capacidad calorífica y expansión térmica, además de que elevada conductividad térmica. En el caso del CaCO₃, éste compuesto también presentó una mayor expansión térmica respecto a otros cristales anisométricos pero el mecanismo de acción se observó más complejo de acuerdo a los resultados DSC. Finalmente el caolín tratado térmicamente y con un tamaño de partícula menor (malla + 400) debido a un mayor grado de cristalinidad y mayor superficie disponible para dar lugar a la formación de núcleos y posteriormente a cristales poliméricos, es considerado como un agente de nucleación potencial en polímeros semicristalinos tales como el PET.

TRABAJO FUTURO

Tomando como base el presente trabajo, algunos objetivos fundamentales deberán ser cumplidos en análisis futuros.

Primero, experimentalmente se deberá sistematizar el análisis del efecto de las correlaciones más importantes deducidas de éste trabajo. Por ejemplo, la expansión y conductividad térmica así como la capacidad calorífica las cuales favorecen el poder nucleante sobre el PET deberán ahora ser medidas intrínsecamente en los materiales en experimentos de nucleación posteriores. Esto deberá hacerse usando en cada caso el compuesto adecuado de acuerdo a los resultados discutidos previamente. Se deberá utilizar también técnicas complementarias de determinación de nucleación las cuales indiscutiblemente deberán incluir análisis usando *microscopía* óptica con luz polarizada. Lo anterior generará también expresiones matemáticas empíricas de densidad de nucleación para cada nucleante.

Segundo, Una vez verificada sistemáticamente la acción nucleante se deberá proceder a un estudio a nivel molecular para determinar el mecanismo de acción en la interface nucleante-polímero.

Tercero, Uno de los efectos más importantes y de los cuales como en los casos anteriores no se tienen reportes sistemáticos en la literatura es el poder nucleante de agentes químicos orgánicos con alto contenido de grupos capaces de crear puentes de hidrógeno. En éste caso el análisis sistemático deberá incluir una gama de compuestos con estructura química idéntica pero diferencias en el número de grupos puente.

Cuarto, el análisis de aluminosilicatos regionales debe continuarse pero deberá incluirse la caracterización física y térmica para encontrar el motivo de su poder nucleante como se demostró anteriormente.

REFERENCIAS

Becker, R., *Ann Physik* **32**, 128 (1938)

Binsbergen, F. L., *Polymer* **11**, 253 (1970)

Binsbergen, F. L., *J. Polym. Sci. Polym. Sympos.* **59**, 11 (1977)

Blundell, D. J., Keller, A. y Kovacs, A. J., *J. Polym. Sci. B*, **4**, 418 (1966)

Brown, R. G., Eby, R. K., *J. Appl. Phys.* **35**, 1156 (1964)

Bunn, C. W. y Alcock, T. C., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 517 (1945)

Chatterjee, A. M., Price, F. P. y Newman, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 2369 (1975)

Chatterjee, A. M., Price, F. P. y Newman, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 2385 (1975)

Chatterjee, A. M., Price, F. P. y Newman, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **13**, 2391 (1975)

Dekoninck, J. M., Legras, R. y Mercier, J. P., *Polymer* **30** (1989)

Distler, G. I., *J. Cryst. Growth*, **3-4**, 175 (1968)

Fisher, E. W., *Z. Naturforsch.*, **129**, 753 (1957)

Fisher, J., Turnbull, D., *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949)

Fitchmun, D. R. y Newman, S., *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 1545 (1970)

Flory, P. J. y McIntyre, A. D., *J. Polym. Sci.*, **18**, 592 (1955)

García D., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Eds.* **22**, 2063 (1984)

Gerngross, O., Hermann, K. y Abitz, W., *Z. Physik Chem. (Leipzig)*, **B10**, 371 (1930)

Gornick, F. y Hoffman, J. D., *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 41 (1966)

Groeninckx, G., Beryhmans, H., Overbergh, N. y Smets, G., *J. Polym. Sci.*, **12**, 303 (1974)

Hoffman, J. D., Soc. Plastics Eng. Trans. **4**, 315 (1964)

Hoffman, J. D., SPE Trans., **4.4**, 1 (1964)

Hoffman, J. D., Weeks, J. J., J. Chem. Phys. **37**, 1723 (1962)

Jackson, J. B. y Longman, G. W., Polymer **10**, 873 (1969)

Keller, A., Phil. Mag., **2**, 21 (1957)

Kelly, K. K., U. S. Bur. of Mines Bull., **584** (1960)

Kiss, K., Carr, S. H., Walton, A. G., and Baer, E., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.5, 1087 (1967)

Lauritzen, J. I. Jr. y Hoffman, J.D., J. Res. Natl. Bur, Standards, **64A**, 73 (1960)

Lauritzen, J. I. Jr. y Hoffman, J.D., J. Apl. Phys., **44**, 4340 (1973)

Legras, R., Bailly, C., Daumerie, M., Dekonick, J. M. y Mercier, J. P., Polymer **25**, 835 (1984)

Legras, R., Mercier, J. P., Nield, E., Nature, Letters, **304** (1983)

Legras, R., Dekoninck, J. M., Vanzielegem A y Mercier, J. P. Polymer **27**, 109 (1986)

Mandelkern, L., J. Appl. Phys., **26**,443 (1955)

Mauritz, K. A., Baer, E. y Hopfinger, A. J., J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **13**, 1 (1978)

Mercier, J. P., Polym. Eng. Sci, **30**, 5 (1990)

Mitra, D. y Misra A., J. Appl. Polym. Sci., **36**, 387 (1988)

Morgan, L. B., J. Appl. Chem., **4**, 160 (1954)

Parrini, P. y Corrieri, G., Makromol. Chem. **86**, 271 (1965)

Phillips, P. J., Rep. Prog. Phys., **53**, 549 (1990)

Przygock, W. y Wlochowicz, A., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2683 (1975)

Royer, L., Bull. Soc. Fr, Mineral. Crystallogr., **51**, 7 (1928)

- Schulken, R. M., Boy, R. E. y Cox R. H., Amer. Chem. Soc., Polym. Preprints, **4**, 453 (1963)
- Sharples, A., Polymer (Lond), **3**, 250 (1962)
- Till, P. H., J. Polymer Sci., **17**, 447 (1957)
- Turnbull, D., J. Chem. Phys., **18**, 198 (1950)
- Van Antwerpen, F. y Van Krevelen, D. W., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **10**, 2423 (1972)
- Van Antwerpen, F. y Van Krevelen, D. S., J. Polym. Sci. A-2, **10**, 2409 (1972) (1972)
- Vidotto, G., Levy, D. y Kovacs, A. J., Kolloid Z. Z. Polym. **230**, 289 (1969)
- Willems, J., Experimentia, **23**, 409 (1967)
- Willems, J., Naturwissenschaft., **42**, 176 (1955); Disc. Faraday Soc., **25**, 111 (1958)
- Williams, M. L., Landel, R. F. y Ferry, J. D., J. Am. Chem. Soc. **77**, 3701 (1955)

BIBLIOGRAFIA

Brandrup, J. y Immergut, E. H., "Polymer Handbook", 3rd Edition, John Wiley & Sons (1990)

Castellan, G. W., "Fisicoquímica", Edit. Addison-Wesley Iberoamérica (1987)

Dávalos, M. O., "Contribución a la optimización de las técnicas de caracterización de materiales arcillosos", Tesis (1987)

Fessenden, J. y Fessenden, R., "Química Orgánica", Edit. Iberoamericana (1987)

Gächter, R. y Müller, H. "Plastics Additives Handbook", Hanser Publishers (1985)

Gibbs, J. W., "Collected Works, vol. I", Long Mans, New York (1928)

Glasstone, S., "Elementos de Fisicoquímica"; Edit. Medico Quirurgica (1952)

Hoffman, J. D., Davies, G. T. y Lauritzen, J. I. Jr., Ch. 7, "Treatise in Solid State Chemistry" (Ed. Hannay, N. B.), Plenum Press, New York (1976)

Holman, J. P., "Transferencia de calor", Edit. Continental (1986)

Kämpf, G., "Characterization of Plastics by Physical Methods", Hanser Publishers (1986)

Kingery, W. D., Bowen, H. K. y Uhlmann, D. R., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons (1975)

Manrique, J. A., "Transferencia de Calor", Edit. Harla (1981)

Price, F. P., "Nucleation", Marcel Dekker Ed., Ch. 8 (1969)

Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc. Graw- Hill Book Company, Ch. 4 (1980)

Sears, F. W. y Zemansky, M. W., "Física", Edit. Aguilar (1975)

Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis"; Saunders Publishing Co (1985)

Smith, J. M. y Van Ness, H. C., "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química" Mc. Graw-Hill (1989)

Tippens, P. E., "Física, Conceptos y Aplicaciones"; Mc.Graw-Hill (1987)

Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers", Elsevier (1976)

Wunderlich, B., "Thermal Analysis", Academic Press, USA (1990)

