

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ASPECTOS CINETICOS Y MORFOLOGICOS EN LA  
CRISTALIZACION ISOTERMICA DEL POLIPROPILENO  
ISOTACTICO (i-PP)

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERIA MECANICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:  
FERNANDO ARANDA SANCHEZ

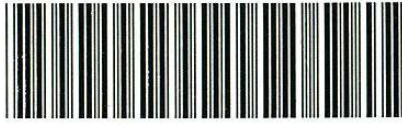
CD. UNIVERSITARIA

JULIO DE 2003

2003

TM  
Z5853  
.M2  
FIME  
2003  
.A7

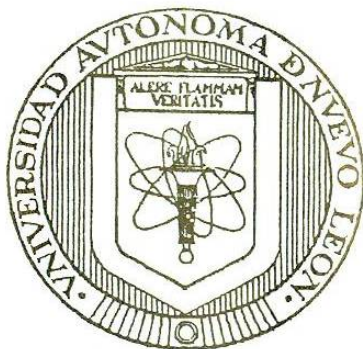
ASPERGILLOS CUMPLETICOS Y MORTICIOS EN LA  
SANTITAS  
FAMILIA  
F.A.S.  
CRISTALIZACION ISOMERICO PROPINO  
ISOTACTICO (i-PP)



1020149030



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ASPECTOS CINÉTICOS Y MORFOLÓGICOS EN LA**  
**CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DEL POLIPROPILENO**  
**ISOTÁCTICO (i-PP)**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA**  
**CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**FERNANDO ARANDA SÁNCHEZ**



**CD. UNIVERSITARIA**

**JULIO DE 2003**

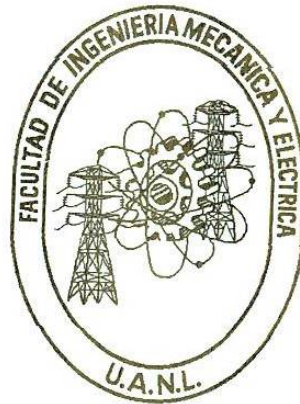
983 277

TH  
Z5853  
.H2  
TH2  
2003  
.A7



FONDO  
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ASPECTOS CINÉTICOS Y MORFOLÓGICOS EN LA  
CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DEL POLIPROPILENO  
ISOTÁCTICO (i-PP)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA:  
FERNANDO ARANDA SÁNCHEZ

CD. UNIVERSITARIA

JULIO DE 2003

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis “Aspectos cinéticos y morfológicos en la cristalización isotérmica del polipropileno isotáctico (i-PP)” realizada por el Ing. Fernando Aranda Sánchez, matrícula 0791810, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

Comité de Tesis



---

Director de Tesis  
DR. UBALDO ORTIZ MÉNDEZ



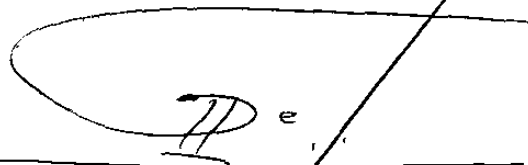
---

Revisor  
DR. VIRGILIO A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ



---

Revisor  
DR. CARLOS A. GUERRERO SALAZAR



---

Vo.Bo.  
DR. GUADALUPE A. CASTILLO RODRÍGUEZ

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>DEDICATORIA</b>	
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>RESUMEN</b>	1
<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES</b>	5
2.1.- Nucleación	5
2.1.1.- Nucleación Homogénea	6
2.1.2.- Nucleación Heterogénea	7
2.2.- Polímeros semicristalinos	7
2.2.1.- Morfología / Característica de crecimiento	7
2.2.2.- Forma de las cadenas y uniones en la celda unitaria	12
2.3.- Rapidez de cristalización	14
2.3.1.- Cinética de la transformación volumétrica	14
2.4.- Polipropileno	19
2.4.1.- Grado y aplicación del polipropileno	20
2.5.- Microscopía Óptica	21
2.5.2.- Esferulitas en luz polarizada	21
<b>CAPÍTULO 3.- EXPERIMENTACIÓN</b>	23
3.1.- Preparación de las muestras	23
3.2.- Experimentación	26
3.2.1.- Determinación de condiciones experimentales	28
<b>CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	29
4.1.- Rapidez de crecimiento radial	29
4.2.- Tiempo para la aparición de las esferulitas	42
4.3.- Cinética de transformación (experimental)	43
4.4.- Comparación del exponente de Avrami para 4 experimentos a la misma temperatura	51



4.5.- Cristalización de tiempo medio ( $t_{0.5}$ )	54
4.6.- Misceláneos de la cristalización.	55
<b>CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES</b>	<b>59</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>60</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>63</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>68</b>
<b>RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO</b>	<b>69</b>

# DEDICATORIA

A mi esposa Mónica Cecilia, por la comprensión que ha mostrado y el sacrificio que ha hecho para que yo pueda seguir preparándome. Sin nuestra vida de pareja, esta visión que tenemos para nuestro futuro no sería lo mismo y este esfuerzo que hacemos ambos sería en vano.

A mis padres que me han dado la vida y que siempre han estado ahí apoyándome. Gracias por el gran ejemplo de amor.

A mis hermanos los cuales me dan dado su cariño y comprensión.

Y a Dios, que aun y cuando no lo hubiese mencionado, soy parte de él.

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero.

Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez, que además de ser un excelente asesor de tesis y tutor de estudios, ha sabido aún mejor el como ser un amigo. Su filosofía ha dejado huella en mi formación.

Al Dr. Virgilio A. González González, por su apoyo y colaboración en esta tesis. Gracias por todas sus enseñanzas.

Al Dr. Carlos Guerrero Salazar, por su apoyo incondicional y sus sabios comentarios.

Al Dr. Antonio García Loera, por su apoyo y amistad.

A cada uno de los profesores que forman parte del PDIM, ya que todos sus conocimientos fueron transmitidos con mucha paciencia. Muchas Gracias.

A mis compañeros de estudios, Marcella I., Fabiola D., Francisco G., José Luis, Paloma R., Manuel R., Fernando M., Efrén, Salvador, etc.

## RESUMEN

En este trabajo se utilizó microscopía óptica con luz polarizada y platina caliente integrada al microscopio, el cual tiene capacidad para registrar imágenes y videos digitales para seguir el fenómeno de cristalización en tiempo real.

El objetivo de esta investigación fue determinar las causas morfológicas que pudiesen influir en incertidumbres al interpretar la dimensionalidad del crecimiento de cristales, utilizando el exponente de Avrami, aplicado a la cristalización del polipropileno isotáctico (i-PP).

Para cumplir dicho objetivo se prepararon muestras de i-PP en forma de discos delgados, los cuales se sometieron a tratamientos de cristalización isotérmica a 119, 127, 136, 145, 148, 150 y 153°C.

Se obtuvieron imágenes digitales para cada temperatura de cristalización ( $T_c$ ), las cuales fueron analizadas cuantitativamente mediante un analizador integrado al Microscopio Óptico. Entre otros, se midieron los tamaños de grano y el porcentaje de cristalinidad del material objeto de este trabajo.

Se encontró que la ecuación de Avrami solo sirve como un método de ajuste aproximado a los fenómenos de nucleación y crecimiento.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La cristalización es un fenómeno de trascendental importancia dentro de la industria, puesto que en el procesado de la materia se obtienen las propiedades físicas de los productos elaborados. La comprensión de dicho fenómeno, ha llevado a los investigadores alrededor del mundo a la búsqueda del conocimiento de las variables que controlan las morfologías de cristalización.

En 1959 Marker <sup>1</sup>, Griffith <sup>2</sup>, Falkai et al. <sup>3</sup> adoptaron técnicas de Dilatometría y Microscopía Óptica para determinar el comportamiento de la cristalización del polipropileno isotáctico a diferentes temperaturas. En esa investigación encontraron que la cinética de cristalización estaba determinada por la nucleación y que el exponente de Avrami era igual a 3. En el mismo año, Griffith et al. <sup>2</sup> hallaron que las muestras de polipropileno con un peso molecular menor presentaban una recristalización más rápida.

En 1965 Hoshino et al. <sup>4</sup> propusieron que la cristalización del polipropileno isotáctico ocurría en dos etapas y que ambas podían ser explicadas por la ecuación de Avrami, encontraron que la primera etapa llamada cristalización primaria tenía un valor en el exponente de Avrami mayor que el de la segunda etapa llamada cristalización secundaria. Como consecuencia de esta publicación, y en busca de una mejor explicación, en 1983, Martuscelli <sup>5,6</sup> y Avella <sup>7</sup> aclararon que la cristalización secundaria solo ocurría para un menor grado de esteroregularidad como resultado de la presencia de irregularidades en las configuraciones de las cadenas poliméricas de polipropileno.



En 1984 C. Carfagna, C. De Rosa, G. Guerra y V. Petraccone<sup>8</sup> utilizaron técnicas de dilatometría y calorimetría para estudiar la cinética de cristalización del polipropileno isotáctico. Ellos encontraron diferentes valores para el exponente de Avrami relacionados a distintas maneras de cristalizar del material. Primero encontraron un valor del exponente de Avrami igual a 3, el cual lo relacionaron con una nucleación heterogénea seguida de un crecimiento tridimensional, la temperatura a la cual fue inicialmente calentado el material era cercana a su temperatura de fusión al equilibrio, 187.5°C. Cuando el material era calentado inicialmente arriba de 200°C, para borrar el historial térmico y mecánico, la nucleación pasaba de heterogénea a homogénea y el exponente de Avrami pasaba de 3 a 4. Hallaron que la recristalización es posible sobre un gran rango de temperaturas aún cuando la cristalinidad residual es muy baja (~1%). Valores muy bajos del exponente de Avrami independientes de  $T_c$  ( $n \leq 1.6$ ), fueron encontrados, aún y cuando la cristalinidad muestra una gran variación (1 – 35 %).

En 1996 Gerhard Eder<sup>9</sup> publicó que existe cierta anisotropía de crecimiento esferulítico, ya que como la rapidez de crecimiento es función de la temperatura, se espera que cualquier alteración energética en el frente de crecimiento afecte el carácter isotrópico de crecimiento.

En 2001 X. Zhu y D. Yan<sup>10</sup> encontraron que para la cristalización del polipropileno isotáctico la nucleación es heterogénea, seguida de un crecimiento bidimensional controlado por la difusión y con un valor del exponente de Avrami igual a 2. También hallaron que cuando en la fusión persisten lamelas de mayor espesor, la fusión de estas lamelas y de aquellas lamelas recristalizadas en el proceso de enfriamiento resultan en dobles endotermas.

En 2002 Virgilio A. González G., Carlos A. Guerrero S. y Juan A. Aguilar G., proponen un modelo de simulación de nucleación y crecimiento unidimensional <sup>11</sup> útil en el análisis de dichos fenómenos. Concluyen que la ecuación de Avrami no es capaz de distinguir entre diferentes grados de heterogeneidad de la nucleación <sup>12</sup>.

El interés por estudiar nuevamente la teoría de cinética de transformación volumétrica, es debido a que ésta fue originalmente desarrollada por Komolgorov (1937) <sup>13</sup>, Johnson y Mehl (1939) <sup>14</sup> y Avrami (1939) <sup>15</sup> y dados los avances tecnológicos, se propone utilizar un microscopio óptico con luz polarizada y platina caliente integrada, el cual tiene capacidad para registrar imágenes y videos digitales para seguir el fenómeno de cristalización en tiempo real.

El Objetivo de esta investigación es determinar las causas morfológicas que pudiesen influir en incertidumbres al interpretar la dimensionalidad del crecimiento de cristales, utilizando el exponente de Avrami, aplicado a la cristalización del i-PP.

La hipótesis de este proyecto es la siguiente: Aspectos morfológicos, como la aleatoriedad de la distribución de núcleos y el posible carácter parcialmente homogéneo de la cristalización, influyen en la precisión de la interpretación del exponente de Avrami.

Se utilizará i-PP debido a que este material es un polímero de alto consumo <sup>16</sup>, las rapidezces de cristalización pueden ser muy bien controladas por la experimentación, y los tamaños de las esferulitas pueden ser estudiados por medio de microscopía óptica.

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

### 2.1 Nucleación

La nucleación es el proceso en el cual se forman los núcleos primarios del cristal.

La rapidez de nucleación depende fuertemente de dos factores energéticos:

- La energía libre de formación de un núcleo;
- La energía de activación de la difusión de los segmentos moleculares hacia la vecindad del núcleo en crecimiento.

La ecuación (1) postulada por Turnbull y Fischer<sup>17</sup> describe lo anterior:

$$N = N_0 \exp \left( \frac{-E_D}{RT} - \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (1)$$

donde N es la rapidez de nucleación;  $N_0$  es el factor de frecuencia (constante);  $E_D$  es la energía de transporte en la interfase sólido – líquido;  $\Delta G^*$  es la energía libre de formación de un núcleo estable.

La rapidez de cristalización puede ser descrita por una ecuación parecida a la ecuación (1), puesto que los estudios del coeficiente de temperatura correspondientes a la rapidez de cristalización en el fundido han revelado que la cristalización del polímero a

bajos subenfriamientos es un proceso de nucleación controlada<sup>17, 18</sup>. Esta conclusión no depende de la forma, estructura o disposición de las cadenas dentro del núcleo sino de la rapidez de crecimiento. La rapidez de crecimiento esferulítico  $G$  está expresada en la ecuación (2):

$$G = G_0 \exp \left( \frac{-E_D}{RT} \right) \exp \left( \frac{-\Delta G^*}{RT} \right) \quad (2)$$

donde  $\Delta G^*$  es la energía libre crítica para la nucleación,  $E_D$  es la energía de transporte en la interfase y,  $G_0$  es un factor preexponencial

### 2.1.1 Nucleación Homogénea

Cuando un polímero fundido se enfría por debajo de la temperatura de solidificación, los segmentos de cadenas moleculares se reúnen para formar un embrión que crece en forma inestable hasta alcanzar un tamaño mayor que el tamaño crítico. La nucleación homogénea ocurre cuando el subenfriamiento se hace lo suficientemente grande para permitir que el embrión exceda el tamaño crítico. Así, los núcleos son creados al azar por fluctuaciones termodinámicas estadísticas de la estructura local del polímero, sin embargo la nucleación homogénea puede volverse importante a bajos valores de  $T_c$ <sup>19</sup>. Un ejemplo de nucleación homogénea es cuando ésta ocurre dentro de un medio completamente homogéneo<sup>20</sup>.

### 2.1.2 Nucleación Heterogénea

El caso más común de nucleación heterogénea es cuando ésta ocurre en alguna imperfección estructural, tal como impurezas o en las paredes del recipiente, ya que proporcionan una superficie donde se pueden formar cristales. La imperfección reduce la energía de la superficie asociada con la formación de la nueva fase y se obtiene un radio de curvatura mayor que el del radio crítico. Se necesita un menor subenfriamiento para lograr el tamaño crítico. Así, los núcleos son creados en superficies distribuidas al azar puesto que las impurezas están casi siempre presentes y como las fluctuaciones termodinámicas son muy pequeñas entonces predomina la nucleación heterogénea<sup>20</sup>.

## 2.2 Polímeros semicristalinos

### 2.2.1 Morfología / Característica de crecimiento

La morfología, así como el grado de cristalinidad, dependen de las condiciones experimentales. La morfología es dependiente de:

- La naturaleza del polímero
- La temperatura de cristalización
- El peso molecular y distribución del peso molecular
- El grado de ramificación y entrecruzamiento
- La tacticidad
- Factores ambientales (esfuerzos, solventes, impurezas, etc.)
- Impurezas estructurales



Sin embargo sería difícil de situar estos puntos en orden de importancia.

Se ha encontrado en investigaciones anteriores, que bajo condiciones de reposo los polímeros nuclean y cristalizan al azar, produciendo de esta manera cristales que están formados de moléculas plegadas en si mismas un gran número de veces, las cuales están orientadas con su eje de cadena perpendicularmente a la cara plana de los cristales <sup>21</sup>.

Dos de los modelos que interpretan el arreglo de las cadenas se conocen como “Micela con franjas” y “Cadena doblada” <sup>22</sup>, figura 2.2.1-1.

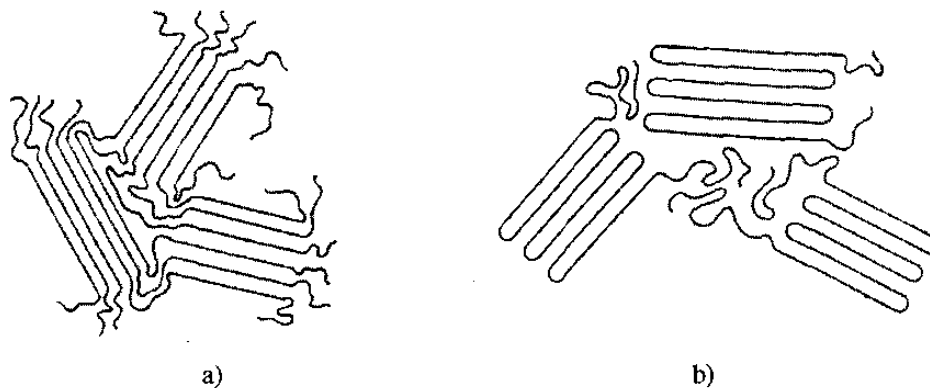


Figura 2.2.1-1. Modelos que interpretan el arreglo de las cadenas; a) “Micela con franjas”, b) “Cadena doblada”.

Sin embargo estos modelos fueron de los primeros que se propusieron y han quedado obsoletos. Otro modelo postulado es el modelo de reentrada adyacente o reentrada molecular <sup>23, 24</sup>, puesto que implica que la molécula se pliega regularmente a lo largo del plano de crecimiento de una manera adyacente, figura 2.2.1-2 .

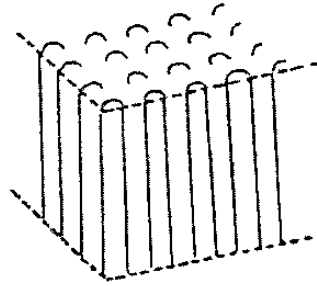


Figura 2.2.1-2. Modelo de reentrada molecular

Flory <sup>25</sup> postuló un modelo llamado tipo panel de control, figura 2.2.1-3 donde asume la total no reentrada o adyacencia.

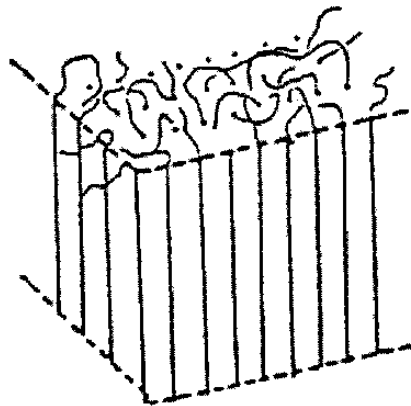


Figura 2.2.1-3. Modelo tipo panel de control

Actualmente , el modelo más aceptado es el modelo interzonal <sup>26</sup> representado en la figura 2.2.1- 4 , en donde se distingue una región ordenada que está formada por secuencias de las cadena polimérica en conformaciones ordenadas, una región interfacial determinada por la reentrada en el cristal de parte de la cadena y una región amorfa que se caracteriza por unidades de las cadenas poliméricas en conformación desordenada.

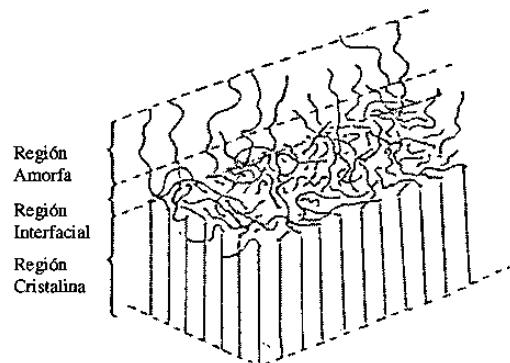


Figura 2.2.1-4. Modelo interzonal

Se ha mostrado con técnicas de Microscopía Electrónica que la cristalización procede hacia fuera de un centro primario llamado sitio de nucleación y a través de un proceso de bifurcación desde una entidad parecida a un manojo o haz hasta una esferulita, hasta que este crecimiento es interrumpido o disminuido <sup>22,27</sup>, figura 2.2.1-5.

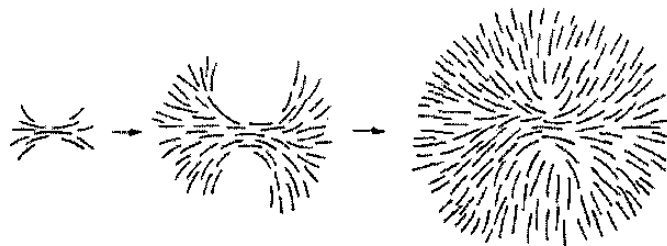


Figura 2.2.1-5. Etapas en la formación de una esferulita desde un apilamiento de lamelas

Desde el estado fundido súperenfriado las esferulitas nuclean en forma de laminitas comprimidas que crecen de un centro común en forma radial. Éstas forman estructuras poligonizadas debido a que se limita su crecimiento a medida que chocan con otras igualmente en crecimiento. Las cadenas que dan vida a dichas laminitas están usualmente orientadas tangencialmente a la dirección de crecimiento. Un número de lamelas cercanas paralelas crecen juntas dentro del líquido con capas de material amorfo entre éstas. Como

es muy grande el tiempo necesario para que la molécula enrollada aleatoriamente en el líquido cambie su forma a una de pliegue regular, y así pueda unirse a una lamela simple, algunas secciones de la molécula son atrapadas como fase amorfa dentro de las vecindades de los cristales lamelares. El proceso de cristalización induce orientación molecular cerca de los frentes de crecimiento.

Durante la cristalización, el polímero cristalino empaqueta todos los componentes de bajo peso molecular e impurezas dentro de los intersticios, dejando la fase amorfa concentrada en especies inter e intra esferulíticas de bajo peso molecular, resultado en propiedades mecánicas pobres. La rapidez de crecimiento y el porcentaje de cristalinidad son sensibles a la temperatura o se pueden ver afectadas por los gradientes de temperatura.

Dos etapas de cristalización han sido identificadas. La primera, llamada cristalización primaria, que comienza desde el inicio del proceso de cristalización, donde la muestra alcanza la temperatura de cristalización, hasta el punto donde ocurren desviaciones significantes en la cinética de Avrami. Después de ese punto en adelante, comienza la segunda etapa, llamada cristalización secundaria, donde se siguen procesos más lentos y mucho más complejos dentro de las fronteras esferulíticas. Durante esta etapa se reporta una mayor cristalinidad, debido a la densificación polimérica<sup>22</sup>.

Las propiedades físicas de los polímeros se ven afectadas por la cristalinidad, ya que la movilidad de los segmentos es reducida considerablemente.

El porcentaje de cristalinidad y el tamaño de las esferulitas cristalinas puede ser afectada por la adición de agentes nucleantes, que pueden ser pequeñas partículas inorgánicas.

## 2.2.2 Forma de las cadenas y uniones en la celda unitaria

Algunos polímeros pueden presentar alotropía, la Tabla 2.2.2-1 muestra valores de las celdas unidad que puede presentar el Polipropileno isotáctico (i-PP) <sup>26</sup>.

Tabla 2.2.2-1. Datos cristalográficos del i-PP

Forma Estereoisomérica	Sistema Cristalográfico	Grupo espacial	Parámetros de red (nm)			alfa, beta, y gama	Número de cadenas por celda unitaria	Conformación molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
			a	b	c				
Isotáctico	Monoclínico alfa	C2/C	0.605	2.096	0.65	beta=99.33°	4	Helice (3/1)	0.936
	Monoclínico alfa 1	C2/C	0.666	2.078	0.6495	beta=99.62°	4		0.946
	Monoclínico alfa 2	P2 1/C	0.666	2.078	0.6495	beta=99.62°	4	(TG) <sub>3</sub>	0.946
	Hexagonal beta		0.274		0.635	gama=120°	9	Helice (3/1)	0.921
	Hexagonal beta 1		0.636		0.635	gama=120°	9	(TG) <sub>3</sub>	0.921
	Hexagonal beta 2		1.908		0.649	gama=120°	9		0.922
	Triclínico gama		0.654	2.14	0.65	gama=89°	2	Helice (3/1)	0.954
						gama=99.6°		(TG) <sub>3</sub>	
					gama=99°				

Las cadenas de los polímeros forman *hélices* para minimizar la energía interna de la molécula. En el polipropileno se forman isómeros rotacionales alternados trans y gauche<sup>+</sup> para formar hélices de mano izquierda o trans y gauche<sup>-</sup> alternados para formar hélices de mano derecha. La molécula de polipropileno isotáctico forma una hélice 3/1, que significa que en una vuelta completa de 360° en la longitud c que es el eje de cadena, hay 3 unidades monoméricas, a esto se le conoce como periodo de identidad.

Las cadenas se empaquetan juntas en la celda unidad para maximizar la densidad del cristal. Los ejes de las hélices son paralelos a la cadena del eje de la celda unidad o c.

En contraste con los metales y cerámicos, hay una anisotropía de enlace en las celdas unitarias de los polímeros. Solo hay continuidad de enlace covalente a lo largo del eje c de la celda, y hay una interacción de van der Waals en la dirección de los ejes a y b. La figura 2.2.2-1 muestra la celda unitaria monoclinica- $\alpha$  de polipropileno isotáctico.



La red cristalina es formada por la translación de la celda unidad por una cantidad  $ha + kb + lc$  donde  $h, k$  y  $l$  son números enteros y  $a, b$  y  $c$  son los vectores primitivos de la red <sup>20, 22, 27, 26</sup>.

### Polipropileno

- C átomos  $c/4$  sobre el plano  $ab$
- C átomos  $3c/4$  sobre el plano  $ab$

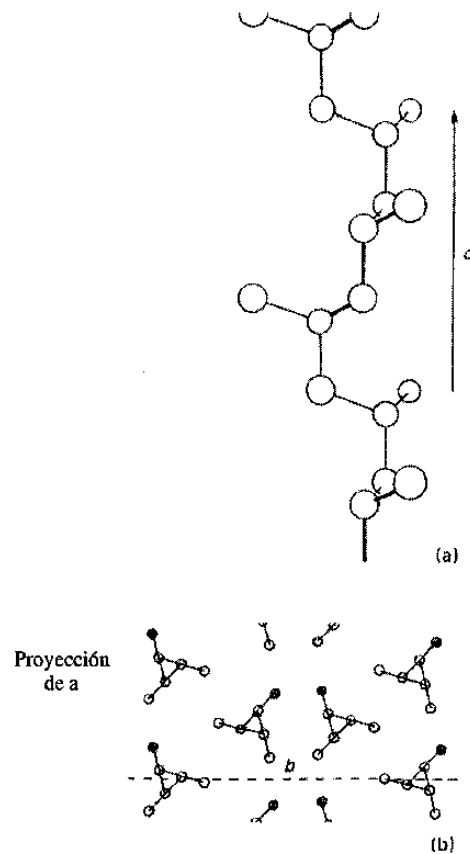


Figura 2.2.2-1. Conformación de i-PP en la celda unidad monoclinica- $\alpha$ , a) Proyección de una cadena simple en un plano que contiene al eje  $c$ , b) Proyección de una celda unidad en un plano normal al eje  $c$ .

## 2.3 Rapidez de cristalización

Se ha hallado para todos los polímeros cristalizables que la rapidez de cristalización aumenta con el subenfriamiento, hasta que un máximo ocurre, entonces decrece a cero a la  $T_g$ <sup>27</sup>, figura 2.3-1.

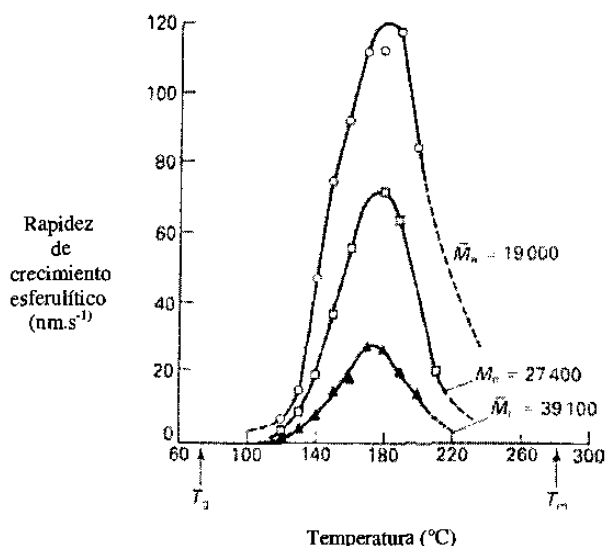


Figura 2.3 -1. Rapidez de crecimiento para diferentes pesos moleculares contra la temperatura de cristalización para PET.

### 2.3.1 Cinética de la transformación volumétrica

La tasa o razón de las transformaciones de fase depende de las especies y las condiciones experimentales. La cinética de transformación total isotérmica inicialmente formulada por Göler, fue descrita después por la teoría de Avrami (inicialmente formulada para metales) la cual fue modificada por Evans, Morgan y otros, para diferentes geometrías de crecimiento<sup>21</sup>.

Considérese la etapa de crecimiento para el caso donde una fase matriz se transformará en una nueva fase en equilibrio. La cantidad de la nueva fase en equilibrio dependerá del tiempo, rapidez de crecimiento y del número de núcleos.

Para simplificar, supóngase que todos los núcleos crecen como esferas con rapidez constante,  $v$ , y son nucleadas a diferentes tiempos  $\tau$ .

Los núcleos formados a algún tiempo  $\tau$  tendrán un volumen a un tiempo  $t$ :

$$V(t, \tau) = 4\pi R^3 / 3 = (4\pi v^3 / 3) (t - \tau)^3 \quad (3)$$

Si el núcleo no interfiere (que choque durante el crecimiento), entonces el volumen total del material transformado es la suma del volumen de todos los núcleos que se habrán creado a los tiempos  $\tau$  y la fracción de volumen  $\lambda$  (de material transformado)<sup>29</sup> es:

$$\lambda = \frac{\pi}{3} N v^3 t^4 \quad (4)$$

Si el núcleo interfiere con cualquier otro (una condición que se aplicará cuando exista alta densidad de sitios de nucleación a tiempos largos), entonces la ecuación anterior debe ser modificada para explicar los volúmenes de partículas que se multiplican. Si las partículas son nucleadas independientemente con una rapidez de nucleación  $N$ , entonces la fracción de volumen está dada por la ecuación de Avrami<sup>29</sup>:

$$\lambda = 1 - \exp\left[-\frac{\pi}{3} N v^3 t^4\right] \quad (5)$$

En general, dependiendo en donde aparezcan todos los núcleos en un tiempo, la ecuación para el volumen transformado <sup>29</sup> es :

$$(1 - \lambda) = \exp(-kt^n) \quad (6)$$



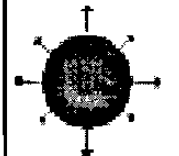
donde se relaciona la fracción o cantidad de material sin cristalizar que persiste en el sistema después de algún tiempo t, rapidez de crecimiento k y parámetro de nucleación n.

La idea de una transformación de fase amorfa a cristalina está implícita en este modelo, donde el exponente n es un número entero que varía de 1 a 4, y que refleja la geometría y dimensionalidad del proceso de crecimiento. Por ejemplo, si el número de Avrami, n, es 4, el crecimiento es esferulítico y ocurre núcleos formados esporádicamente en posición y tiempo. Para n = 3 la nucleación es heterogénea bidimensional o heterogénea tridimensional.

En la cristalización de polímeros, el valor no entero de n determinado en experimentos cinéticos surge de muchos factores incluyendo la complejidad del sistema polimérico.

En la tabla 2.3.1-1 se muestra la constante de rapidez k, la cual está relacionada a la dimensionalidad del crecimiento y el modo de nucleación.

Tabla 2.3.1-1. Valores teóricos de las constantes de la función de Avrami <sup>11</sup>, A es el área transversal de la barra, E el espesor del disco,  $\rho_n$  es la densidad de nucleación,  $G_n$  la rapidez de nucleación y  $G_l$  la rapidez de crecimiento lineal de la morfología.

Dimensionalidad del crecimiento	Modo de Nuc.	Cte. de velocidad «k»	«n»
 Unidimensional	Hetero	$(A)\rho_n G_l$	1
	Homo	$(A/2)G_n G_l$	2
 Bidimensional	Hetero	$(\pi E)\rho_n G_l^2$	2
	Homo	$(\pi E/3)G_n G_l^2$	3
 Tridimensional	Hetero	$(4\pi/3)\rho_n G_l^3$	3
	Homo	$(\pi/3)G_n G_l^3$	4

Para generalizar las ecuaciones, para la constante de rapidez k se plantean las siguientes ecuaciones.

$$k = K_g \rho_n G_l^n \quad (7)$$

$$k = K_g G_n G_l^{n+1} \quad (8)$$

en donde  $K_g$  es una constante geométrica que depende de la forma de los cristales y  $n$  es la dimensionalidad del crecimiento,  $G_n$  es la rapidez de formación de núcleos y  $G_l$  la rapidez de crecimiento lineal de la morfología. Si además definimos una variable relacionada con el tipo de nucleación llamada  $\phi$ , la cual toma valor de 0 para nucleación heterogénea y 1 para nucleación homogénea, entonces las ecuaciones 7 y 8 se pueden escribir en una sola:



$$k = K_g \rho n^{1-\varphi} G n^\varphi G l^n \quad (9)$$

y de esta manera generalizar la ecuación 6

$$\ln(1 - \lambda) = -K_g \rho n^{1-\varphi} G n^\varphi G l^n t^{n+\varphi} \quad (10)$$

Esta ecuación hace la consideración de casos extremos, ya sea nucleación heterogénea pura o nucleación homogénea pura <sup>11, 12</sup>.

## 2.4. Polipropileno

El polipropileno es una poliolefina que es producida mundialmente en una cantidad anual de  $2.7 \times 10^9$  Kg. ( $3 \times 10^6$  Ton.)<sup>27</sup>. Es principalmente usado como fibra, filamento y película orientada. Ópticamente, es muy claro, además de ser estable y no reactivo tiene características de descomposición no peligrosas.

El polipropileno es un termoplástico ligero y tenaz hecho por polimerización de gas de propileno ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ) altamente puro en la presencia de un catalizador organometálico a temperaturas y presiones relativamente bajas.

El polipropileno está hecho primariamente de cadenas isotácticas, estereoregulares, que cristalizan en conformación helicoidal. Sin embargo pequeñas cantidades de segmentos atácticos están usualmente presentes en el polipropileno comercialmente disponible. Las propiedades térmicas y físicas son afectadas por la fracción del peso del componente atáctico, usualmente 5% o menor. Se ha mostrado<sup>26</sup> por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que el polipropileno atáctico amorfo e isotáctico muestra valores de Tg de  $-6$  y  $-18$  °C, respectivamente. Es interesante notar que el PP sindiotáctico tiene esencialmente la misma Tg ( $-4$ °C) que el polímero atáctico. Debido a su alta Tm ( $165$ °C a  $175$ °C), el polipropileno puede ser usado a temperaturas más altas que el polietileno. Comparado con el polietileno, el polipropileno es menos sensible al esfuerzo inducido por grietas, pero es más sensible a oxidarse, termoxidarse y a ser degradado por radiación. La inestabilidad oxidativa y radioactiva del polipropileno es atribuida al hidrógeno terciario de la cadena principal. La resistencia a la tensión de los artículos de i-PP decrece al disminuir la temperatura<sup>26</sup>.

### 2.4.1 Grado y aplicación del polipropileno

El polipropileno es invariablemente polimerizado con catalizadores organometálicos, debido a la necesidad de alcanzar un alto contenido de isotacticidad. Un catalizador usado típicamente es una mezcla de cloruro de titanio y álcali de aluminio tal como  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . El proceso tiene más etapas que la polimerización del etileno, debido a la necesidad de remover el catalizador por tratamiento del solvente y centrifugado, y porque hay una cierta cantidad de polipropileno atáctico que también tiene que ser extraído usando n-heptano como solvente. El homopolímero es más rígido que el Polietileno de Alta Densidad y además es preferido para el moldeo por inyección de productos de pared delgada. Sin embargo, se vuelve frágil cerca de los  $0^\circ\text{C}$  debido a que la fracción amorfa se vuelve vítrea. Para superar esto el polipropileno es copolimerizado, principalmente con etileno. Si son hechos copolímeros al azar con 5 a 15% de etileno, la cristalinidad se reduce 60 a 70% de la usual, así que la rigidez y resistencia es baja. Para mejorar la dureza sin perder la rigidez, se producen “copolímeros en bloque” de 5 a 15% de etileno. En principio el tiempo de vida del crecimiento de cadenas es bastante grande para formar un bloque de copolímero, pero en la práctica el producto es una mezcla de polipropileno, algo de etileno, más un pequeño bloque de copolímero que se adhiere entre dos fases. Sí, en lugar de etileno en la segunda etapa, una mezcla del 60% de etileno y 40% de polipropileno por peso es usada, entonces se forma una fase de hule copolímero con una transición vítrea de  $-60^\circ\text{C}$ . Esto forma partículas esféricas en la matriz del polipropileno y aumenta la rigidez. Los incrementos son significantes haciendo al i-PP útil en para aplicaciones automotrices.

El punto de fusión más elevado alcanzable para polipropilenos ( $170^\circ\text{C}$ ) comparado con el del Polietileno de Alta Densidad ( $135^\circ\text{C}$ ) lo hace más adecuado para fabricación de

fibras, 30% de la producción va a este mercado. Cerca del 20% es usado en la forma de película de polipropileno orientado para envolturas, donde se requiere una buena claridad<sup>26</sup>.

## 2.5 Microscopía Óptica

### 2.5.1 Esferulitas en luz polarizada

En nuestro caso, donde se toma un crecimiento quasi-bidimensional, las esferulitas crecen como discos una vez que el diámetro excede el espesor de la muestra del material. La apariencia fibrosa radial se debe a la diferencia de orientación de las lamelas, el patrón total de cruz de Malta, cuyos brazos están paralelos a los filtros polarizantes cruzados debajo y sobre el espécimen, puede ser explicado por la orientación de los ejes de la red cristalina, figura 2.5.1-1.

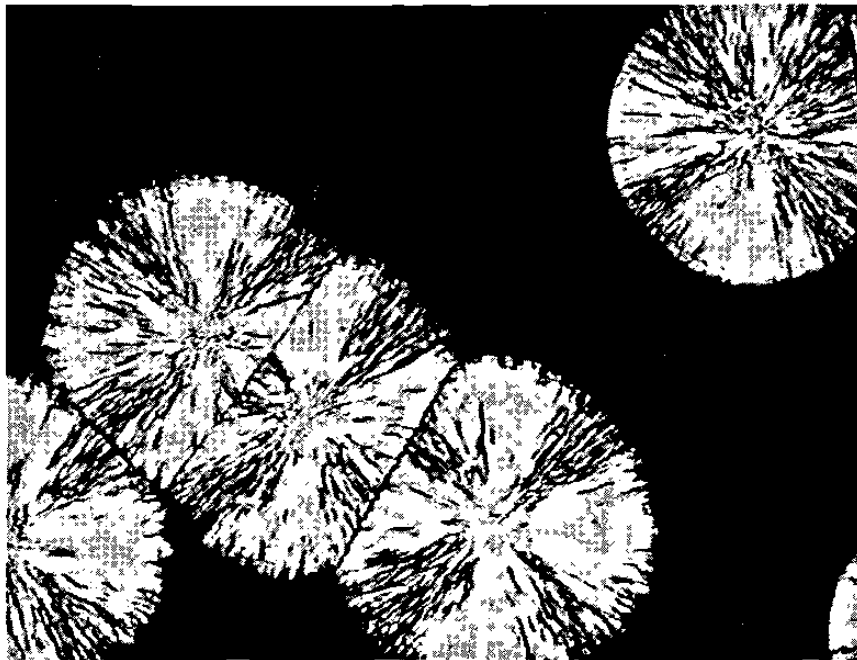


Figura 2.5.1-1. Micrografía de una muestra de i-PP bajo lentes polarizados con crecimiento esferulítico bidimensional

Los materiales anisotrópicos, tales como el cristal polimérico, tienen 3 ejes ópticos ortogonales para los cuales los índices refractivos son  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$ . Estos índices relacionan la velocidad del plano de luz polarizada (la luz es una onda transversal, y su campo eléctrico transversal puede ser obligado a pasar a un plano particular a través de un filtro polarizador, el cual absorbe cualquier fotón con una dirección diferente). Al pasar un rayo de luz por el espesor del polímero, las componentes emergen con longitudes de onda de fase diferente <sup>27</sup>.

# CAPÍTULO 3

## EXPERIMENTACIÓN

### 3.1 Preparación de las muestras

Equipo y material utilizado para la preparación de discos delgados de polipropileno:

- Pellets de polipropileno isotáctico grado extrusión, proveedor INDELPRO S.A., Peso molecular promedio en número (Mn) 45117 gr/mol, Peso molecular promedio en peso (Mw) 232066 gr/mol, Índice de dispersión (gr/10min) 5.14<sup>30</sup>.
- Balanza electrónica modelo GR202, proveedor AND.
- Parrilla de calentamiento modelo 305 HOTPLATE, proveedor WWR SCIENTIST PRODUCTS.
- Portaobjetos de vidrio de 50mm X 20mm.
- Pesa estándar de 200 gramos modelo YCW5228-00, proveedor SARTORIUS

Para la preparación de las muestras se fijó el peso de los pellets de polipropileno, la temperatura de preparación de los discos delgados, así como el tiempo y la carga de compactación.

Parámetros para la preparación de las muestras:

- Peso de los pellets de polipropileno : 5 - 6 miligramos.
- Peso estándar : 200 gramos.

- Temperatura de parrilla : 200 °C.
- Tiempo de compactación : 2 minutos.

Los pellets de polipropileno se manejaron con pinzas de disección para evitar su contaminación, la medición del peso de los pellets se realizó en la balanza electrónica, descartando los pellets que estuviesen fuera del rango señalado.

La metodología para preparación se describe a continuación, figura 3.1-1:

- Se fijaba la temperatura de la parrilla de calentamiento a 200 ° C.
- Se colocaba un portaobjeto de vidrio estándar sobre la parrilla, dejándolo dos minutos para que llegase a la temperatura establecida .
- Se colocaba el pellet de polipropileno sobre el portaobjetos de vidrio.
- Cuando el polipropileno empezaba a cambiar de estado, se podía observar que pasaba de color blanco (semicristalino) a transparente (líquido) y éste era el momento idóneo para colocar el portaobjetos superior, ya que el dejarlo mucho tiempo podría degradarse, o sí no se esperaba a que el material cambiará de estado la muestra quedaba irregular en espesor, dejando en el centro un círculo de material más denso.
- El peso estándar se colocaba arriba del portaobjetos que cubría el pellet fundido.
- Después de 2 minutos de compactación a temperatura constante, las muestras entre los portaobjetos eran retiradas de la parrilla de calentamiento.
- Al dejar enfriar a temperatura ambiente se podía observar como los discos delgados de polipropileno se separaban de los portaobjetos sin necesidad de esfuerzo alguno

para desprenderlos, como sucede en polímeros como el poliéter éter cetona (PEEK) o Nylon 6.

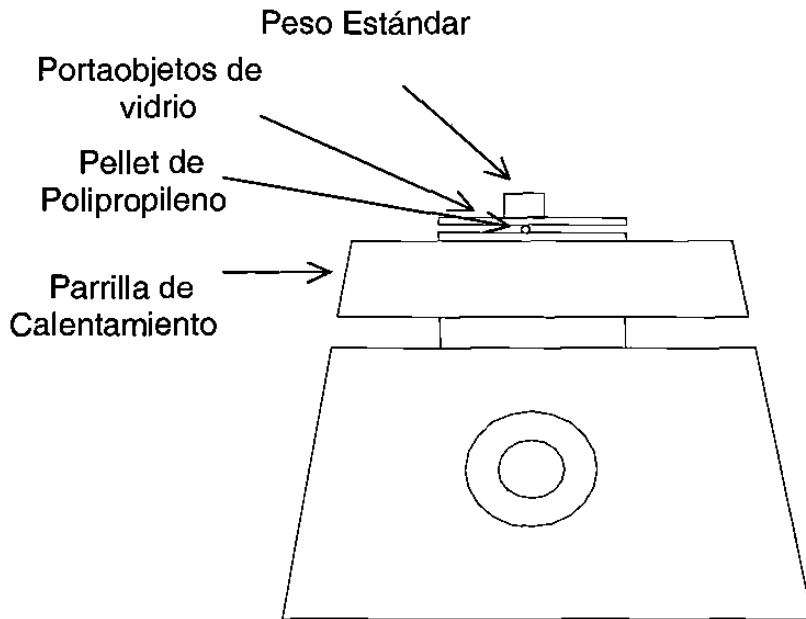


Figura 3.1-1. Esquema de preparación de las muestras

Siguiendo la metodología de preparación de muestras se lograron muestras en forma de discos de aproximadamente 65 micrómetros de espesor y 5mm de diámetro. Los espesores fueron medidos con un micrómetro Mitutoyo de 0-1 pulgadas. Las muestras a las que se les hicieron las mediciones fueron desechadas ya que fueron preparadas solamente para conocer sus espesores.

La metodología de preparación de muestras estuvo limitada por el equipo utilizado para la investigación, ya que para colocar las muestras dentro de la platina caliente del



microscopio, era necesario que éstas tuviesen forma de discos delgados. El tamaño de los pellets de polipropileno con peso dentro del rango dejaba un diámetro final el cual era el indicado para poner entre los portaobjetos circulares de la platina caliente. El análisis de las esferulitas como discos en crecimiento con espesores no significativos, se vio favorecido por los pequeños espesores obtenidos en la compactación, por lo que fueron despreciados los espesores de las esferulitas al momento del análisis.

### 3.2 Experimentación

Se utilizó un Microscopio óptico marca OLYMPUS con platina caliente marca LINKAM modelo THMS600, figura 3.2-1. La platina se calibró con estándares de Indio y Estaño ya que tienen temperaturas de fusión bien definidas, las cuales son de 156.6°C y 231.88°C respectivamente. Esto se hizo con el fin de comprobar que los valores de temperatura que se desplegaban en el software de utilización de la platina fuesen correctos.



Figura 3.2-1. Microscopio Óptico y sistema de análisis de imágenes utilizados

Se efectuaron cristalizaciones isotérmicas a las temperaturas de 119°C, 127°C, 136°C, 145°C, 148°C, 150°C, 153°C y 159°C en la platina con control de temperatura de acuerdo a la siguiente metodología.

- El disco delgado de i-PP se colocó entre dos portaobjetos circulares.
- Se desarmó la platina y dentro del bloque de plata se colocaron a su vez cada portaobjeto con el disco delgado de polipropileno, figura 3.2-2.

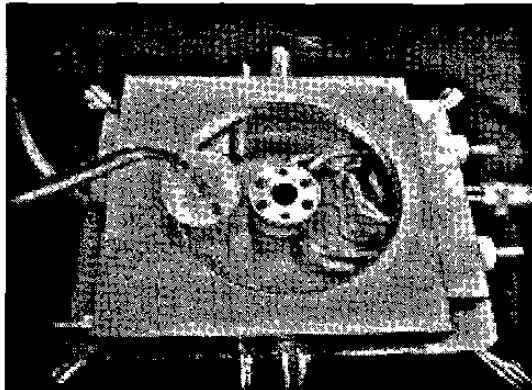


Figura 3.2-2. Platina desarmada mostrando el bloque de plata

- Una vez colocado el disco delgado de i-PP, se calentó hasta 200°C (la cual es una temperatura 20°C sobre la temperatura de fusión al equilibrio) y se mantuvo por 3 minutos a esa temperatura para borrar el historial térmico y mecánico previo obtenido en la preparación.
- Se enfrió la película hasta la temperatura de cristalización requerida para cada experimento.
- En el momento en que se alcanzaba la temperatura de cristalización isotérmica se iniciaba la captura de imágenes a 10X (100 aumentos).

### 3.2.1 Determinación de condiciones experimentales

Se realizaron una serie de pruebas con el fin de determinar el número de imágenes y el tiempo de grabación de videos que aseguraran que toda la cristalización quedase grabada en un mismo video.

Conociendo los tiempos de cristalización para cada temperatura y los intervalos de tiempo para la captura de imágenes se definieron las condiciones de experimentación, tabla 3.2.1-1.

La exactitud en la temperatura de la platina es de  $\pm 0.01$  °C.

Tabla 3.2.1-1. Condiciones para la captura de imágenes durante la experimentación.

Cristalización isotérmica a °C	Total de imágenes	Tiempo entre imágenes (min.)
119	15	0.0167
127	48	0.0833
136	100	0.3333
145	55	3
148	85	5
150	105	5
153	105	10
159	120	15

El rango de temperaturas de cristalización para llevar a cabo la experimentación quedo definido por los tiempos de cristalización, ya que para la temperatura de 119°C el tiempo para que se completase el total de la cristalización de la muestra era alrededor de 12 segundos, y para temperaturas superiores a los 159°C el tiempo de cristalización de las muestras era mayor a 24 horas, así, los valores de temperaturas por debajo y por encima de este rango no eran convenientes para el análisis de los experimentos.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Rapidez de crecimiento radial

La etapa de experimentación se realizó para las temperaturas mostradas en la tabla 3.2.1-1. Se tomaron los videos para cada experimento y se analizaron individualmente con ayuda del analizador de imágenes. Se midieron los radios de las esferulitas a diferentes intervalos de tiempo con la opción de medición de distancias, figura 4.1-1. Se graficó el radio esferulítico con respecto al tiempo para determinar la rapidez de crecimiento radial mediante regresión lineal.

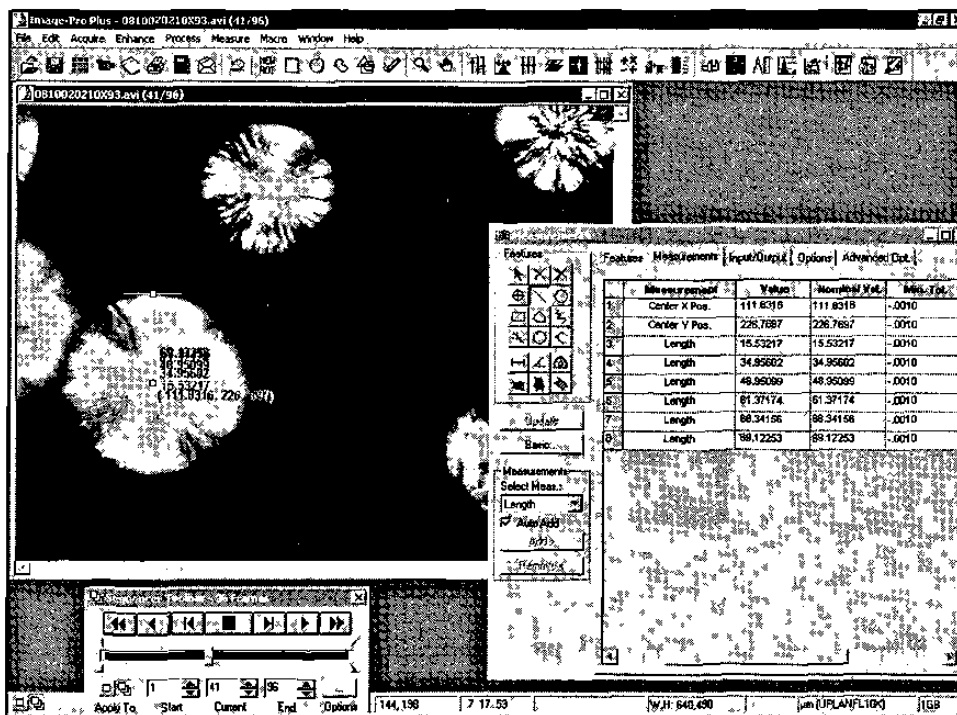


Figura 4.1-1. Pantalla del analizador de imágenes donde se muestra midiendo los radios esferulíticos

Las imágenes presentadas a continuación son una secuencia de tomas para una cristalización llevada a cabo a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , el tiempo entre cada imagen fue de 90 minutos, figura 4.1-2.

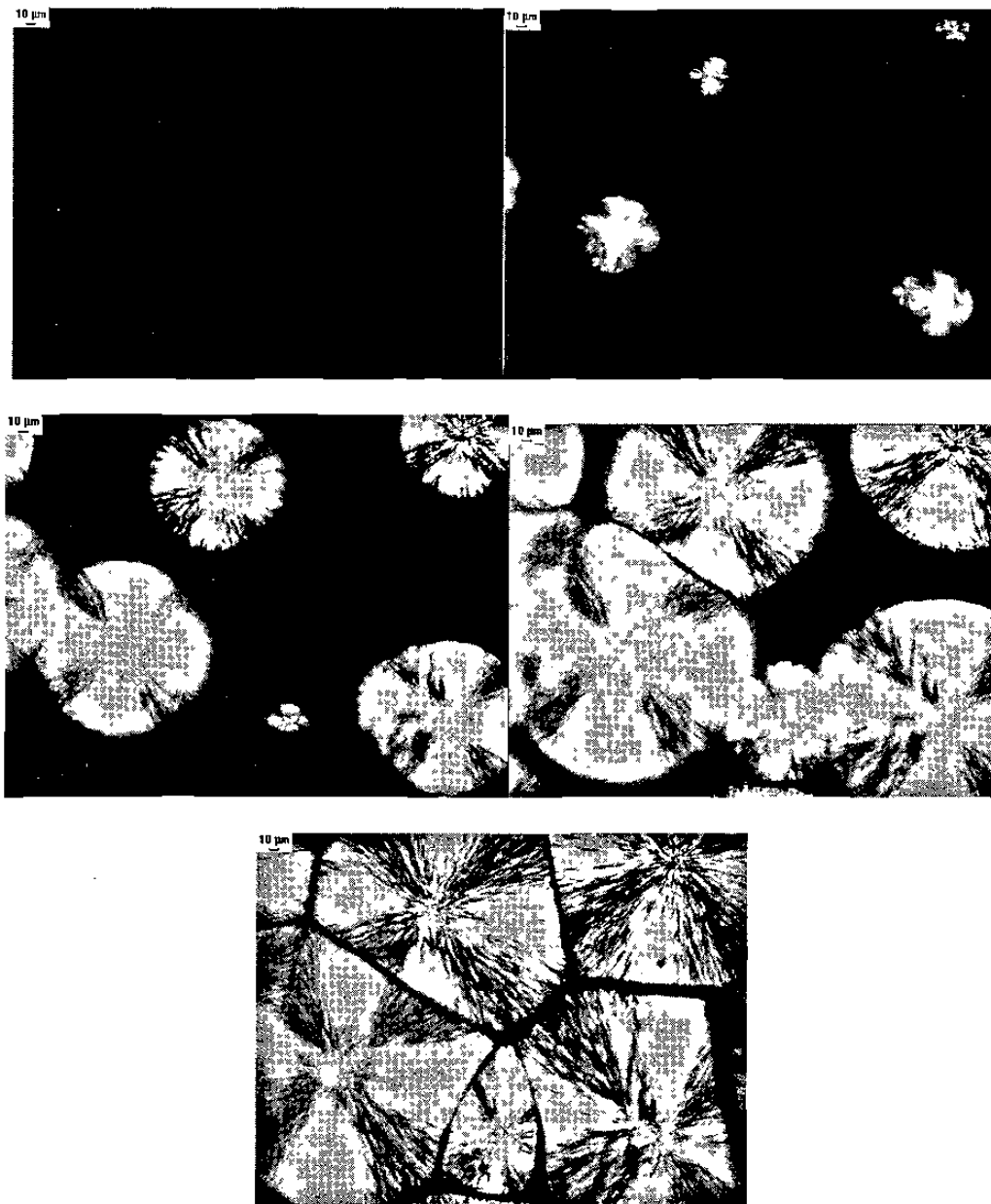


Figura 4.1-2. Secuencia de nucleación y crecimiento esferulítico de iPP a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$

De los resultados de las rapidezces de crecimiento radial se observa como a altos subenfriamientos ( temperaturas de cristalización más bajas) la rapidez de formación de núcleos es alta y el subsiguiente crecimiento menor .

El análisis de las temperaturas de cristalización de 119°C y 127°C se realizó sin luz polarizada, ya que el tiempo de inducción para la aparición de las primeras esferulitas es muy poco y éstas aparecen muy rápido y en gran cantidad, dificultando el análisis. Los primeros núcleos que empiezan a crecer no alcanzan a exceder el espesor de la muestra antes de que aparezcan nuevos núcleos, observándose a través del microscopio esferulitas enfocadas y otras que están fuera de enfoque.

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 119 °C**

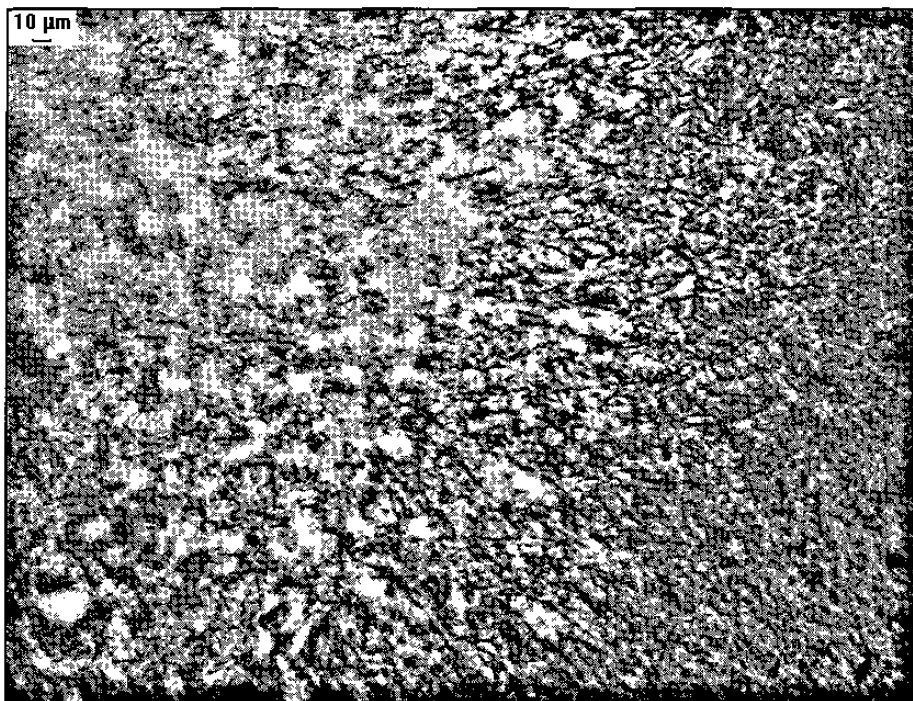


Figura 4.1-3. Imagen tomada a 0.25 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 119°C

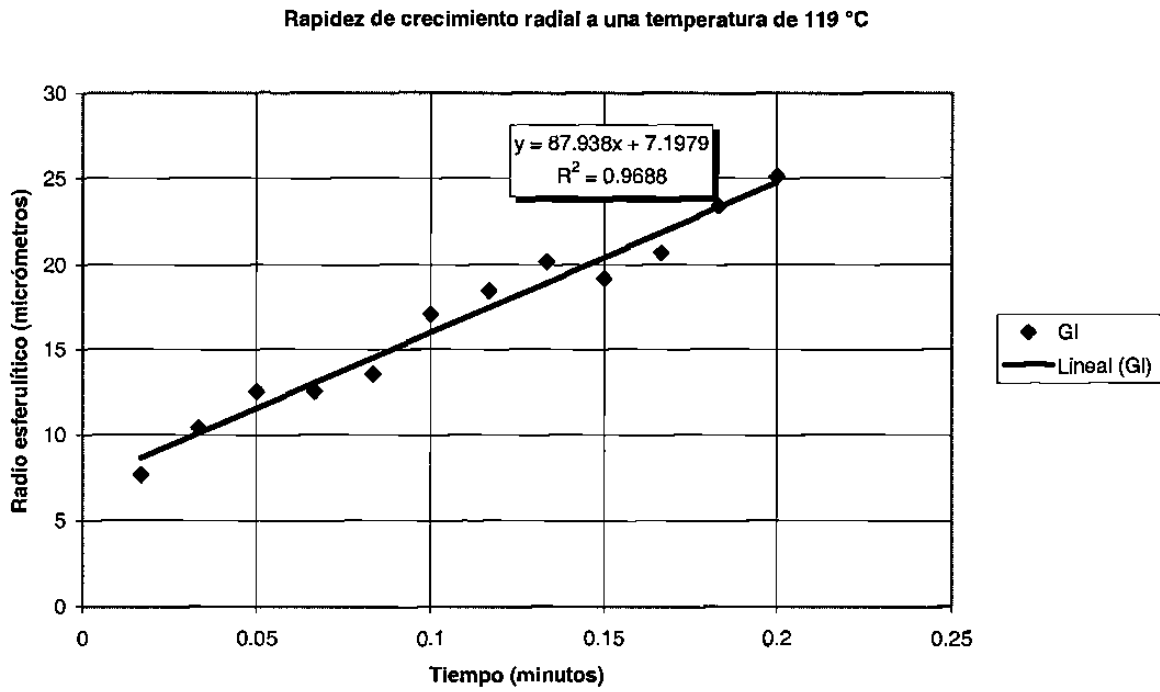


Figura 4.1-4. Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 119°C

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 127 °C**

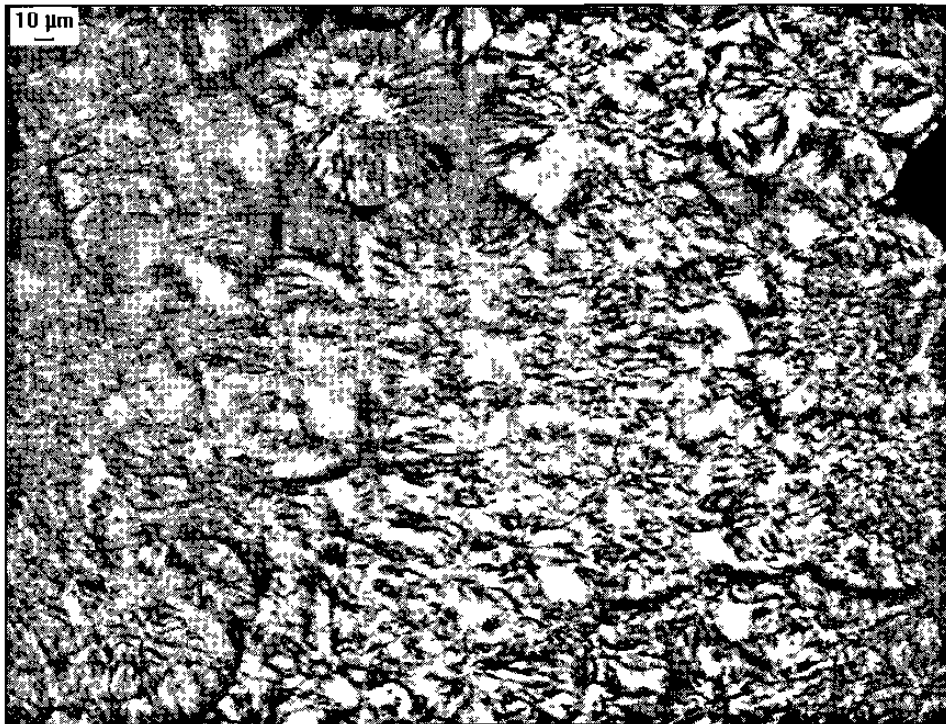


Figura 4.1-5. Imagen tomada a 4 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 127°C

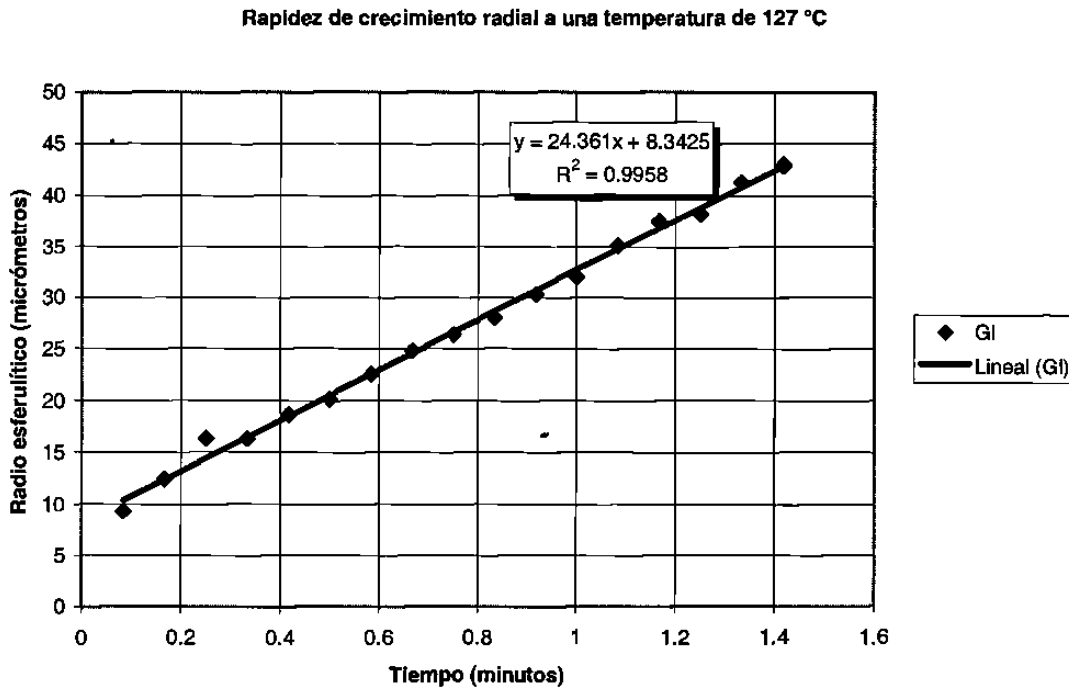


Figura 4.1-6. Rapidez de crecimiento radial esférico a una temperatura de 127°C

Para las temperaturas de cristalización anteriores de 119°C, figura 4.1-3 y 127°C, figura 4.1-5, la cantidad de esferulitas presentes es muy alta y por lo tanto el tamaño de las mismas muy pequeño, es presumible que éstas crecen más con forma de esferas que como discos, puesto que su tamaño no excede el espesor del disco delgado de i-PP preparado como muestra, ya que aparecen núcleos en distinta altura del espesor de la muestra quedando algunas esferulitas enfocadas y otras desenfocadas.

Para el caso de bajos subenfriamientos ( altas temperaturas de cristalización) la morfología del material vista a través de lente del microscopio es más simple de analizar, ya que la cantidad de esferulitas es menor que para altos subenfriamientos. La cantidad de esferulitas presentes va disminuyendo a medida que se va aumentando la temperatura de cristalización y tardan más tiempo en aparecer las siguientes esferulitas.



- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 136 °C**

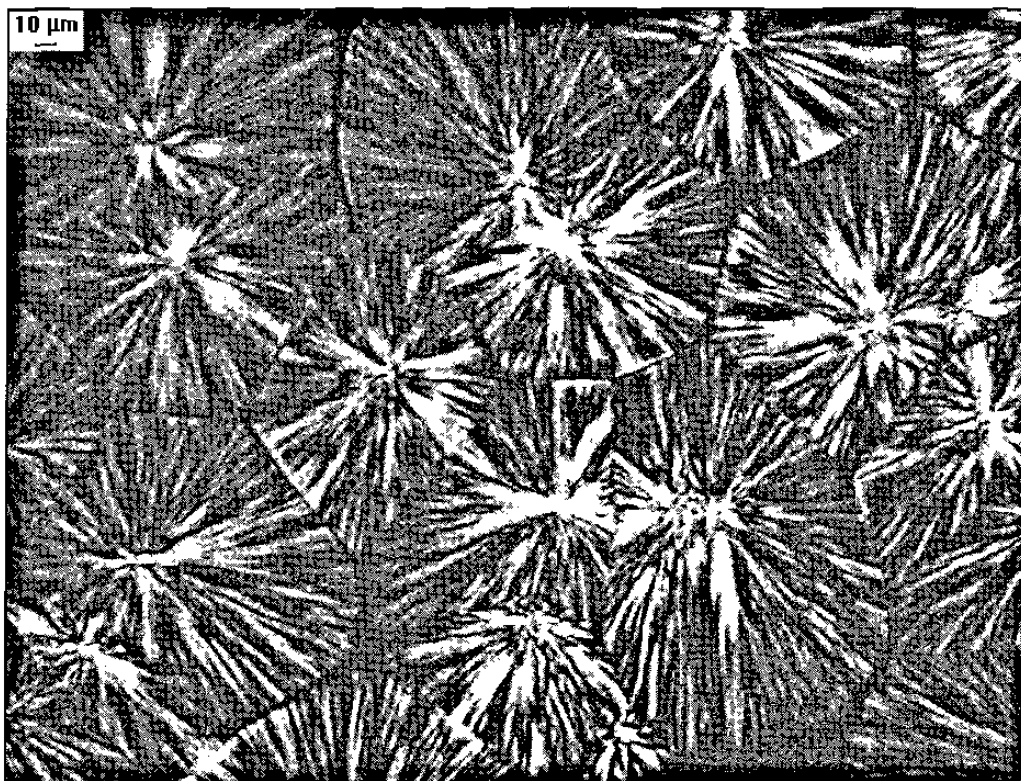


Figura 4.1-7. Imagen tomada a 33.3 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 136°C

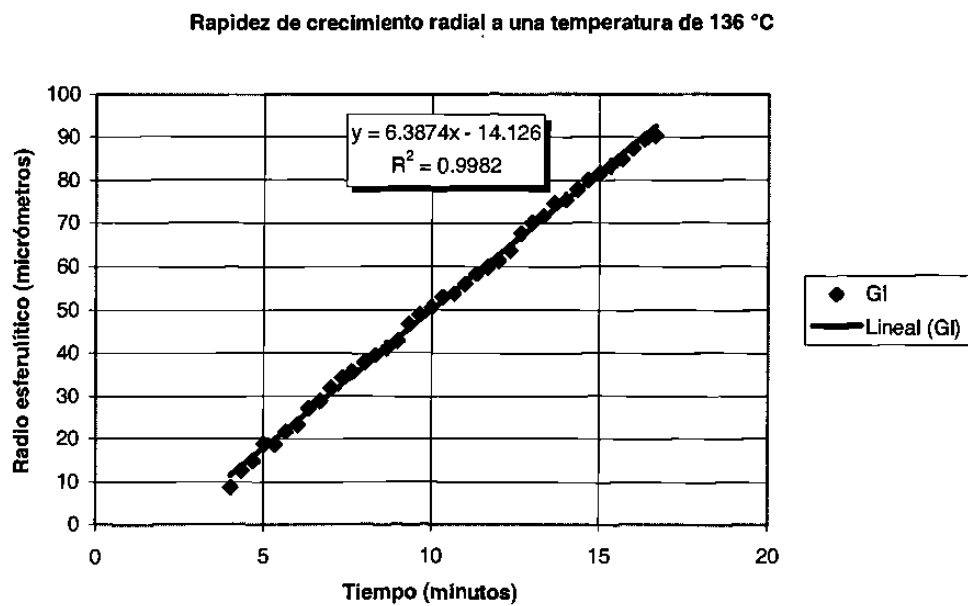


Figura 4.1-8. Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 136°C

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 145 °C**

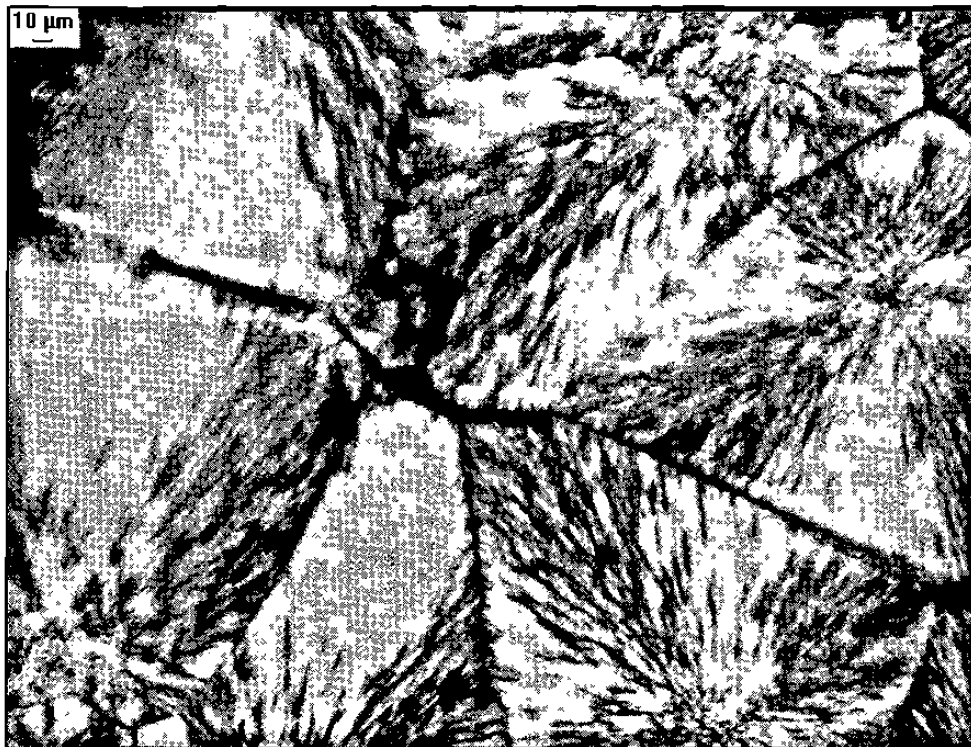


Figura 4.1-9. Imagen tomada a 150 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 145°C

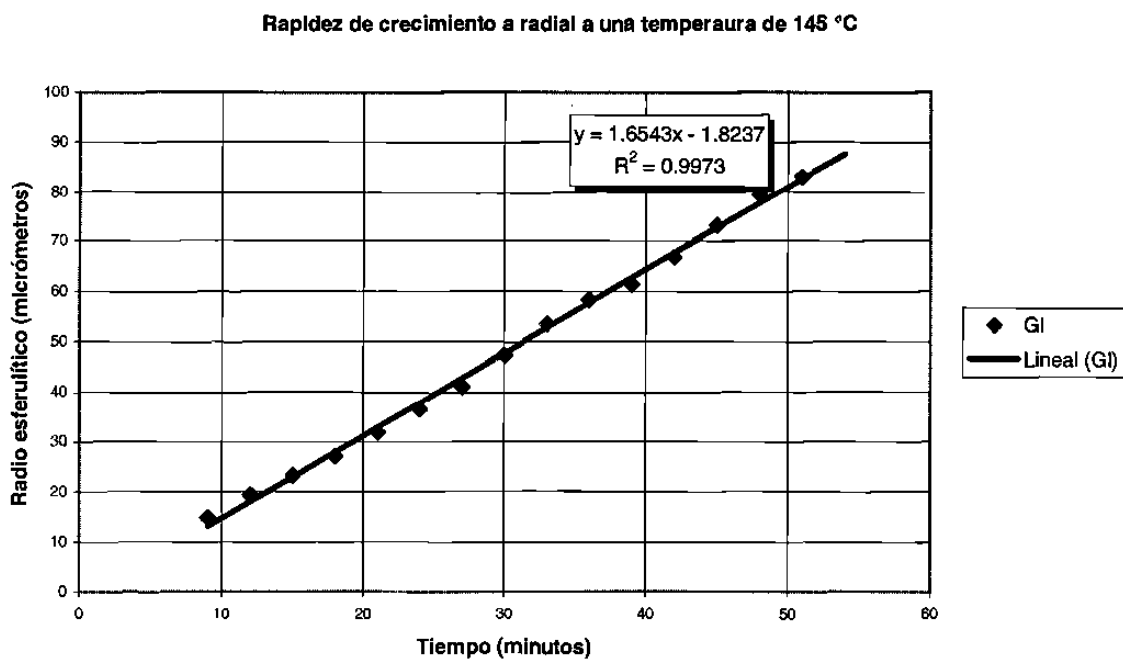


Figura 4.1-10. Rapidez de crecimiento radial esférulítico a una temperatura de 145°C

De la figura 4.1-7 para 136°C y la figura 4.1-9 para 145°C, es evidente la diferencia en la cantidad esferulitas que aparecieron. Para las siguientes imágenes presentadas, la morfología de la muestra dependerá de la distancia a la que se encuentren los núcleos.

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 148 °C**

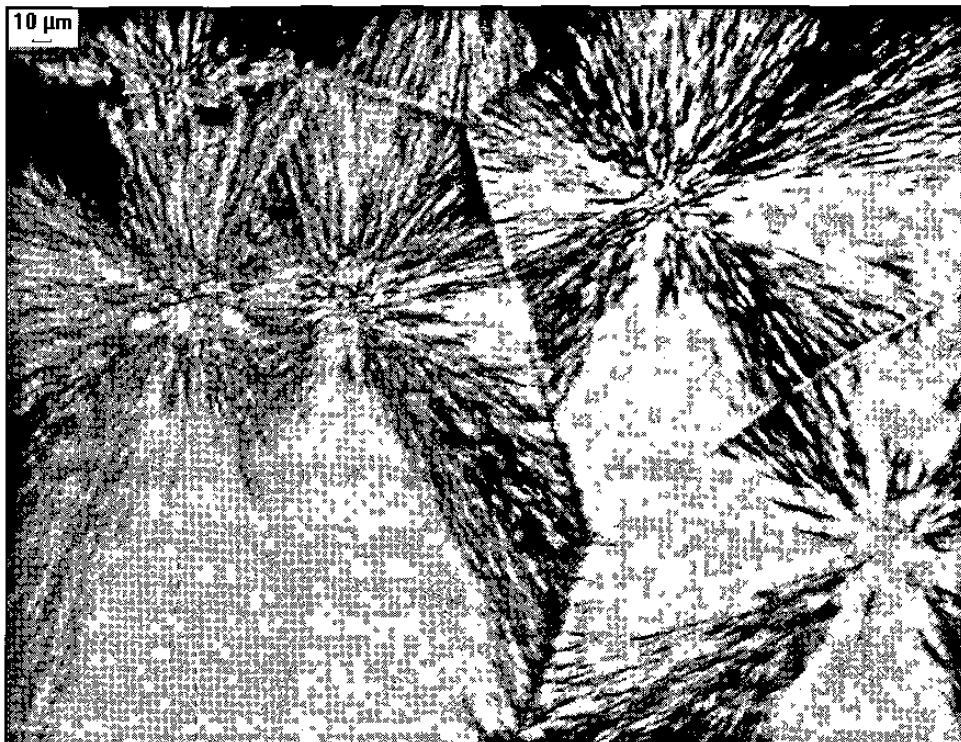


Figura 4.1-11. Imagen tomada a 420 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación , a una temperatura de 148°C

En la anterior figura, 4.1-11, se puede observar como en las esferulitas que son aproximadamente del mismo tamaño, el choque entre ellas generó fronteras en forma de líneas rectas, ya que los núcleos aparecieron al mismo tiempo o a un tiempo cercano.

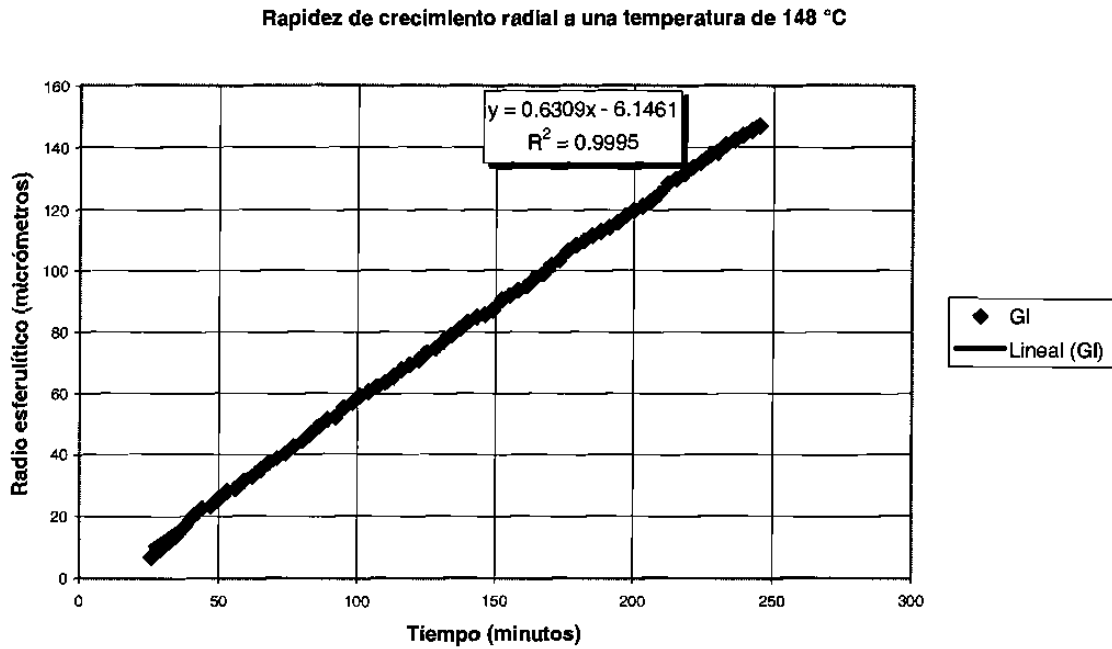


Figura 4.1-12. Rapidez de crecimiento radial esférico a una temperatura de 148°C

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 150 °C**

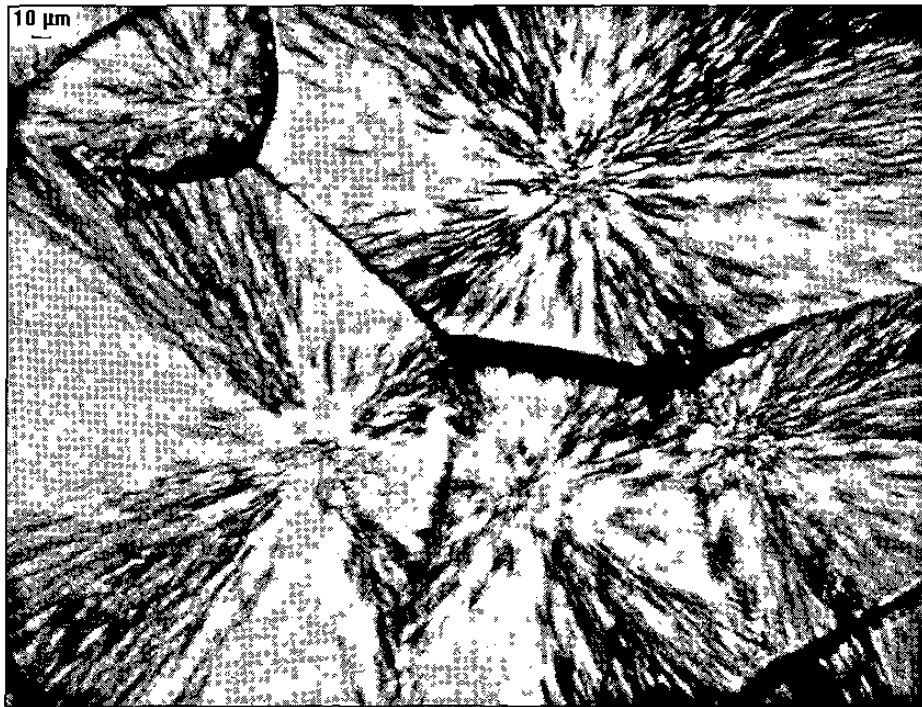


Figura 4.1-13. Imagen tomada a 505 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 150°C

En el extremo superior izquierdo de la imagen anterior, 4.1-13, hay una esferulita más pequeña que apareció después que las primeras esferulitas que aparecieron alcanzaron un tamaño tal que al chocar con la esferulita pequeña genera una frontera con forma de hipérbola.

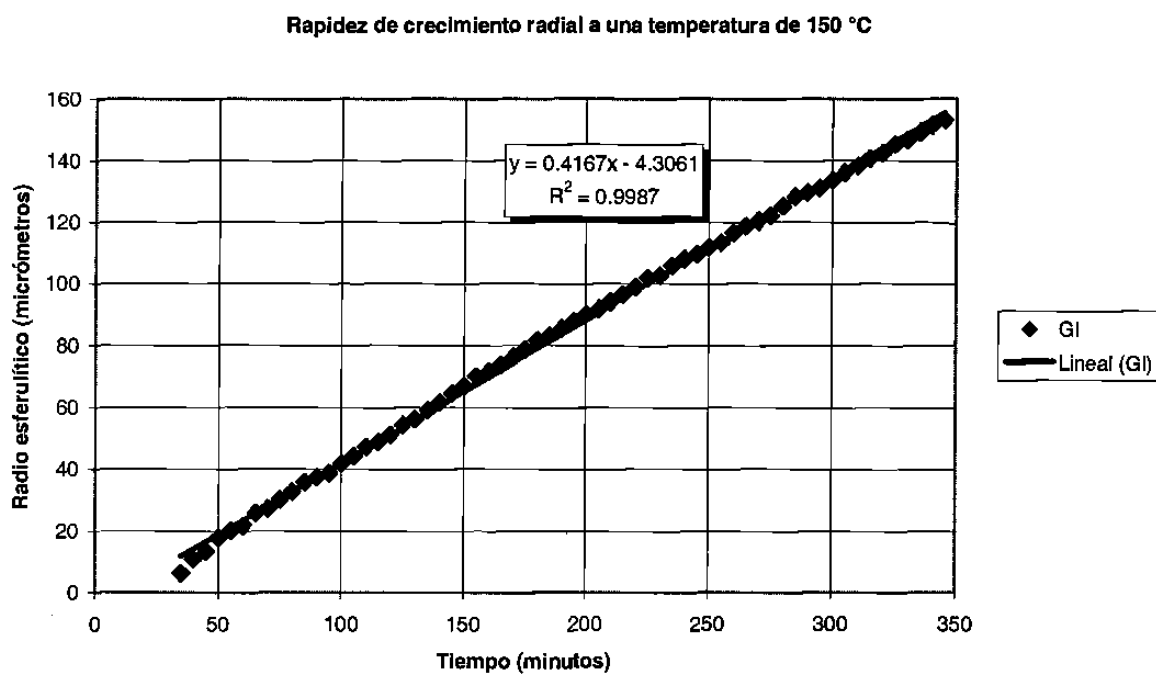


Figura 4.1-14. Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 150°C

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 153 °C**



Figura 4.1-15. Imagen tomada a 1010 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 153°C

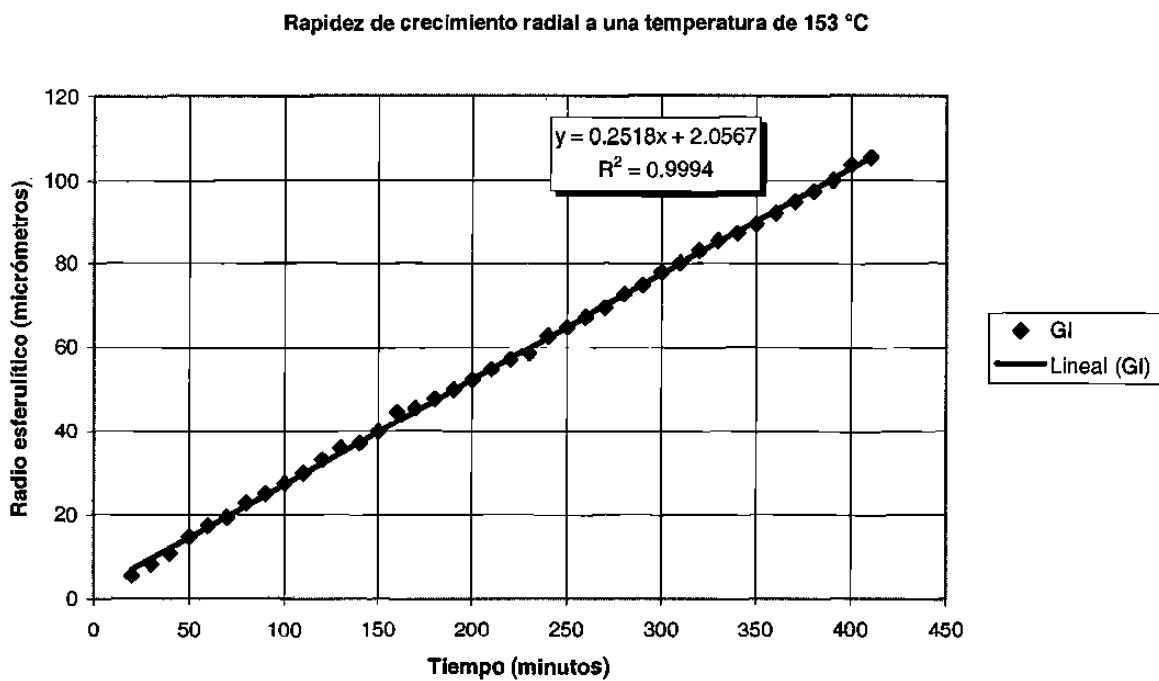


Figura 4.1-16. Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 153°C

- **Cristalización isotérmica a una temperatura de 159 °C**



Figura 4.1-17. Imagen tomada a 885 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 159°C

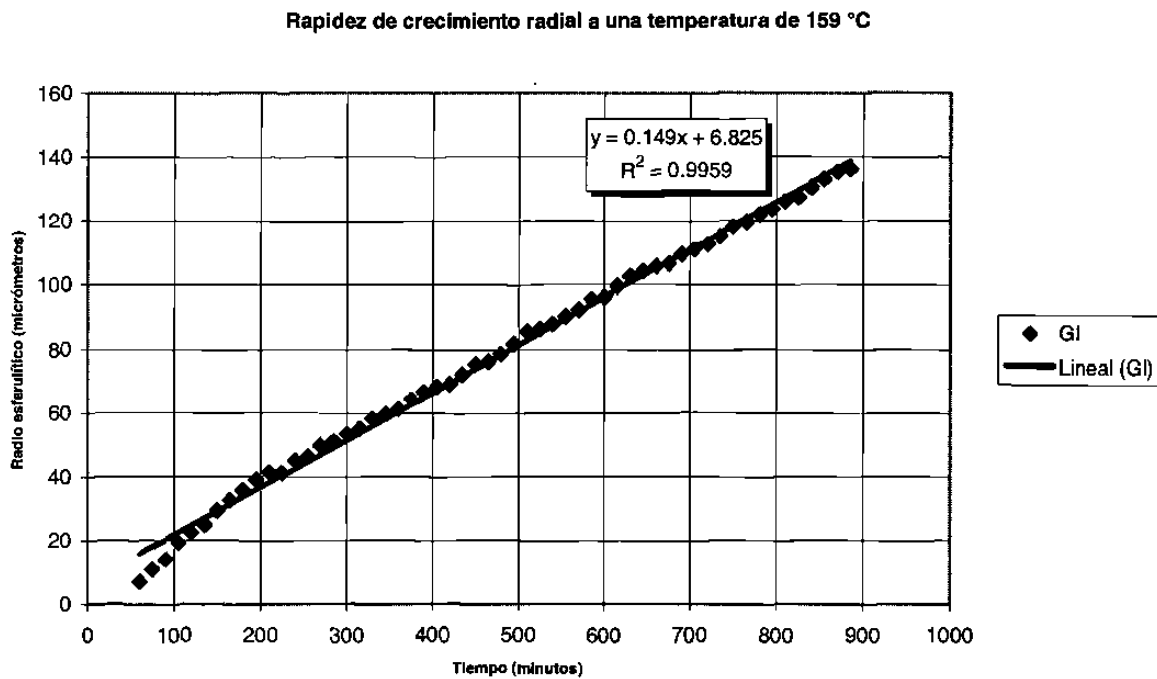


Figura 4.1-18. Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 159°C

Para toda la gama de temperaturas propuestas, se puede observar que a medida que se incrementa el subenfriamiento, el valor de la rapidez de crecimiento radial de las esferulitas incrementa exponencialmente según la ecuación (2).

Así, de los resultados obtenidos se infiere que la nucleación y cristalización del i-PP dependen de: las condiciones de la muestra; del tiempo.

Con los datos anteriores se obtuvo la gráfica de rapidez de crecimiento radial esferulítico en función de la temperatura, figura 4.1-19.

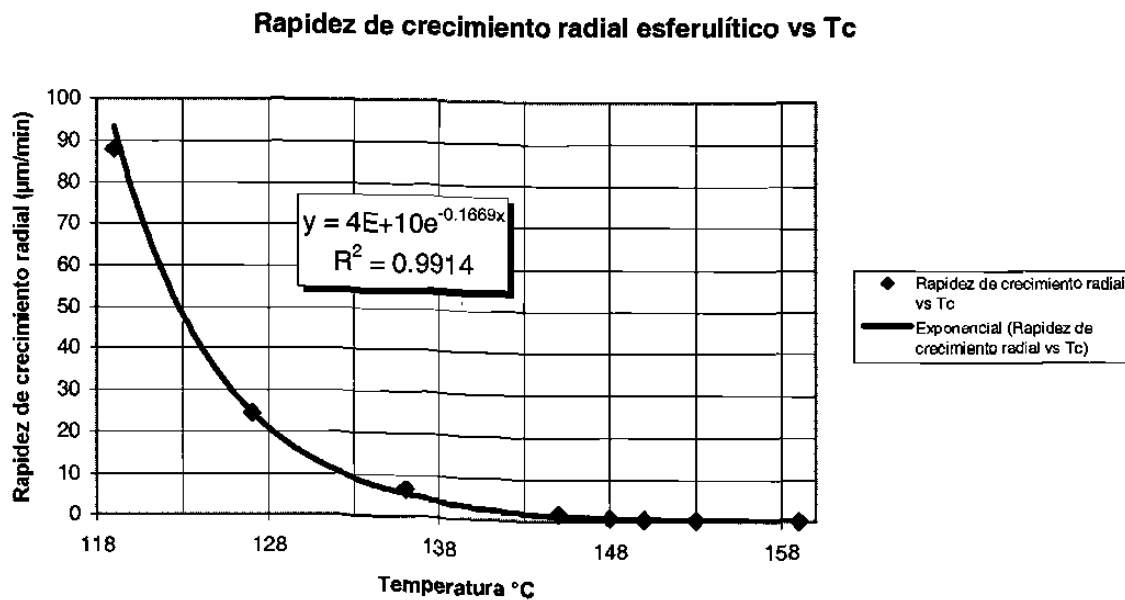
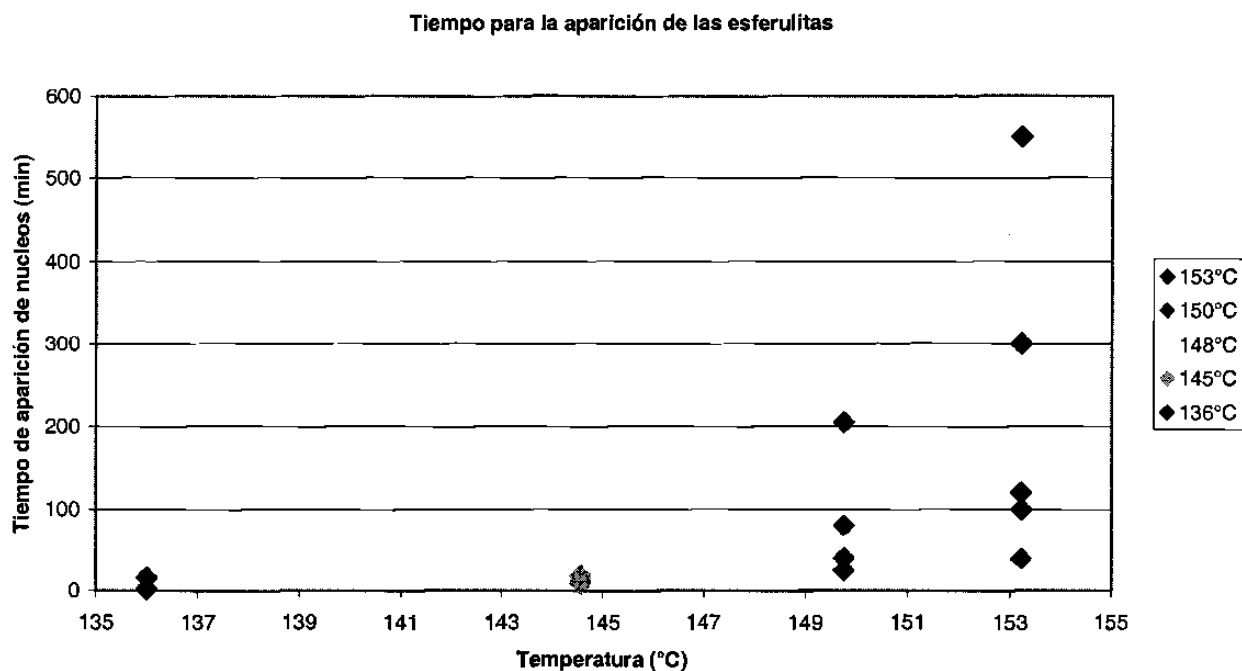


Figura 4.1-19. Rapidez de crecimiento radial esferulítico en función de la temperatura



## 4.2 Tiempo para la aparición de las esferulitas

De los videos analizados se tomó el tiempo en el cual aparecieron las esferulitas, el gráfico correspondiente se presenta en la figura 4.2-1:



4.2-1 Tiempo para la aparición de las esferulitas

De la gráfica presentada anteriormente se puede deducir que a medida que se incrementa la temperatura de cristalización el tiempo de inducción para que aparezca el primer núcleo es más tardado. A menores subenfriamientos es más lenta la rapidez de crecimiento radial y se lleva más tiempo en completarse la cristalización total de la masa, así que hay más tiempo para que aparezcan nuevas esferulitas, éstas quedarán más pequeñas que las iniciales y se tendrá una gama distinta de tamaños esferulíticos.

### 4.3 Cinética de transformación (experimental)

Cada video fue dividido arbitrariamente en partes iguales para conocer la cinética de transformación. Cada diez por ciento del tiempo total se midió el área que había sido cubierta por cada esferulita en crecimiento con la ayuda del analizador de imágenes en la opción de medición de figuras poligonizadas, figura 4.3-1.

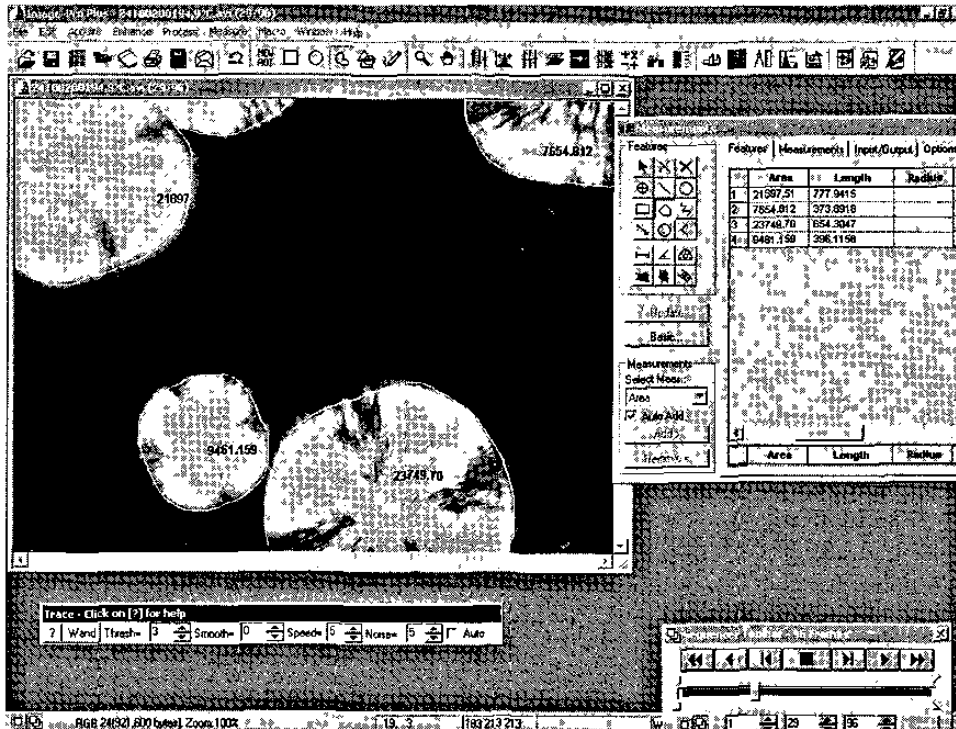


Figura 4.3-1. Pantalla del analizador de imágenes donde se está midiendo el área de las esferulitas

Se trazó manualmente por separado el contorno de cada esferulita para cada porcentaje de tiempo, se sumaron los valores de área de cada esferulita y se dividió el valor de la suma de las áreas de las esferulitas entre el valor del área total de la pantalla, de esta manera se obtuvo el total del porcentaje de área transformada. Todos los valores usados por el software para hacer los cálculos de área fueron píxeles.

Al hacer el análisis de la cinética de cristalización con la medición de las áreas de las esferulitas tomándolas como discos sólidos, se espera que el exponente de Avrami tenga valores cerrados de 2 y 3, para la nucleación heterogénea y homogénea respectivamente. Así, nuestros resultados podrán ser comparados directamente con los valores de la tabla 2.3.1-1, y relacionarlos con el tipo de nucleación y la dimensionalidad de crecimiento.

Se obtuvieron las gráficas de transformación en función del tiempo. Para obtener el exponente de Avrami se graficó el  $\text{Log}(-\text{Ln}(1-\lambda))$  contra el  $\text{Log}(1/t)$  para que las gráficas de los isotermas de cristalización tiendan a una línea recta. Después se hizo una regresión lineal para obtener directamente el valor del exponente Avrami.

- **Cinética de transformación a una temperatura de 127 °C**

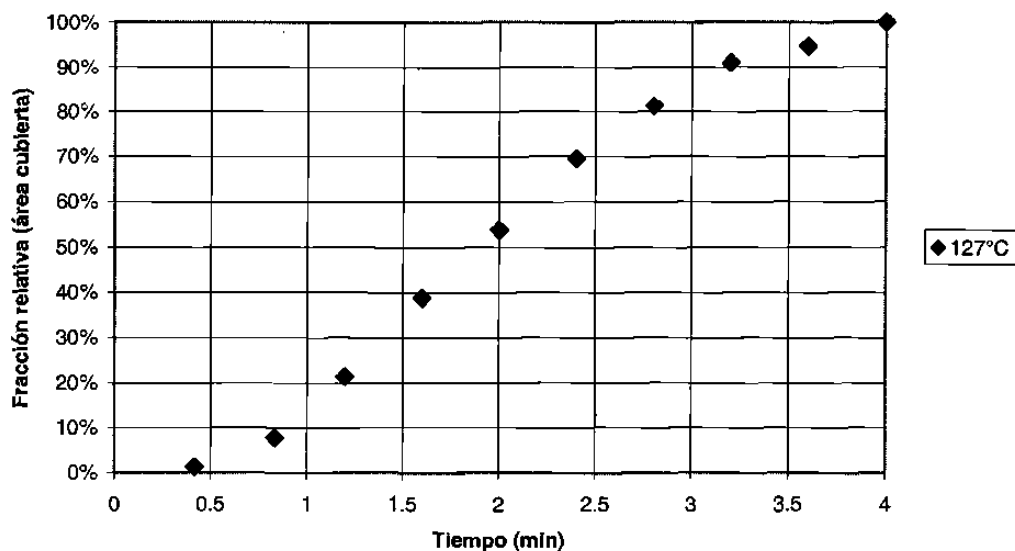


Figura 4.3-2. Cinética de transformación a una temperatura de 127°C

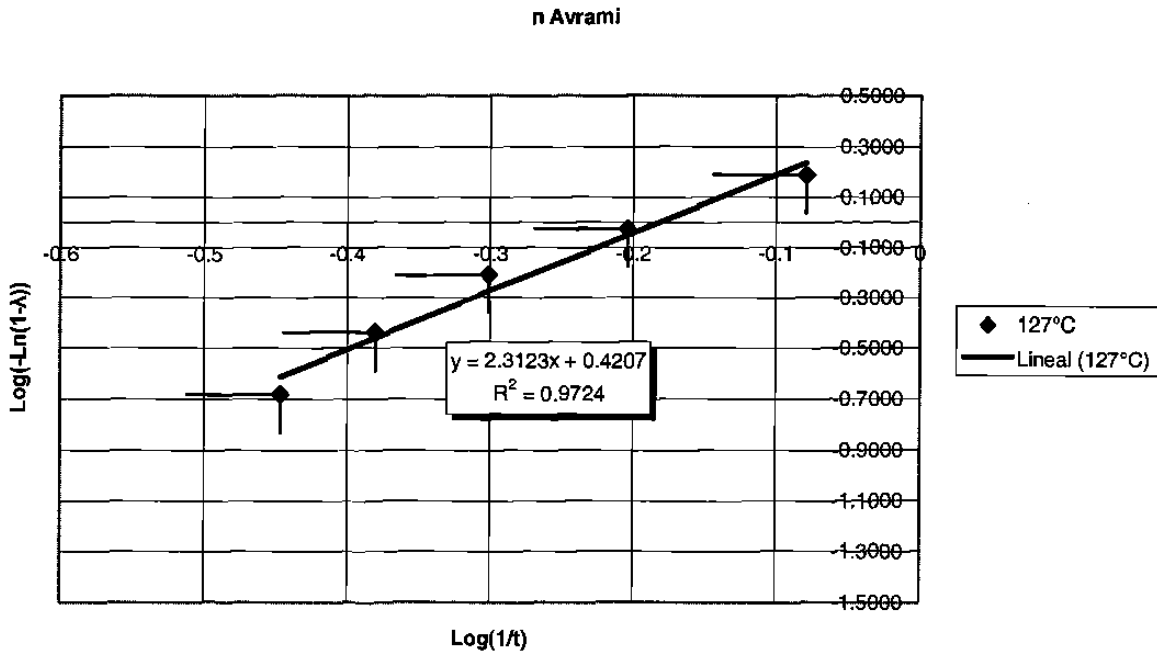


Figura 4.3-3. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de  $127^\circ\text{C}$

• **Cinética de transformación a una temperatura de  $136^\circ\text{C}$**

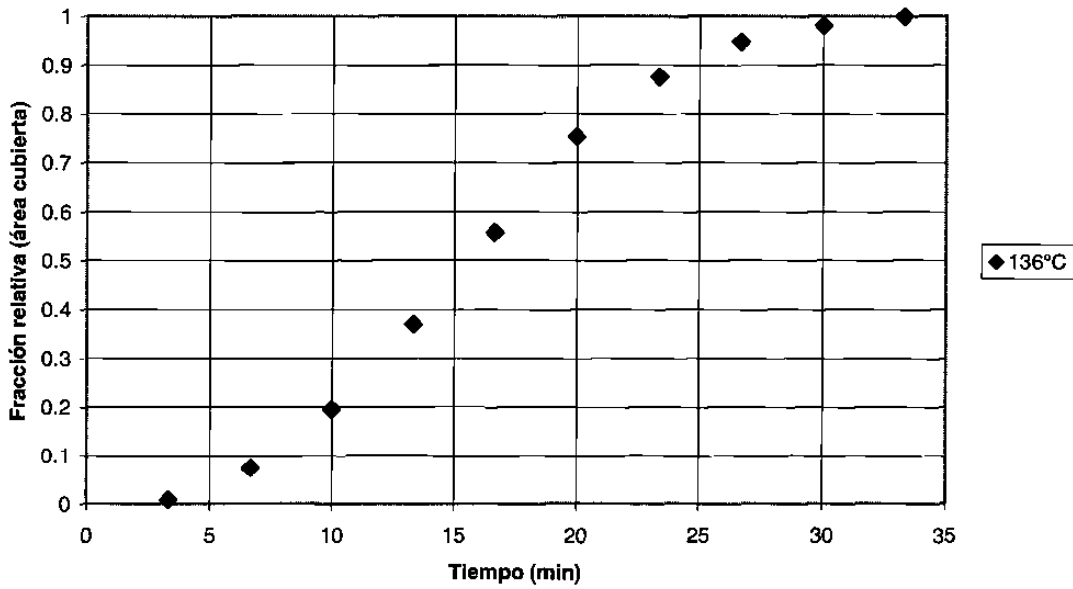


Figura 4.3-4. Cinética de transformación a una temperatura de  $136^\circ\text{C}$

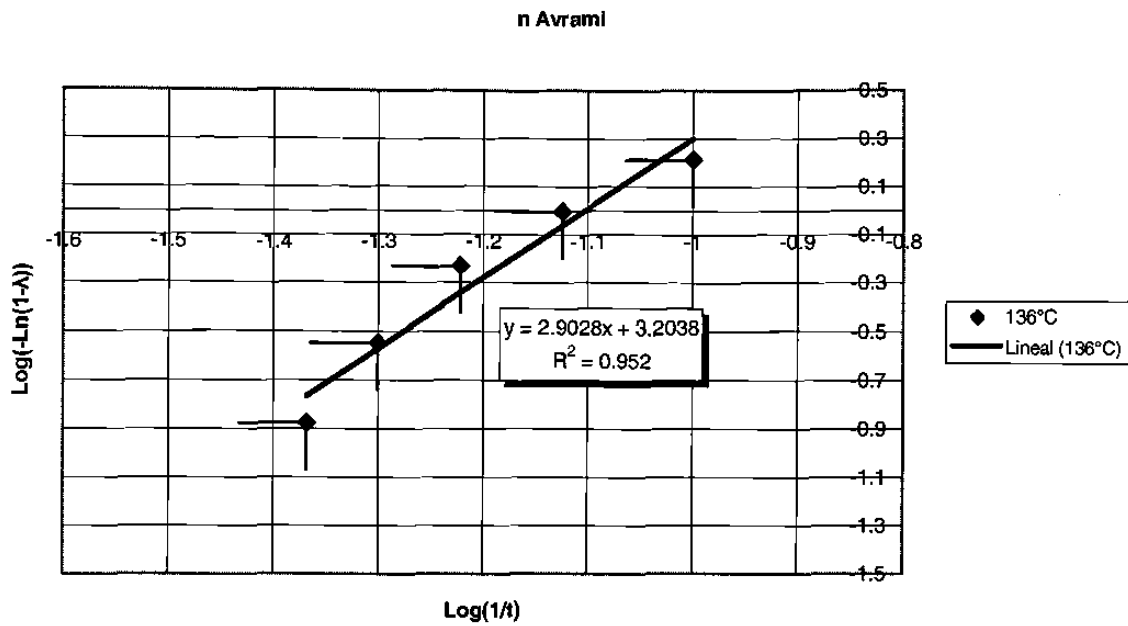


Figura 4.3-5. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de  $136^\circ\text{C}$

- **Cinética de transformación a una temperatura de  $145^\circ\text{C}$**

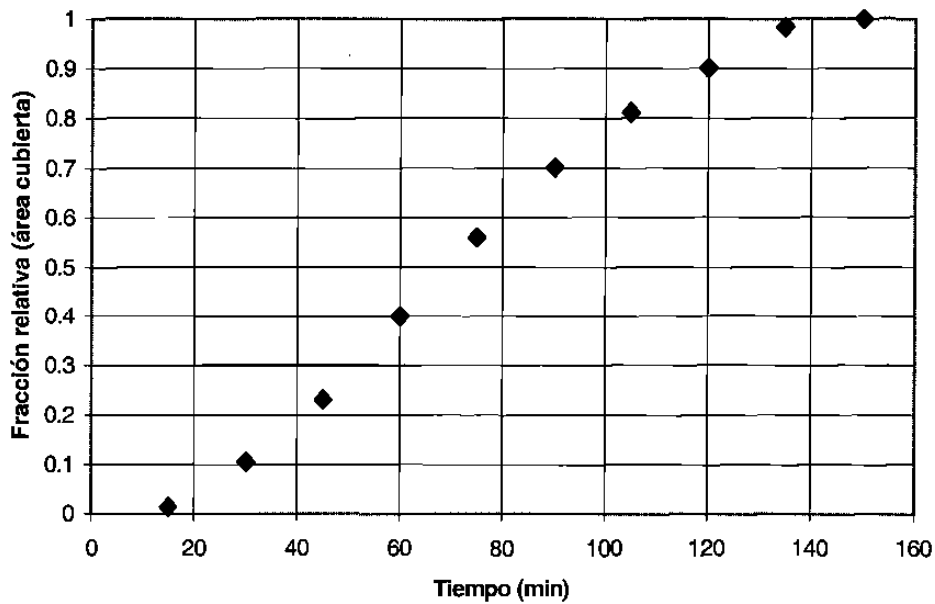


Figura 4.3-6. Cinética de transformación a una temperatura de  $145^\circ\text{C}$

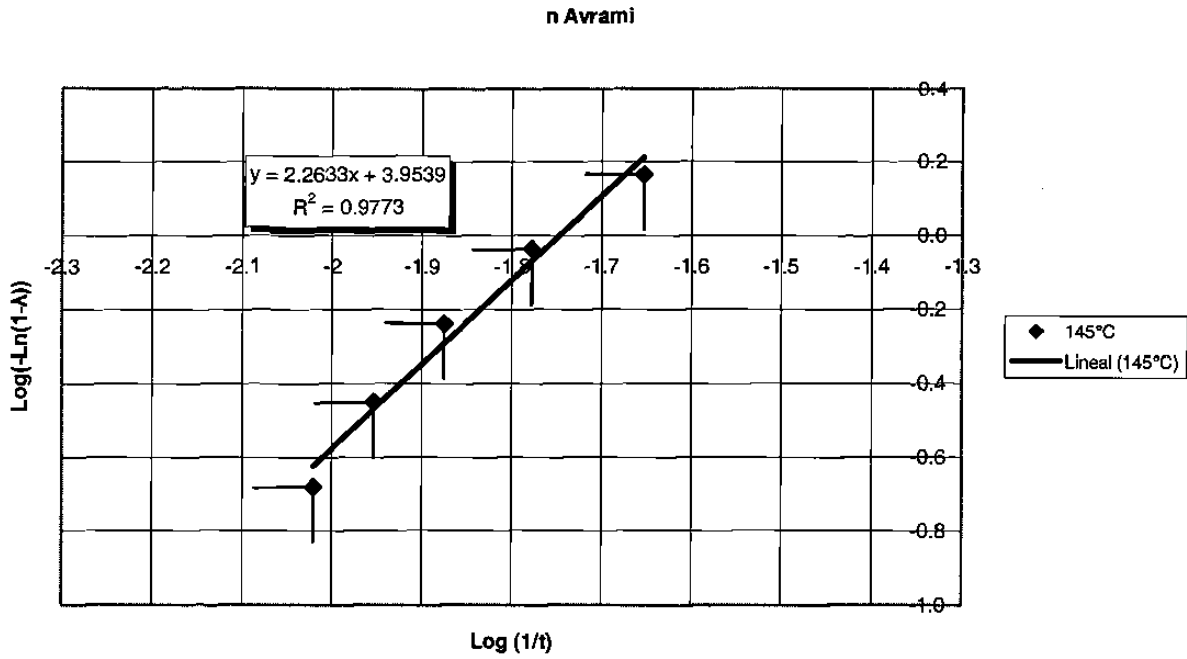


Figura 4.3-7. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 145°C

- **Cinética de transformación a una temperatura de 148 °C**

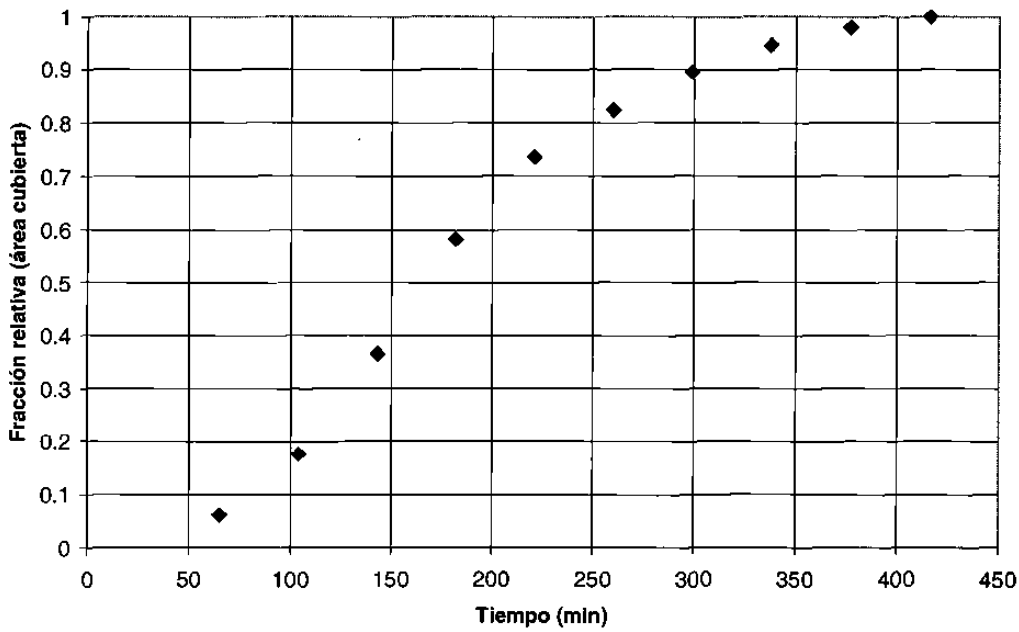


Figura 4.3-8. Cinética de transformación a una temperatura de 148°C

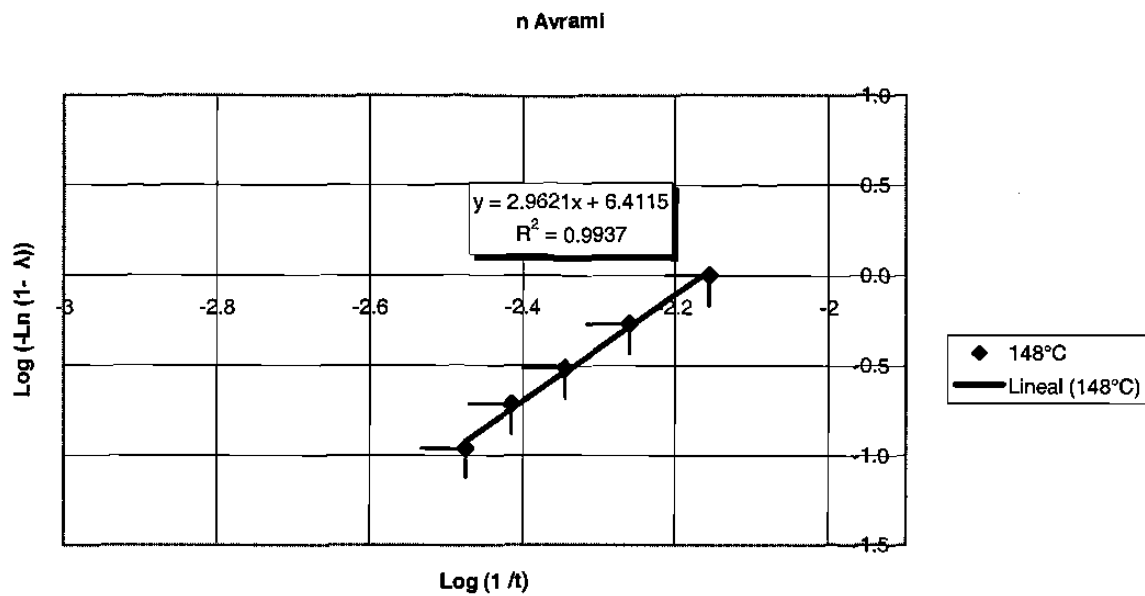


Figura 4.3-9. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 148°C

- **Cinética de trasformación a una temperatura de 150 °C**

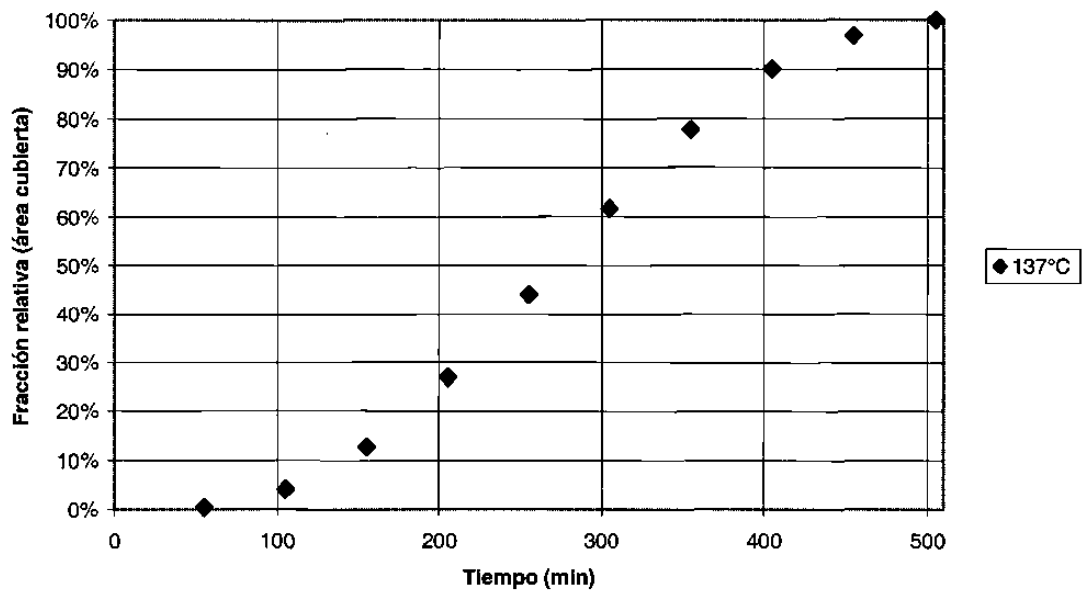


Figura 4.3-10. Cinética de transformación a una temperatura de 150°C

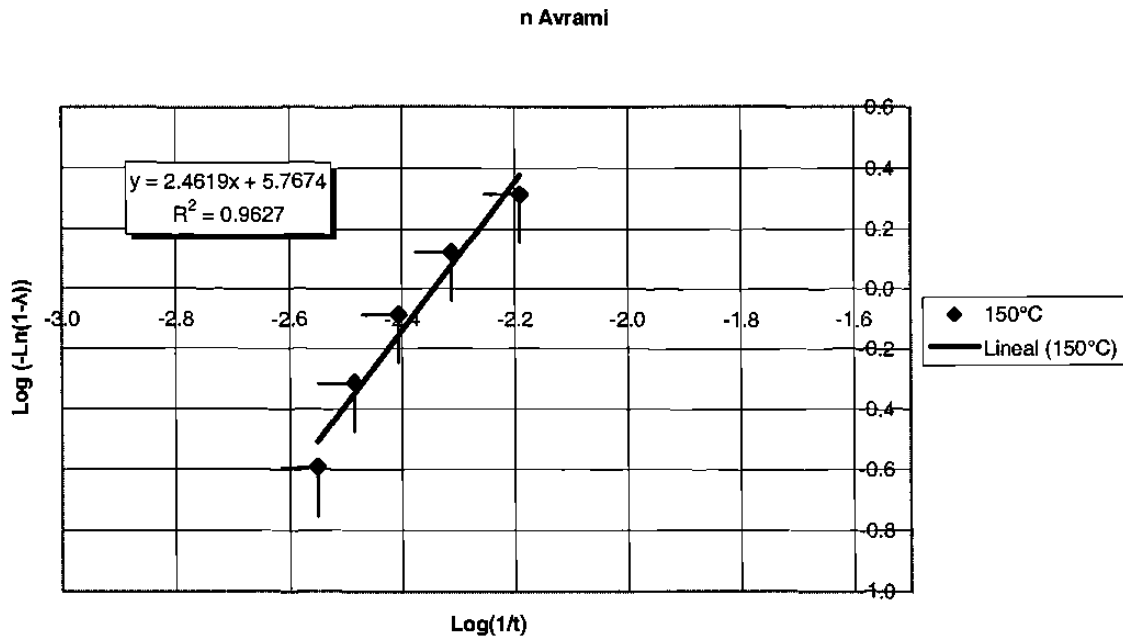


Figura 4.3-11. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$

- **Cinética de transformación a una temperatura de  $153^\circ\text{C}$**

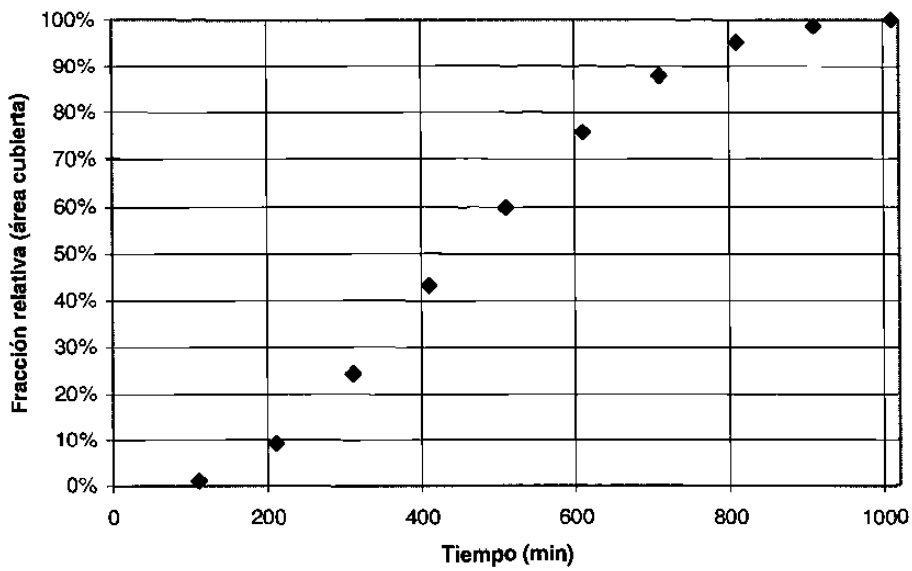


Figura 4.3-12. Cinética de transformación a una temperatura de  $153^\circ\text{C}$



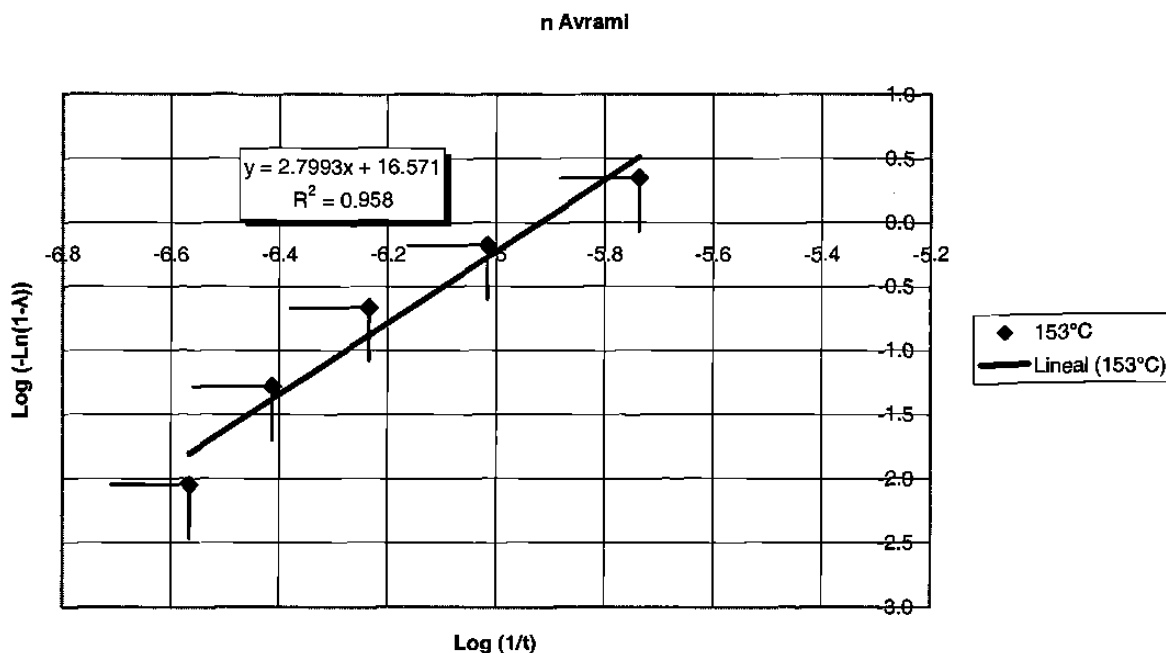


Figura 4.3-13. Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 153°C

De los resultados de las cinéticas de cristalización se grafico el  $\text{Log}(-\text{Ln}(1-\lambda))$  vs  $\text{Log}(1/t)$  para que el isoterma tienda a ser una línea recta y así obtener el exponente de Avrami mediante una regresión lineal.

La selección de puntos con los que se genera la regresión lineal hace que el exponente de Avrami pueda tomar distintos valores, dependiendo de la apreciación del analista. Para el análisis de los experimentos se utilizó siempre el mismo rango de valores, entre 30 y 70 % de la fracción relativa o área cubierta.

De los análisis se puede ver como no hay una tendencia clara de aumento o disminución en el exponente de Avrami en función de la temperatura y se observa como oscila su valor entre 2 y 3 para todas las temperaturas. Siempre se dio una nucleación

inicial después de un tiempo de inducción y a medida que transcurría el tiempo se daba la aparición de nuevas esferulitas.

La teoría de Avrami no distingue una nucleación heterogénea ( $n=2$ ) con una subsiguiente formación de núcleos nuevos, e implica para una nucleación homogénea ( $n=3$ ) un material puro.

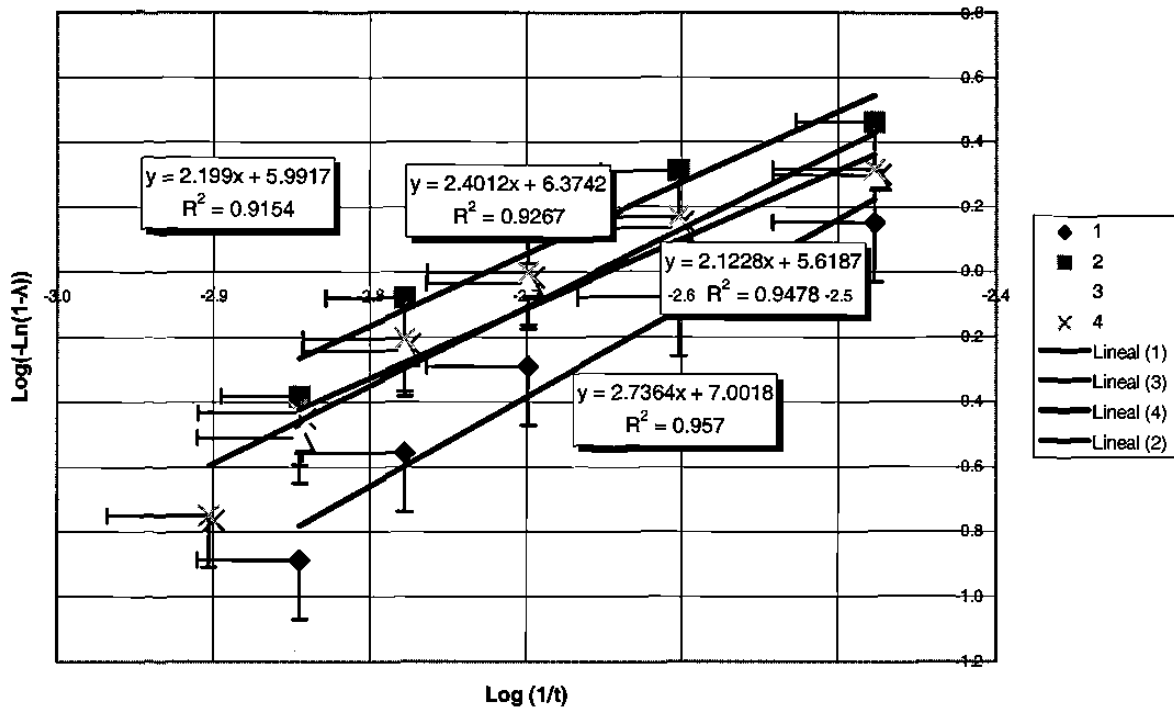
Usualmente se obtiene la cinética de cristalización utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) obteniendo el grado de cristalinidad por medio de la relación de la entalpía de fusión de la muestra entre la entalpía de fusión al equilibrio. Si se determina el exponente de Avrami por este método, ¿Donde quedan los términos que implica la ecuación?, tales como la densidad de nucleación, la rapidez de aparición de núcleos o la rapidez de crecimiento lineal de la morfología, los cuales solamente se pueden obtener por medio del conteo físico.

Se puede decir que la teoría de Avrami es una aproximación que es compleja en términos de la dimensionalidad y del carácter homogéneo o heterogéneo del fenómeno.

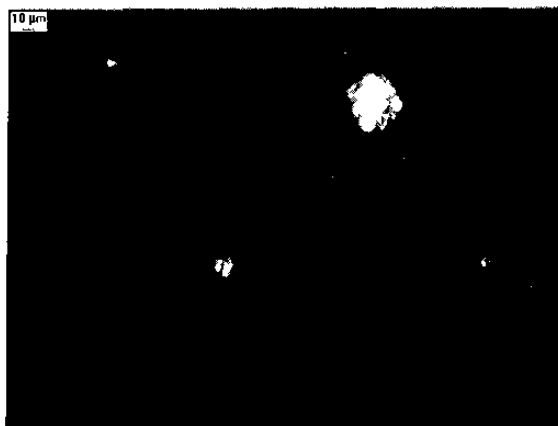
#### 4.4 Comparación del exponente de Avrami para 4 experimentos a la misma temperatura

Puesto que se realizaron varios experimentos para cada temperatura propuesta, se presenta un gráfico con los exponentes de Avrami para 4 experimentos llevados a cabo a la temperatura de 153°C, figura 4.4-1.

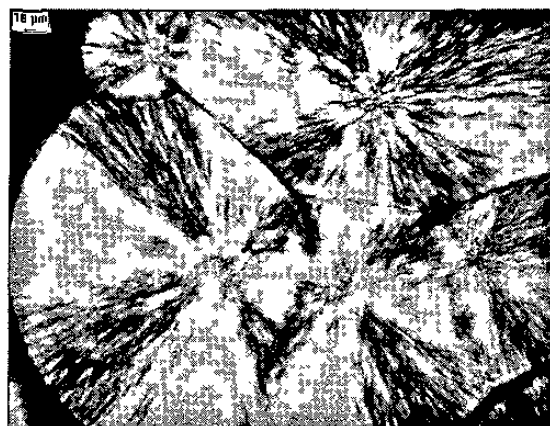
## n Avrami -153°C- 4 experimentos

4.4-1 Exponentes de Avrami para 4 experimentos llevados a cabo una temperatura de  $153^\circ\text{C}$ 

A continuación se presentan imágenes de los 4 experimentos realizados. Para cada uno de los experimentos se presenta la imagen que pertenece al 10 por ciento de la cristalización y otra que pertenece al 80 por ciento.



a)

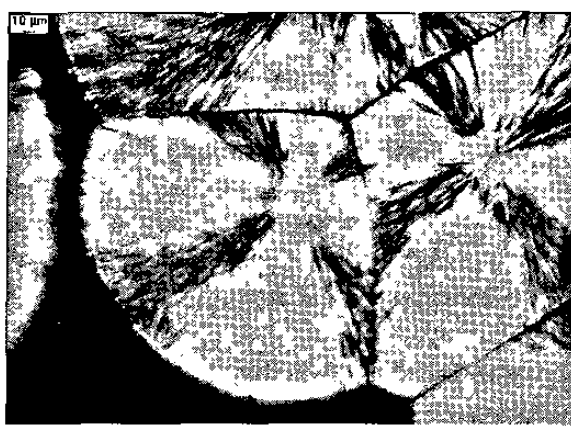


b)

4.4-2. Experimento 1. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.

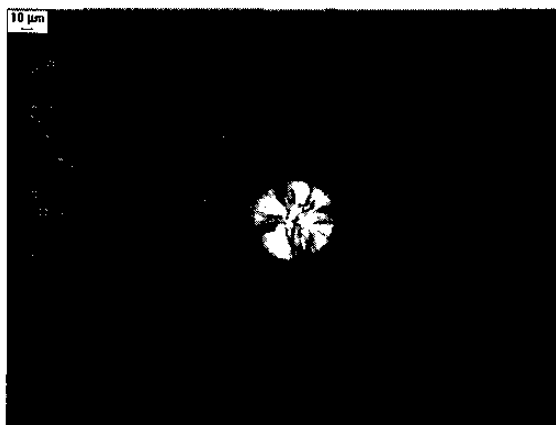


a)

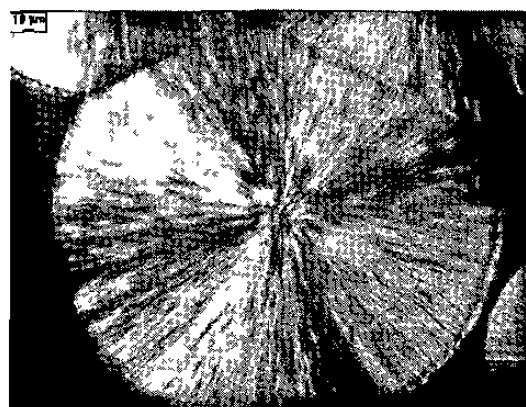


b)

4.4-3. Experimento 2. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.

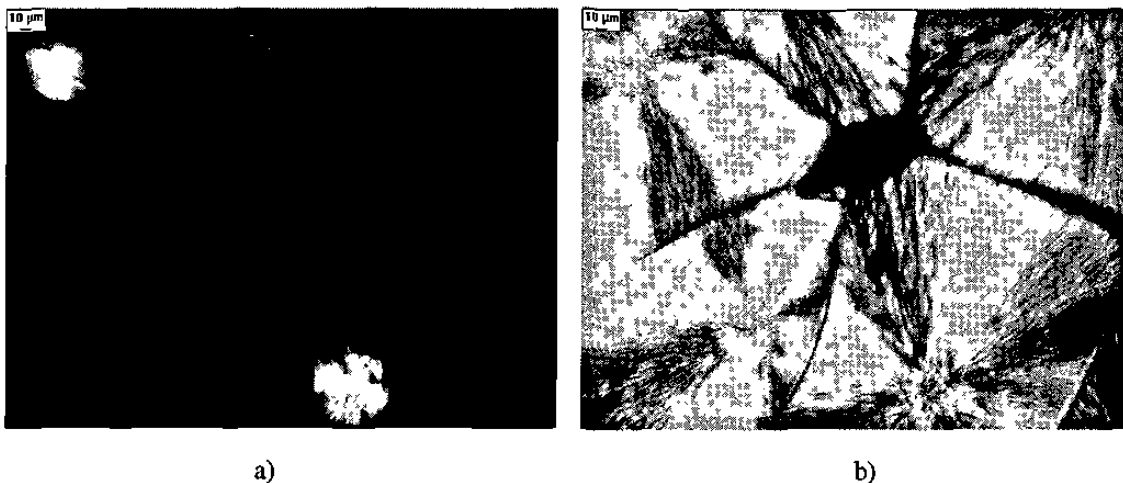


a)



b)

4.4-4. Experimento 3. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.



4.4-5. Experimento 4. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.

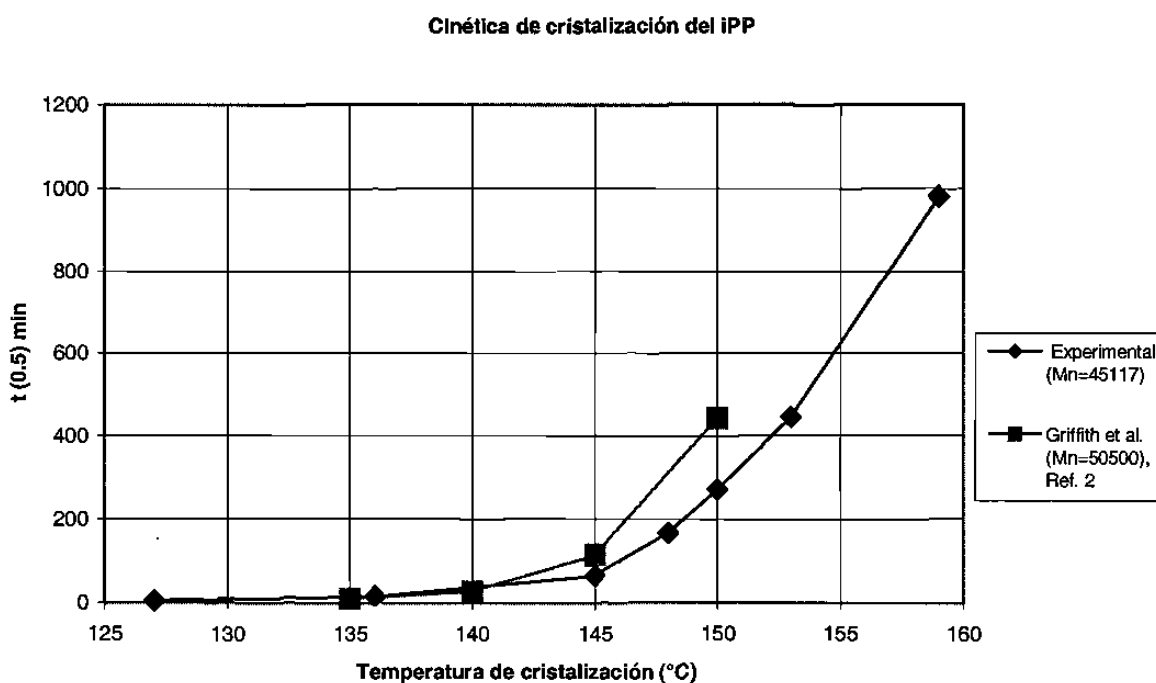
La variedad de valores obtenidos en el análisis del exponente de Avrami para los 4 experimentos de la temperatura de 153°C, se debe a que la aparición de los sitios de nucleación para cada experimento son al azar, y éstos determinan las variaciones en las curvas de la transformación total, ya que los núcleos en crecimiento que se encuentren muy cercanos chocarán muy pronto deteniendo el crecimiento de las esferulitas.

#### 4.5 Cristalización de tiempo medio ( $t_{0.5}$ )

La cristalización de tiempo medio incluye el efecto combinado del tiempo de inducción para la nucleación y el tiempo requerido para un progreso significativo en el crecimiento de los cristales. Algunas veces es la medición más precisa para describir la cinética de cristalización. También es el cuantificador práctico de mayor importancia del progreso de la cristalización, puesto que describe el tiempo requerido para el 50% de la conversión.

El análisis de tiempo medio se hizo para comprobar si era factible hacer el análisis de la cinética de cristalización por medio de las áreas de los discos en crecimiento, los cuales estaban completando la fracción relativa de cristalización.

En la figura 4.5-1 se muestran los resultados de la cinética de cristalización del i-PP comparados con datos reportados en la literatura.



4.5-1. Rapidez de cristalización del i-PP, comparación de resultados experimentales con datos reportados en literatura.

#### 4.6 Misceláneos de la experimentación

De la experimentación se observaron varias situaciones que podrían afectar las cinéticas de cristalización.

La siguiente imagen sin luz polarizada, figura 4.6-1, corresponde a una cristalización a 150 °C en donde no se esperó a que las esferulitas alcanzaran su tamaño

máximo por que se detuvo el experimento. Durante el enfriamiento se aceleró la rapidez de aparición de núcleos y la cantidad de los mismos, resultando en una morfología contrastante en tamaños esferulíticos.

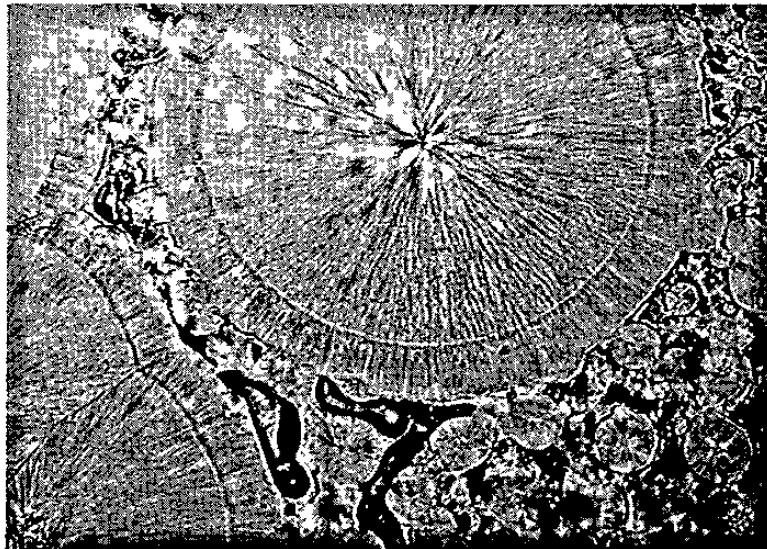


Figura 4.6 -1. Imagen del i-PP sin luz polarizada, cristalizado isotérmicamente a 150°C y después dinámicamente .

Así, se observa que la cristalización si es dependiente del tiempo, pues se tendrán esferulitas muy pequeñas que crecerán dinámicamente en el enfriamiento y otras muy grandes que crecerán durante el tiempo que se mantuvo isotérmicamente la cristalización.

La siguiente imagen, figura 4.6-2, se obtuvo a partir de una cristalización anisotérmica, se mantuvo la temperatura de cristalización a 145 °C un cierto tiempo y después se enfrió 5°C, resultando en una morfología donde se pueden apreciar formas de discos concéntricos. Se presume que cambia el espesor de las lamelas que se añaden al frente de crecimiento.

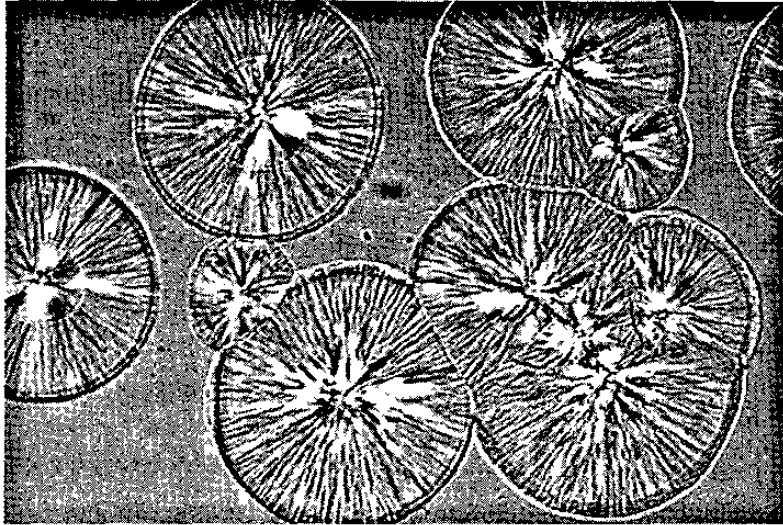


Figura 4.6-2. Discos concéntricos generados por variaciones energéticas a temperaturas de 145°C y 140°C.

En la siguiente imagen, figura 4.6-3, se muestran rechupes en el material debido a cambios de volumen o densidad entre material amorfo y material cristalino<sup>27</sup>.

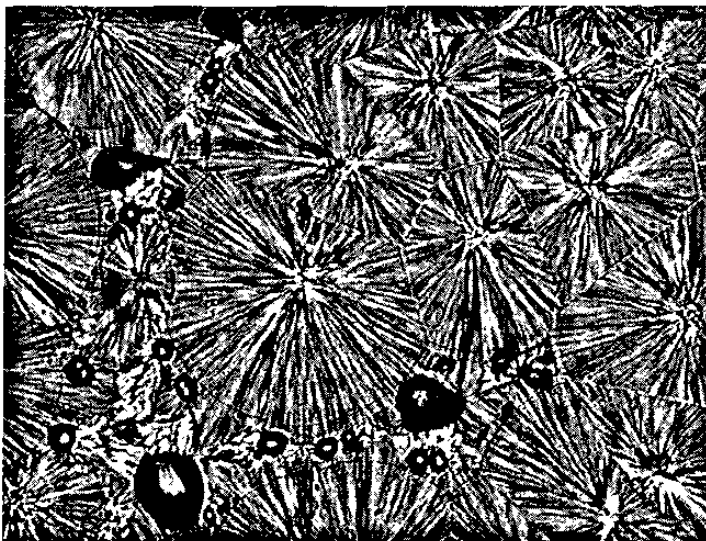


Figura 4.6-3. Rechupes o huecos generados por cambios de volumen o densidad entre material amorfo y material cristalino a una temperatura de 136°C.

La morfología del i-PP una vez enfriado a temperatura ambiente depende del tiempo y temperatura de cristalización isotérmica.



Se registró el fenómeno de cristalización del i-PP en tiempo real, en esto se encuentra:

No se hicieron subenfriamientos bruscos para fijar microestructura.

Se tienen videos e imágenes digitales de la cristalización para las temperaturas propuestas.

Se pudo medir el crecimiento del tamaño de las esferulitas en una sola muestra desde el inicio hasta el final de la cristalización.

Se tiene la relación de tamaño esferulítico con respecto al tiempo.

Se tienen imágenes para todos los tiempo.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

En muestras de espesores aproximados a 65mm se lograron esferulitas en forma de discos de diámetros que alcanzan 400 micrómetros, por lo cual puede aproximarse a un crecimiento bidimensional.

Se encontró que, cuando el i-PP ha sido llevado al estado fundido y después enfriado a temperaturas menores de la temperatura de fusión al equilibrio sucede lo siguiente:

La aparición del primer núcleo observable con microscopía óptica es más tardada a menores subenfriamientos.

El carácter homogéneo de la nucleación es menor a menor subenfriamiento.

Los resultados de este trabajo nos permiten concluir que la teoría de Avrami no prevé la posibilidad de nucleación combinada homogénea y heterogénea, resultando en valores del exponente de Avrami en números fraccionarios que se encuentran entre 2 y 3. El tiempo en el cual se alcanza el total de la cristalización depende de la distribución de núcleos en la muestra, y como ésta es al azar, las distancias más cortas o más largas entre núcleos existentes determinaran variaciones en la curva de la transformación total y por lo tanto en el valor del exponente de Avrami.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marker L., Hay P.M., Tilley G.P., Early R.M., Qweeting O.J. (1959) *J Polym Sci* 38:33
2. Griffith J.H., Ranby B.G. (1959) *J Polym Sci* 38, 107
3. Falkai V.B., Stuart H.A. (1959) *Kolloid Z* 162, 138
4. Hoshino S., Meinnecke E., Powers J., Stein R.S. (1965) *J Polym Sci Part A* 3, 3041
5. Martuscelli E., Pracella M., Crispino L. (1983) *Polymer* 24, 693
6. Martuscelli E., Pracella M., Volpe G.D., Greco P. (1984) *Makromol Chem* 185, 1041
7. Avella M., Martuscelli E., Pracella M. (1983) *J Therm Anal* 28, 237
8. Carfagna C., de Rosa C., Guerra G., Petraccone V., "Recrystalization kinetics of isotactic polypropylene ( $\alpha$ - form)", Instituto Chimico, Università de Napoli, Italy, (1984) Via Mezzocannone 4, 80134.
9. Gerhard E., "Kinetics of Cristallization under conditions of heat transfer", Institute of Chemistry, Linz University Altenbergstr. 69, A-4040 Linz, Austria, (1996) The twelfth Annual Meeting, the Polymer Prcessing Society, Sorrento, Italy, May 27-31.
10. Zhu X., Yan D., "Influence of the order of polymer melt on the crystallization behavior: II. Cristallization Kinetics of isotactic polypropylene", Springer-Verlag (2001) *Colloid Poly Sci* 279, 546-553.

11. González G. V. A., Guerrero S. C.A., Aguilar G. J.A., “Nucleación y crecimiento unidimensional, Parte I: El modelo y su validación”, (2002), Ingenierías, UANL, V.5 (15), 38-43.
12. González G. V. A., Guerrero S. C.A., Aguilar G. J.A., “Nucleación y crecimiento unidimensional, Parte II: Análisis de la ecuación de Avrami”, (2002), Ingenierías, UANL, V.5 (17), 46-50
13. Komolgorov A.N., (1937), Izv. Akad. Nauk. USSR-Ser-Matemat. 1(3), 355-359.
14. Johnson W.A. and Mehl R.F. (1939) Trans. Metall. Soc. A.I.M.E. 135, 416-458.
15. Avrami M., (1939), J. Chem. Phys. 7, 1103-1002.
16. Magnnonon P., “The principles of materials selection for engineering design”. (1999), Ed. Prentice-Hall. New Jersey, 681.
17. Fatou J.G., “Crystallization Kinetics. Encyclopedia of Polymer Science and Engeneerning”. Supplement., (1989), Madrid.
18. Ciencia y tecnología de materiales plásticos.”Selección de artículos publicados en la Revista de Plásticos Modernos”. (1990), Ed. FOCITEC. Madrid, España.
19. Bicerano J., “Cristallization of Polypropylene an Poly(Ethylene Terephthalate)”, J.M.S. – (1998) Rev. Macromol. Chem. Phys., C38(3), 391 – 479.
20. Shackelford James F., “Ciencia de Materiales para Ingenieros“, (1992) Pearson Education, Tercera Edición, 106, 265.
21. Magill J.H. , “Rate of Crystallization of Polymers”, School of Engineering, University of Pittsburg, Pittsburg, Pensilvania, U.S.A.
22. Askeland D. R., “La Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, (1987) Grupo Editorial Iberoamericana, 52-53, 151-153, 340-341.
23. Keller. Phil. A., Mag. 2 (1957)1171.

24. Geil P.H., Polymer single Crystals (Wiley, New York, 1963).
25. Flory P.J., J. Am. Chem.Soc. 84 (1962) 2857.
26. Glotin M. and Maldekern L., Coll. Pol. Sci. 260 (1982) 182.
27. Mills N.J., "Plastics: Microestructure & Engineering applications", Second Edition, WILEY, 51-65.
28. Engineering Plastics Vol. 2, Engineering Materials Handbook, ASM International, Ed. Assistance, E.U.A., 1998.
29. Craig Carter W., Nucleation and Growth, Lecture Notes for 19 August 1999, Department of Materials Sciences and Technology, MIT.
30. Alanís A. M.E., "Análisis de la rugosidad superficial de películas de i-PP con la velocidad de enfriamiento", Tesis de Maestría, UANL, México, 2002.

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁG.
2.2.1-1	Modelos que interpretan el modelo de las cadenas a) “Micela con franjas”, b) “Cadena Doblada”.	8
2.2.1-2	Modelo de reentrada molecular	9
2.2.1-3	Modelo tipo panel de control	9
2.2.1-4	Modelo interzonal	10
2.2.1-5	Etapas en la formación de una esferulita desde un apilamiento de lamelas.	10
2.2.2-1	Conformación de i-PP en la celda unidad monoclnica- $\alpha$ . a) Proyección una cadena simple en un plano que contiene al eje c. b) Proyección de una celda unidad en un plano normal al eje c.	13
2.3-1	Rapidez de crecimiento para diferentes pesos moleculares contra la temperatura de cristalización para PE	14
2.5.1-1	Micrografía de una muestra de i-PP bajo lentes polarizados con crecimiento esferulítico bidimensional.	21
3.1-1	Esquema de preparación de las muestras.	25
3.2-1	Microscopio Óptico y sistema de análisis de imágenes utilizados.	26

3.2-2	Platina desarmada mostrando el bloque de plata.	27
4.1-1	Pantalla de analizador de imágenes donde se muestra midiendo los radios esferulíticos.	29
4.1-2	Secuencia de nucleación y crecimiento esferulítico de i-PP a una temperatura de 150°C.	30
4.1-3	Imagen tomada a 0.25 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 119°C.	31
4.1-4	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 119°C.	32
4.1-5	Imagen tomada a 4 minutos de la Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 127°C.	32
4.1-6	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 127°C.	33
4.1-7	Imagen tomada a 33.3 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 136°C.	34
4.1-8	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 136°C.	34
4.1-9	Imagen tomada a 150 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 145°C.	35
4.1-10	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 145°C.	35
4.1-11	Imagen tomada a 420 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 148°C.	36

4.1-12	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 148°C.	37
4.1-13	Imagen tomada a 505 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 150°C.	37
4.1-14	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 150°C.	38
4.1-15	Imagen tomada a 1010 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 153°C.	39
4.1-16	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 153°C.	39
4.1-17	Imagen tomada a 885 minutos de Cristalización isotérmica, 10X de magnificación, a una temperatura de 159°C.	40
4.1-18	Rapidez de crecimiento radial esferulítico a una temperatura de 159°C.	40
4.1-19	Rapidez de crecimiento radial esferulítico en función de la temperatura.	41
4.2-1	Tiempo para la aparición de las esferulitas	42
4.3-1	Pantalla del analizador de imágenes donde se está midiendo el área de las esferulitas	43
4.3-2	Cinética de transformación a una temperatura de 127°C.	44
4.3-3	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 127°C.	45
4.3-4	Cinética de transformación a una temperatura de 136°C.	45
4.3-5	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 136°C.	46



4.3-6	Cinética de transformación a una temperatura de 145°C.	46
4.3-7	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 145°C.	47
4.3-8	Cinética de transformación a una temperatura de 148°C.	47
4.3-9	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 148°C.	48
4.3-10	Cinética de transformación a una temperatura de 150°C.	48
4.3-11	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 150°C.	49
4.3-12	Cinética de transformación a una temperatura de 153°C.	49
4.3-13	Exponente de Avrami determinado a una temperatura de 153°C.	50
4.4-1	Exponentes de Avrami para 4 experimentos llevados a cabo una temperatura de 153°C.	52
4.4-2	Experimento 1. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.	53
4.4-3	Experimento 2. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.	53
4.4-4	Experimento 3. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.	53
4.4-5	Experimento 4. a) imagen para 10 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C. b) imagen para 80 por ciento del tiempo total de cristalización para 153°C.	54

- 4.5-1 Rapidez de cristalización del i-PP, comparación de resultados 55  
experimentales con datos reportados en literatura.
- 4.6-1 Imagen del i-PP sin luz polarizada, cristalizado isotérmicamente 56  
a 150°C y después dinámicamente .
- 4.6-2 Discos concéntricos generados por variaciones energéticas a 57  
temperaturas de 145°C y 140°C.
- 4.6-3 Rechupes o huecos generados por cambios de volumen o 57  
densidad entre material amorfo y material cristalino a una  
temperatura de 136°C.

# LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁG.
2.2.2-1	Datos cristalográficos del i-PP.	12
2.3.1-1	Valores teóricos de las constantes de la función de Avrami <sup>11</sup> , A es el área transversal de la barra, E el espesor del disco, $\rho_n$ es la densidad de nucleación, $G_n$ la rapidez de nucleación y $G_l$ la rapidez de crecimiento lineal de la morfología.	17
3.2.1-1	Condiciones para la captura de imágenes durante la experimentación.	28

---

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**I.M.E. Fernando Aranda Sánchez**

**Candidato al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con  
Especialidad en Materiales.**

**Tesis: Cristalización de Polipropileno Isotáctico.**

Fernando Aranda Sánchez nació el 6 de Febrero de 1978 en Nueva Rosita, Coahuila, hijo del Dr. Ramiro G. Aranda Castellón y de la Lic. Amada Sánchez Valdivia.

En 1992 concluye sus estudios en la Escuela Secundaria “Prof. Fortunato Gutiérrez Cruz”, con capacitación específica en Electricidad. Dentro de la misma forma parte de diversos grupos culturales como Coro de la escuela, Rondalla y grupos de Danza, así como de la sociedad de alumnos.

En 1994 termina sus estudios de Técnico Programador Analista en el Instituto de Informática de Coahuila.

En 1995 concluye sus estudios en la Preparatoria Francisco I. Madero, con capacitación específica de Técnico en Dibujo Industrial, dentro de la misma forma parte de la rondalla y equipos de deportes, así como de la sociedad de alumnos.

En 1995 decide estudiar la Licenciatura fuera del estado de Coahuila, en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

---

En 1998 termina sus estudios de Técnico en Máquinas – Herramientas en el CE.CA.T.I. #10 ubicado en la Ciudad de Monterrey.

En 1998 termina sus estudios del Idioma Inglés en el CEDAAI dentro de la F.I.M.E.

En el año 2000 se graduó de Ingeniero Mecánico Electricista en la F.I.M.E.

En el año 2000 se casa con la Ing. Mónica Cecilia Pérez Arredondo.

De 1998 al 2001 trabajó en distintas empresas como Zincacero, FAMOSA y Corporación Sierra Madre, donde se desempeñó como Asesor de Ingeniería y Jefe de Mantenimiento Mecánico y Eléctrico.

En el año 2001 ingresó al programa de graduados de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica para realizar sus estudios de Maestría en ciencia de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

En el año 2002 estudió el Idioma Francés en el centro de Idiomas de Anáhuac.

---

