

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas de los materiales poliméricos semicristalinos están en función de la naturaleza propia del material y de la morfología resultante de las condiciones en las que se lleve a cabo dicha cristalización¹. La morfología que se genera más comúnmente al cristalizar un polímero desde el estado fundido es la esferulita, ésta es un conjunto de laminillas cristalinas ordenadas en forma radial, y con simetría esférica. Una de las condiciones de cristalización más importante y que incide directamente en el tamaño de los cristales, es la velocidad de enfriamiento del material.

Propiedades como la resistencia al ataque químico, la degradación, la fricción, y la permeabilidad entre otras, se encuentran estrechamente relacionadas con las características superficiales del material tales como la rugosidad, por esto los estudios de la morfología superficial o topografía son de gran importancia.

La topografía de los materiales formados en procesos de solidificación, así como de fractura, puede ser analizada por la geometría de fractales². Esta rama desarrollada en la década de los años 70 por Benoit B. Mandelbrot, permite el estudio y la descripción de morfologías irregulares. Dado que la caracterización es estadística se debe considerar errores relacionados con el método, así como la técnica utilizada en la obtención de la topografía.

Una herramienta de análisis topográfico de alta resolución es la microscopía de fuerza atómica cuya aplicación hasta ahora ha sido poco explorada en el área de polímeros.

Considerando lo anterior, se plantea como objetivo de este proyecto relacionar la rugosidad superficial de películas de *i*-PP con la velocidad de enfriamiento, teniendo como metas específicas las siguientes:

- Confirmar que las superficies de cristalización, presentan un carácter autoafin.
- Determinar el exponente de rugosidad ζ en superficies formadas por la cristalización del material a diferentes velocidades de enfriamiento.

La hipótesis de este proyecto es la siguiente: las condiciones de cristalización del *i*-PP afectan la topografía de su superficie, resultando ésta en geometrías autoafines cuya rugosidad puede relacionarse con las condiciones dinámicas de cristalización.

El interés por estudiar el polipropileno isotáctico se debe a que este material se encuentra entre los polímeros de mayor demanda³, además de poseer una alta velocidad de cristalización y tamaños esferulíticos que pueden ser estudiadas por microscopía de fuerza atómica.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1.- CRISTALIZACIÓN

2.1.1.- Introducción.

La solidificación de un material es el proceso en el que pasa de estado líquido a estado sólido. Para el caso de los polímeros, en el estado sólido las cadenas pueden llegar a formar estructuras con un cierto ordenamiento atómico.

La estructura química, la distribución de pesos moleculares, el arreglo geométrico de los átomos que componen los grupos químicos de las cadenas poliméricas, así como las condiciones de solidificación, influirán en el ordenamiento o acomodo de las cadenas en el estado sólido, afectando las propiedades resultantes del producto final⁴.

2.1.2.- Estructura química.

La regularidad y repetitividad en el ordenamiento tridimensional de los grupos funcionales presentes en un compuesto orgánico se denomina estereorregularidad, éste es un factor importante en la cristalización. Las ramificaciones de cadena, la copolimerización, así como la voluminosidad de los grupos laterales, abaten la cristalización, pero no evitan necesariamente su ocurrencia. Por lo tanto, los polímeros que poseen un alto grado de estereorregularidad química llegan a obtener el acomodo de una fracción de las cadenas que los constituyen, formando así cristales; de ahí la clasificación de los polímeros en cristalinos, semicristalinos y amorfos. La forma,

tamaño y regularidad de los cristales, así como su naturaleza química, determinan las propiedades físicas y mecánicas del material⁵.

La regularidad de la estructura molecular hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina. Por ejemplo, si existe polaridad en las moléculas, ésta aumenta la atracción entre las cadenas y, en consecuencia, la atracción que tiende a colocarlas en el cristal. Otro parámetro que afecta la cristalización es el grado de ramificación de las cadenas. En la figura 2.1, se muestran los diferentes tipos de polietileno donde se observa que entre menos ramificaciones, mayor será el grado de cristalización.

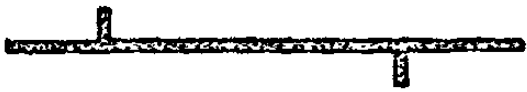


<i>Poliétileno</i>	<i>Estructura</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>
Poliétileno de alta densidad a baja presión		80-95
Poliétileno de baja densidad a alta presión		50-75
Poliétileno lineal de baja densidad		70-90

Figura 2.1.- Estructuras del polietileno, con su grado de cristalización.

2.1.3.- Conformaciones en el estado sólido.

El ordenamiento de las cadenas en el estado sólido depende de la geometría espacial de las macromoléculas e involucra la distancia entre los enlaces de los átomos, los ángulos de valencia y las conformaciones⁶.

Las conformaciones son ordenamientos atómicos diferentes que pueden intercambiarse por rotación interna alrededor de enlaces simples. La rotación alrededor

de los enlaces de carbono-carbono (C-C) mantiene los ángulos y longitudes de enlace constante, lo que permite que la cadena desarrolle muchas conformaciones ya que la rotación se dará en todos los enlaces C-C. Por razones energéticas, se espera que la molécula se encuentre en su estado de menor energía.

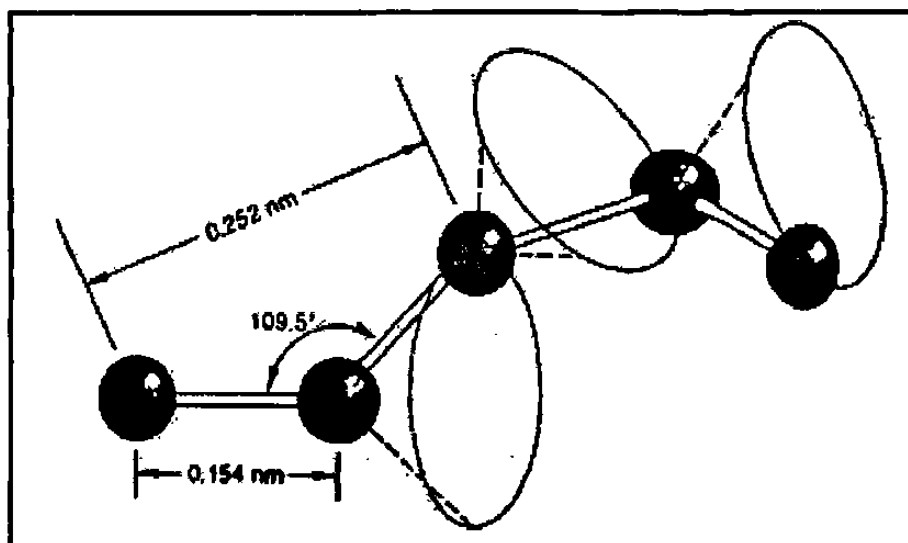


Figura 2.2.- Representación espacial de una cadena con enlaces C-C'.

Hay varios tipos de conformaciones, la eclipsada, escalonada o alterna y las conformaciones intermedias de estas mismas llamadas sesgadas. La energía torsional empleada en la molécula en torno al enlace C-C, no es libre. Hay una barrera que surge de la interacción entre las nubes electrónicas de los enlaces C-H. Por ejemplo, la energía empleada para pasar de una conformación escalonada a eclipsada es de 3Kcal/mol para el etano y para el propano es de 3.3Kcal/mol⁷; este último presenta mayor energía potencial debido a que el grupo metilo es más grande que un hidrógeno. La figura 2.3 muestra los cambios de energía potencial durante la rotación en torno a un enlace simple de carbono-carbono del etano.

Toda molécula pasa la mayor parte del tiempo en su conformación más estable. Por ejemplo el butano, considerando que la rotación se realizará en el enlace C-C central, puede desarrollar diferentes conformaciones alternas como eclipsadas. En las conformaciones alternas, se encuentran la conformación *trans*, donde los grupos metilos se encuentran a 180°, la *gauche positiva* donde los grupos metilos están separados a 60° y la *gauche negativa* donde están separados a 300°. Y en la eclipsada se desarrollan dos,

una donde los grupos metilos se encuentran a 120° y la segunda donde se encuentran a 240° . En la figura 2.4 se muestra una gráfica de los cambios de energía potencial durante la rotación en torno al enlace C-C central del butano.

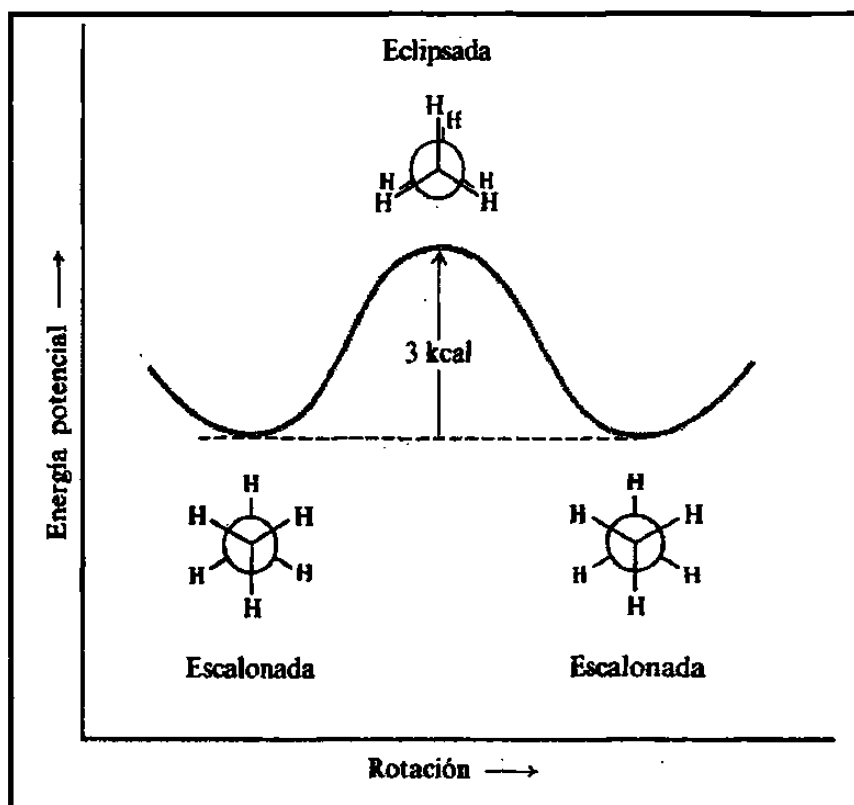


Figura 2.3 Cambios de energía potencial durante la rotación en torno a un enlace simple de carbono-carbono del etano.

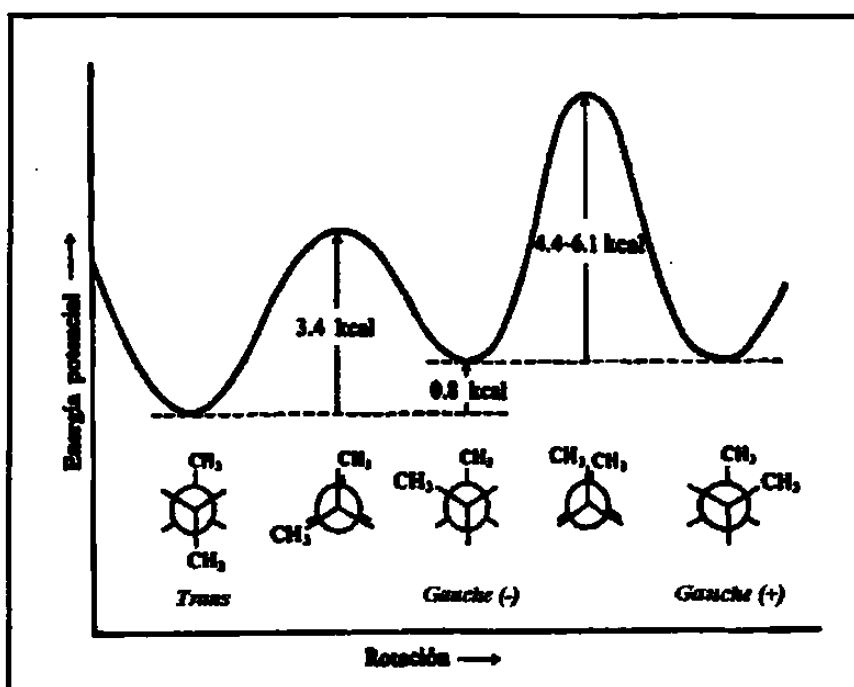


Figura 2.4 Cambios de energía potencial durante la rotación en torno al enlace carbono-carbono central del butano

Una cadena real presenta restricciones en los ángulos de enlace así como en los ángulos de rotación preferentes. Si bajo condiciones específicas de presión y temperatura una serie sucesiva de ángulos de rotación se repiten, se obtendrá una estructura ordenada. Para que estas estructuras sean estables, la condición es que los ángulos de rotación se encuentren en un estado de menor energía dando lugar a conformaciones trans (conocidas también como planar), como es el caso del polietileno. Sin embargo, existen polímeros cuyos monómeros presentan un grupo funcional lateral; en estos casos la orientación trans no es la más estable para la cadena, a pesar de serlo para el monómero, debido a las fuerzas de tipo repulsivas presentes por lo que son necesarios otros ángulos de rotación, dando lugar a formas en espiral o en hélice⁸. En la figura 2.5 se muestra la secuencia trans-gauche, que es una conformación helicoidal del polipropileno isotáctico.

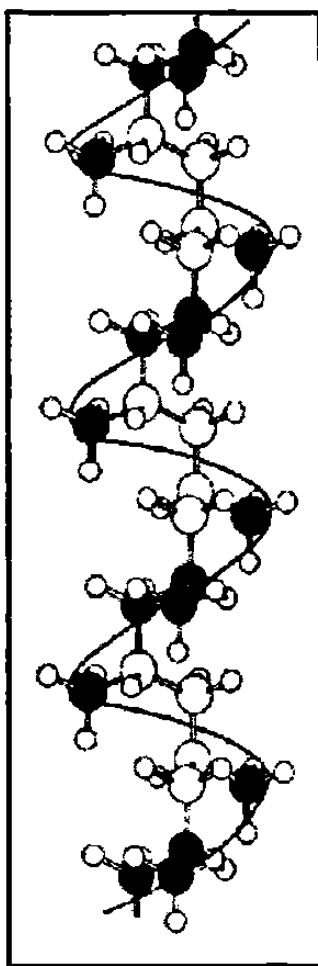


Figura 2.5.- Conformación helicoidal del polipropileno isotáctico (*i*-PP).

2.1.4.- Modelos del acomodo de las cadenas en estado sólido.

En los primeros estudios realizados para conocer la estructura cristalina desarrollada en los polímeros se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Los resultados de estos primeros análisis concluyeron que las reflexiones de Bragg arrojaban rasgos nítidos asociados con regiones de orden tridimensional, así como también rasgos difusos característicos de sustancias molecularmente desordenadas, es decir, todo indicaba la existencia de una parte cristalina inmersa en una matriz de material amorfo. A partir de estos resultados se postularon algunos modelos que interpretaban el arreglo de las cadenas en el estado sólido considerando la coexistencia de regiones cristalina-amorfa en el material. Dos de estos modelos se conocen como “*micelas de flecos*” y “*cadena plegada*”.

En el modelo de “*micelas de flecos*”, cuando el proceso de cristalización se lleva a cabo a partir del material en estado fundido, segmentos de cadenas se alinean en forma paralela con otras vecinas formando una red cristalina inmersa en una matriz amorfa formada por segmentos desordenados que no lograron cristalizar. La estimación realizada del tamaño de los cristales era mucho menor que la longitud media de las moléculas, por lo que se asumió que la cadena polimérica debería de formar parte de varias micelas. Los cristales formados tenían una dimensión del orden de 10nm. En la figura 2.6 se representa una forma esquemática de este modelo.

El segundo modelo, de “*cadena plegada*”, nace aproximadamente en el año de 1960 con el descubrimiento de cristales en forma de láminas muy finas con espesores de 100Å a 200Å en el polietileno cristalizado a partir de soluciones diluidas del polímero. Como un enlace C-C tiene una longitud de 0.154nm y el alto peso molecular de los polímeros, la longitud esperada de una molécula del polímero es mayor que los tamaños de los espesores laminares encontrados en el polietileno, se desarrolló este modelo. En dicho modelo se propone un plegamiento molecular, con las componentes verticales de las cadenas situadas perpendicularmente a las láminas cristalinas. Si todas las cadenas que constituye el polímero se incorporan al cristal, la región amorfa presente en el

material se asociaría a los defectos de los cristales e impurezas no cristalizables. En la figura 2.7 se muestra un esquema de este modelo.

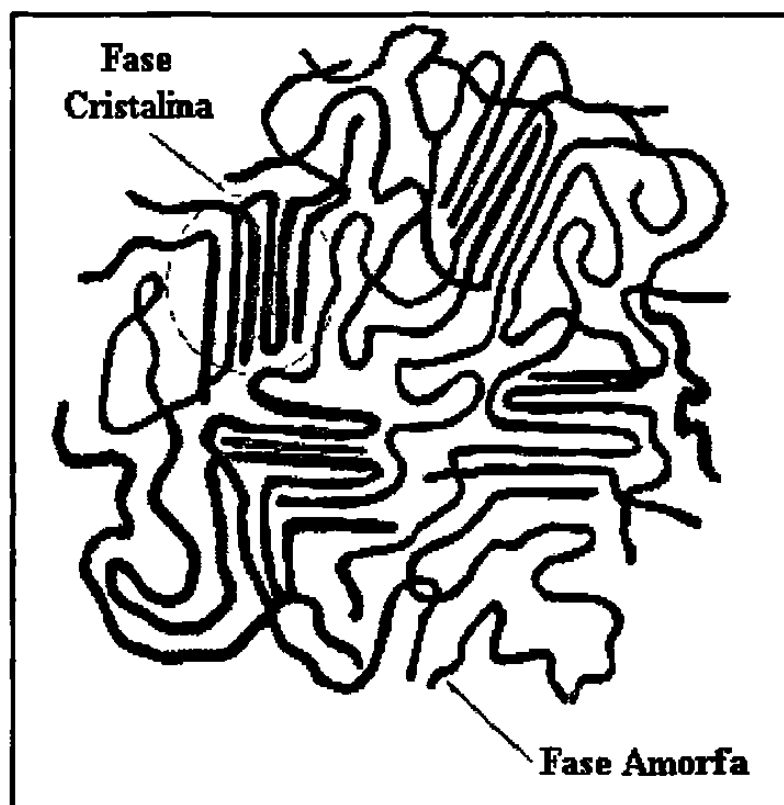
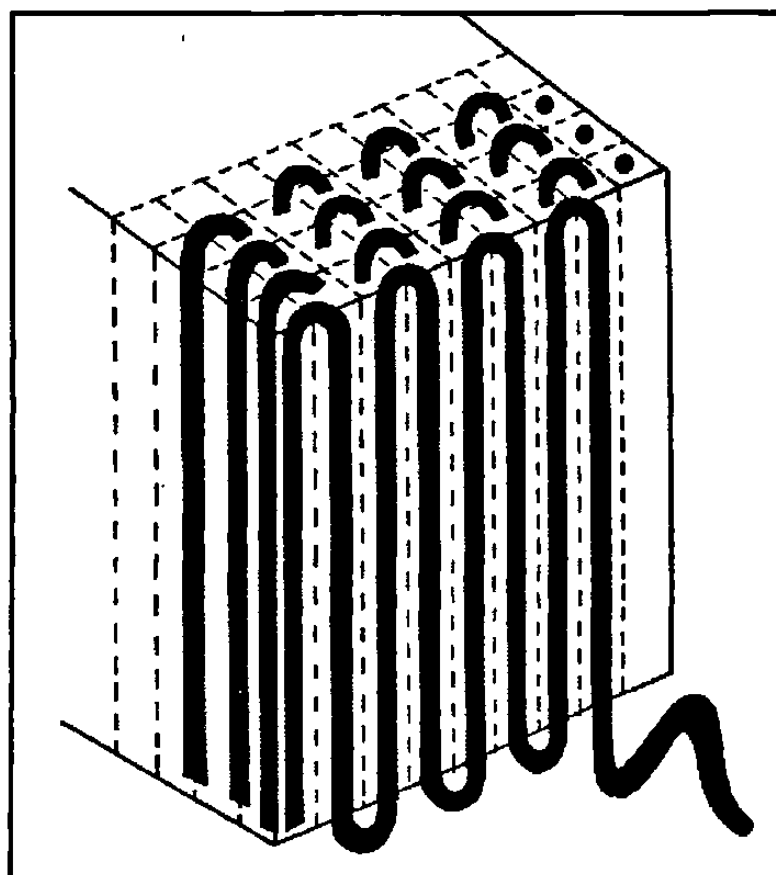


Figura 2.6.- Modelo de micelas de flecos.



2.7.- Modelo de cadena plegada

Se han postulado otros modelos para el estudio de la estructura de los materiales semicristalinos de los polímeros, como el de plegamiento irregular y no adyacente desarrollados por Flory. Actualmente, el modelo más aceptado es el que se representa en la figura 2.8, en donde se distingue una región ordenada que está formada por secuencias de la 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 desordenada⁵.

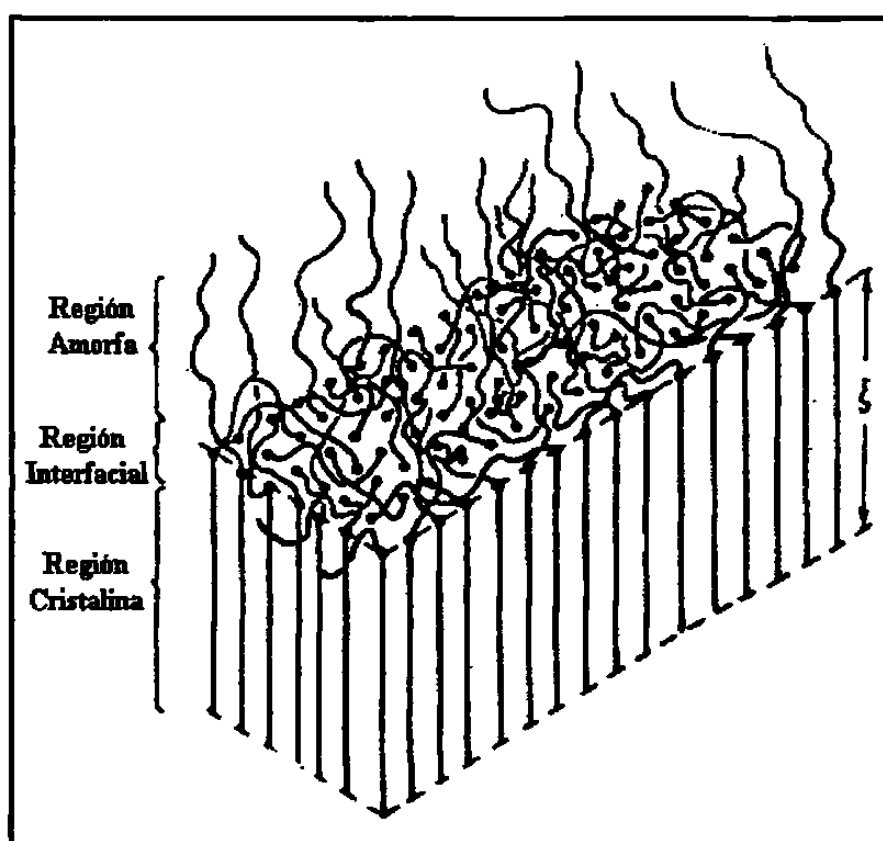


Figura 2.8.- Representación esquemática de cristales a partir del fundido.

2.1.5.- Morfología

Los polímeros cristalizados a partir del estado fundido, muestran una organización estructural de ensamble de laminillas cristalinas. La ordenación más común es la esferulita, la cual presenta un alto grado de ordenación intercristalina en forma radial con simetría esférica, mostrando una cruz de malta cuando se observa con polarizadores cruzados en microscopía óptica^{7,8}.

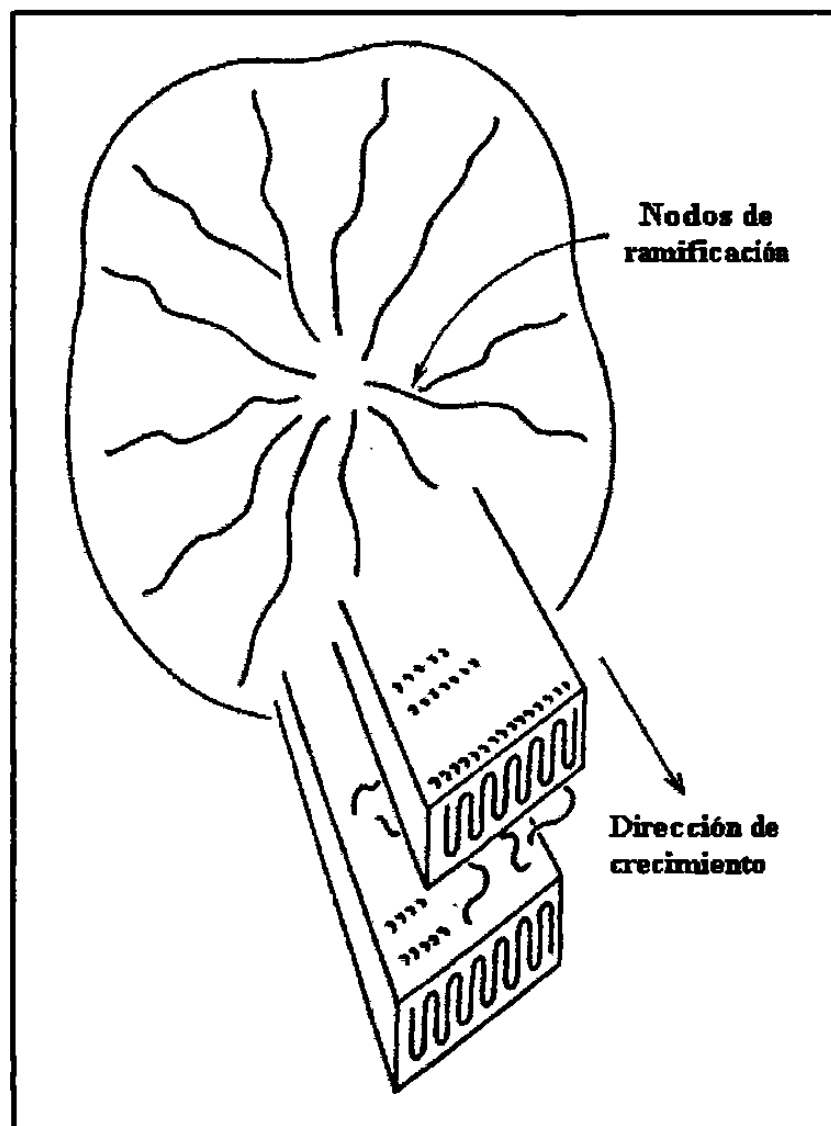


Figura 2.9.- Modelo de la estructura de una esferulita.

Estudios de la estructura esferulítica por rayos X, han demostrado que la orientación de la celda unidad es tal que las cadenas son perpendiculares a la dirección radial y que una dirección cristalográfica determinada es paralela al radio de la esferulita^{10,11}.

Otra morfología que presentan los polímeros son las hedritas, éstas son estructuras en forma de escalones o de capas que crecen a partir de una dislocación central. La cruz de malta se pierde y muestran algo de birrefringencia¹².

Las morfologías pueden variar desde agregados en forma de hoja hasta una variedad aleatoria de laminitas.

2.1.6.- Cinética de cristalización.

2.1.6.1.- Cristalización desde el estado fundido.

La cristalización es un proceso donde los mecanismos involucrados son la nucleación y el crecimiento de los cristales a partir de la fase de mayor energía¹³.

El cambio de un estado de alta aleatoriedad que representa el estado fundido hacia un estado con mayor ordenamiento tal como el estado sólido, genera un exceso de energía que es conocido como calor latente de solidificación, esta cantidad de calor liberado por el sistema hacia los alrededores dependerá del grado de ordenamiento que existirá en el estado sólido, lo que permite estudiar la cristalización por métodos calorimétricos. Más aún, el análisis térmico diferencial hace posible la investigación de la cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento a partir del estado fundido.

La cristalización a partir del estado fundido se realiza a una velocidad finita con temperaturas por debajo de la temperatura de fusión en condiciones alejadas del equilibrio.

En algunos casos como el *i*-PP, el polímero que se enfría a partir de una temperatura por arriba de la temperatura de fusión hasta una temperatura predeterminada de cristalización puede atravesar por tres etapas: 1) existe un tiempo bien definido durante el cual no se observa cristalización, 2) a partir de ese tiempo la cristalización transcurre a una velocidad acelerada y 3) los cambios en el proceso varían muy lentos con el tiempo y se logra alcanzar una fase meta estable de cristalinidad.

La velocidad de cristalización dependiente de la temperatura de cristalización, cuando esta última es ligeramente menor a la temperatura de fusión la velocidad de cristalización es baja pero a medida que la temperatura instantánea se reduce, la velocidad de cristalización incrementa.

El proceso cinético de la cristalización puede describirse en función de la ecuación de Avrami^{1,6,9}, ecuación 1, donde el crecimiento libre individual de un núcleo es independiente de la masa que ya ha sido transformada.

$$\ln(1 - \theta) = Kt^n \quad (1)$$

donde

θ → Fracción de volumen no transformada en el tiempo.

K → Constante de Stefan Boltzmann.

n → Geometría del crecimiento (2, 3 o 4 para geometría de crecimiento unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales respectivamente).

La ecuación de Göler-Sachs^{6,9} de crecimiento libre, considera el contacto mutuo de los núcleos crecientes con la suposición de que al tocarse los centros el crecimiento se detiene, ecuación 2.

$$1 - \lambda_{(t)} = Kt^n \quad (2)$$

donde $1 - \lambda_{(t)}$ es la cristalinidad desarrollada.

2.1.6.2.- Procesos de nucleación y crecimiento^{1,6,8,9,11}.

La nucleación es el proceso en el que se forman los núcleos primarios del cristal. Cuando las fluctuaciones de energía libre en el polímero dan lugar a la orientación favorable en las cadenas, se originan núcleos que son estables al alcanzar un determinado tamaño crítico.

Los núcleos se pueden formar tanto homogénea como heterogéneamente. La nucleación homogénea se da con fluctuaciones termodinámicas estadísticas aleatorias de la estructura local del polímero. La nucleación heterogénea se da cuando los núcleos se forman a partir de superficies de partículas insolubles microscópicas distribuidas aleatoriamente en el material. Para evitar una nucleación heterogénea, el polímero a cristalizar desde el fundido debe de estar en condiciones por encima del equilibrio tal que todos los posibles sitios preferenciales de nucleación debidos a su historial térmico

sean destruidos. Al comparar las formas de nucleación, la nucleación heterogénea es la que predomina, porque las fluctuaciones termodinámicas estadísticas son muy pequeñas en magnitud, mientras que las impurezas están casi siempre presentes en cantidades que favorecen este tipo de nucleación en el polímero¹⁴.

La velocidad de nucleación en el estado estable por unidad de volumen y tiempo se expresa mediante la ecuación 3 postulada por Turnbull y Fischer⁹:

$$N = N_0 \exp(-E_D / RT - \Delta G^* / RT) \quad (3)$$

donde:

N_0 → Factor de frecuencia (constante).

E_D → Energía de transporte en la interfase sólido-líquido

ΔG^* → Energía libre de formación de un núcleo estable a partir de una nucleación.

Debido a que la energía libre de formación de un núcleo estable (ΔG^*) está en función de la temperatura instantánea, la velocidad de nucleación también lo estará, de acuerdo a la ecuación 3. Por debajo de la temperatura de fusión (T_m) la velocidad de nucleación tiene un valor de coeficiente de temperatura negativo alto; por lo tanto a medida que la temperatura disminuye aún más, la velocidad se incrementa hasta que alcanza un máximo y entonces comienza a disminuir. El coeficiente de temperatura es positivo como un resultado de la influencia de los términos de transporte.

Para determinar la energía libre de formación de un núcleo, se postularon el “Modelo del núcleo cilíndrico” y el “Modelo de Gibbs” que es el núcleo obtenido por deposición molecular en la cara del cristal⁹.

2.1.6.2.1.- Modelo del núcleo cilíndrico^{6,9}.

La energía libre de formación de un núcleo viene dada por la diferencia entre la energía libre de fusión y la sumatoria de energías en exceso de las superficies libres atribuidas a las interfases presentes.

El cambio en la energía libre al formarse un núcleo arreglado cilíndricamente está determinado por

$$\Delta G^* = 2\xi\sigma_u\pi^{1/2}\rho^{1/2} + 2\rho\sigma_e - \Delta G_f(\xi\rho) \quad (4)$$

donde:

σ_u → Energía libre interfacial en las caras laterales

σ_e → Energía libre en exceso interfacial

ρ → Área de sección transversal

ξ → Longitud del cilindro

ΔG_f → Energía libre de fusión

Las condiciones críticas correspondientes a un núcleo estable vienen dadas por la ecuación 5.

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma_e\sigma_u^2}{\Delta G_f^2}; \quad \rho^* = \frac{4\pi\sigma_u^2}{\Delta G_f^2}; \quad \xi^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta G_f} \quad (5)$$

Por lo tanto, para que un núcleo sea estable se debe de cumplir las siguientes condiciones:

$$\xi \geq \xi^*; \quad \rho \geq \rho^*; \quad \Delta G \geq \Delta G^*$$

La energía libre de fusión está dada por la ecuación 6.

$$\Delta G_f = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m} \quad (6)$$

donde:

$\Delta T = T_m^\circ - T_c$ (subenfriamiento)

T_m° → Temperatura de fusión al equilibrio

T_c → Temperatura de cristalización

ΔH_f → Entalpía de fusión

Sustituyendo ΔG_f (ecuación 6) en la ecuación 5, los valores críticos quedarían expresados por la ecuación 7.

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma_e\sigma_u^2}{\Delta H_f^2} \left(\frac{T_m^0}{\Delta T} \right); \quad \rho^* = \frac{4\pi\sigma_u^2}{\Delta H_f^2} \left(\frac{T_m^0}{\Delta T} \right)^2; \quad \xi^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta H_f} \left(\frac{T_m^0}{\Delta T} \right) \quad (7)$$

Por lo tanto, el tamaño del núcleo crítico y su energía libre están determinadas por el subenfriamiento.

La ecuación de la energía libre de nucleación se puede corregir por el efecto del peso molecular expresado en la ecuación 8.

$$\Delta G = 2\xi\sigma_u\pi^{1/2}\rho^{1/2} + 2\rho\sigma_e - \Delta G_f(\xi\rho) + \frac{RT}{x} - \rho RT \ln\left(\frac{x-\xi+1}{x}\right) \quad (8)$$

donde

$x \rightarrow$ es el grado de polimerización

Al aplicar las condiciones de equilibrio $\left(\frac{\partial G}{\partial \rho}\right) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = 0$ a la ecuación 8 nos queda las siguientes ecuaciones:

$$\rho^{*1/2} = \frac{2\pi^{1/2}\sigma_u}{\Delta G_f - \left(\frac{RT}{x}\right) - [RT/(x-\xi+1)]} \quad (9)$$

$$\frac{\xi^*}{2} \left[\Delta G_f - \frac{RT}{x} + \frac{RT}{(x-\xi+1)} \right] = 2\sigma_e - RT \ln\left(\frac{x-\xi^*+1}{x}\right) \quad (10)$$

$$\Delta G^* = \pi^{1/2}\sigma_u\rho^{1/2}\xi^* \quad (11)$$

Por lo tanto, el peso molecular afecta al tamaño crítico del núcleo, el efecto se ve disminuido por el aumento del subenfriamiento y es menos acentuado a altos pesos moleculares.

2.1.6.2.2.- Modelo de Gibbs^{6,9}

Otro tipo de núcleo de interés es aquel que se forma en la superficie de una cara de un cristal ya desarrollado, esto es cuando una cara en crecimiento representa una discontinuidad del medio que disminuirá la energía libre para la formación de otro núcleo estable. La nucleación descrita por Gibbs involucra la deposición de una molécula a la vez¹⁵, la energía libre de nucleación se expresa en la ecuación 12.

$$\Delta G^* = 2\xi\sigma_u + 2\rho\sigma_e - \xi\rho\Delta G_f + \rho\xi \frac{RT}{x} + RT \ln\left(\frac{x - \xi + 1}{x}\right) \quad (12)$$

siendo x el número de cadenas.

Las coordenadas críticas están determinadas por

$$\rho^{1/2*} = \frac{2\sigma_u}{\Delta G_f - (RT/x) - \left[\frac{RT}{(x - \xi^* + 1)} \right]} \quad (12)$$

$$\xi^* = \frac{2\sigma_e - RT \ln\left[\frac{(x - \xi^* + 1)}{x}\right]}{\Delta G_f - (RT/x)} \quad (13)$$

$$\Delta G^* = 2\sigma_u \xi^* \quad (14)$$

Las condiciones críticas para un polímero puro y de peso molecular infinito, y las dimensiones y la energía libre para la nucleación se expresa en las ecuaciones siguientes.

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_e\sigma_u T_m}{\Delta H_f \Delta T}; \quad \rho^* = \frac{2\sigma_e T_m}{\Delta H_f \Delta T}; \quad \xi^* = \frac{2\sigma_u T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (15)$$

Estas expresiones son idénticas a los resultados clásicos para moléculas pequeñas. Sin embargo, el núcleo de tipo Gibbs presenta algunas características únicas. No puede hacerse estable sin que exista crecimiento en la dirección de las cadenas, sin importar la cantidad de crecimiento lateral que se lleve a cabo, en contraste con los

núcleos tridimensionales que ganan la estabilidad únicamente con crecimiento lateral. El núcleo de tipo Gibbs es inestable a temperaturas que son infinitesimalmente superiores a la temperatura de cristalización.

Los estudios del coeficiente de temperatura correspondientes a la velocidad global de cristalización en el fundido han establecido que la cristalización del polímero a bajos subenfriamientos es un proceso de nucleación controlada. Esta conclusión no depende de la forma, estructura o disposición de las cadenas dentro del núcleo sino de la velocidad de crecimiento. Por lo tanto, la velocidad de cristalización puede ser descrita por una ecuación idéntica en forma a la ecuación 3. La velocidad de crecimiento de esferulitas G está expresada en la ecuación 16.

$$G = G_0 \exp(-E_D / RT) \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (16)$$

donde ΔG^* 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. Se asume que el crecimiento es controlado por un proceso de nucleación de tipo Gibbs y que los nuevos cristales son nucleados en las caras preexistentes, la velocidad de crecimiento depende exponencialmente del factor $T_m / \Delta T$ de acuerdo la energía de nucleación determinada por la ecuación 15.

Gráficamente la ecuación 16 se puede esquematizar como lo muestra la figura 2.10. La parte de la derecha de la gráfica la determina la nucleación expresada en el segundo término de la ecuación 16 y la región de la parte de la izquierda, gobierna la difusión y es expresado en el primer término de la ecuación anterior.

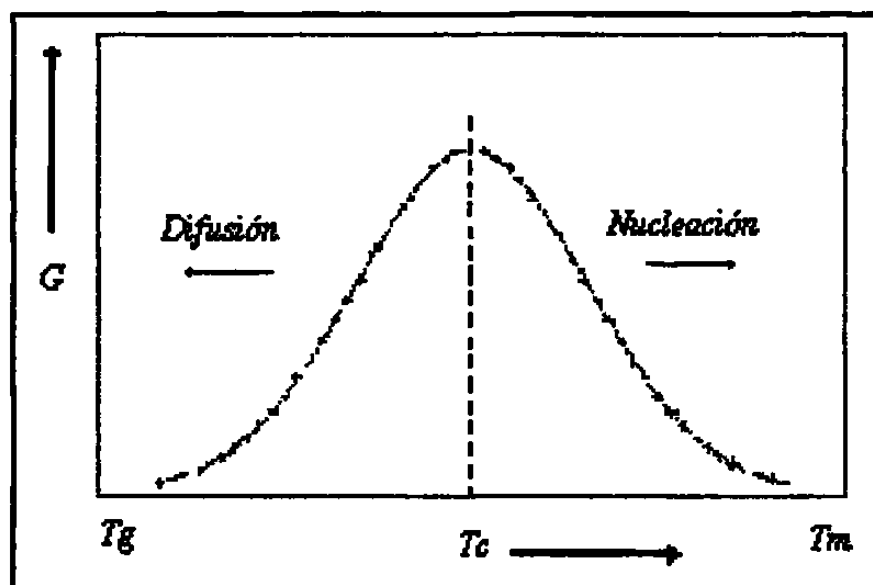


Figura 2.10.- Gráfica esquemática de la velocidad de cristalización (G), en función de la temperatura de cristalización (T_c), mostrando las regiones de control de la cristalización.

2.1.6.3.- Crecimiento Esferulítico^{1,6,9}

Las esferulitas son una característica morfológica de los polímeros. Éstas consisten en un gran número de cristales laminares radiando en todas las direcciones de un punto con límites bien definidos. Cuando los especímenes son observados bajo polarizadores cruzados en el microscopio, debido a la birrefringencia, se ven grandes regiones en forma de una cruz de malta oscura con brazos paralelos y perpendicular a la dirección de la polarización. Las diferencias en la textura esferulítica dependen de la estructura química, del peso molecular y de las condiciones de cristalización. La simetría radial de las esferulitas se puede desarrollar a través de formas geométricas de cristales fibrosos en forma de aguja, y que desarrollan de manera longitudinal por un mecanismo de ramificación. Si las direcciones de la ramificación de un cristal en relación con otro están bien definidas, se desarrolla una nueva orientación cristalográfica dentro del agregado. La ramificación por si misma no es cristalográfica por naturaleza.

Sin embargo, la organización de los cristales laminares en morfologías de mayor orden no es sólo esferulítica; se han descrito formas organizadas diferentes e incluso no organizadas. La formación de una estructura supermolecular específica depende del peso

molecular, de la distribución de pesos moleculares, de las condiciones de cristalización y de la regularidad estructural de la molécula.

La cinética del crecimiento de la esferulita esta en función del número y del tamaño de los núcleos que se formarán como resultado del subenfriamiento; dicho subenfriamiento depende de la velocidad de enfriamiento.

La energía libre crítica para la formación del núcleo está dada por ΔG^*

$$\Delta G^* = K \sigma_u^2 \sigma_e / \Delta G_u^2 \quad (17)$$

La nucleación de los polímeros para formar esferulitas se describe frecuentemente como un proceso heterogéneo, que toma lugar a una velocidad no constante y se inicia sobre partículas de impurezas insolubles. La influencia de las condiciones de fusión en las nucleaciones subsecuentes y los procesos de crecimiento están relacionadas con el hecho de que un sistema completamente fundido no se obtiene bajo ciertas condiciones experimentales o en la presencia de impurezas insolubles. Los remanentes del orden cristalino de los polímeros no se destruyen cuando la temperatura de fusión no es lo suficientemente alto o cuando el tiempo que se mantiene a la temperatura de fusión es corto y por lo tanto las esferulitas comienzan a formarse donde los remanentes de las viejas esferulitas se han quedado.

En el siguiente trabajo se analiza el polipropileno isotáctico para el estudio de la rugosidad de la superficie en función de la velocidad de enfriamiento porque es un material de alto grado de cristalización y es uno de los materiales de mayor demanda en el ámbito industrial³.

2.2.- POLIPROPILENO.

2.2.1.- Introducción.

El polipropileno (PP) es un termoplástico muy versátil que tiene un buen equilibrio de resistencia térmica y química, excelentes propiedades mecánicas así como facilidad de procesamiento. Es uno de los polímeros de mayor producción superado solo por el polietileno (PE) y el policloruro de vinilo (PVC)¹⁸. Su monómero es el propileno ($\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}$). Se procesa por extrusión, moldeo, compresión y termoformado, para hacer fibras, películas y variedad de artículos que requieren mayor resistencia térmica que los polietilenos no presentan.

2.2.2.- Clasificación.

En 1954 G. Natta, utilizando los catalizadores heterogéneos estereoespecíficos creados por K. Ziegler para la polimerización del etileno a baja presión, encontró que cada molécula de propileno se incorpora a la cadena polimérica en una forma estereoregular¹⁶. Modificando las condiciones de polimerización es posible obtener tres formas geométricas de la cadena polimérica; de esto parte la siguiente clasificación¹⁷, la cual también se muestra en la figura 2.11.

- **Isotáctica:** Los grupos metilo se encuentran alineados en un solo lado de la cadena.
- **Sindiotáctica:** Los grupos metilos se encuentran alternados y
- **Atáctica:** Los grupos metilo colocado en forma desordenada.

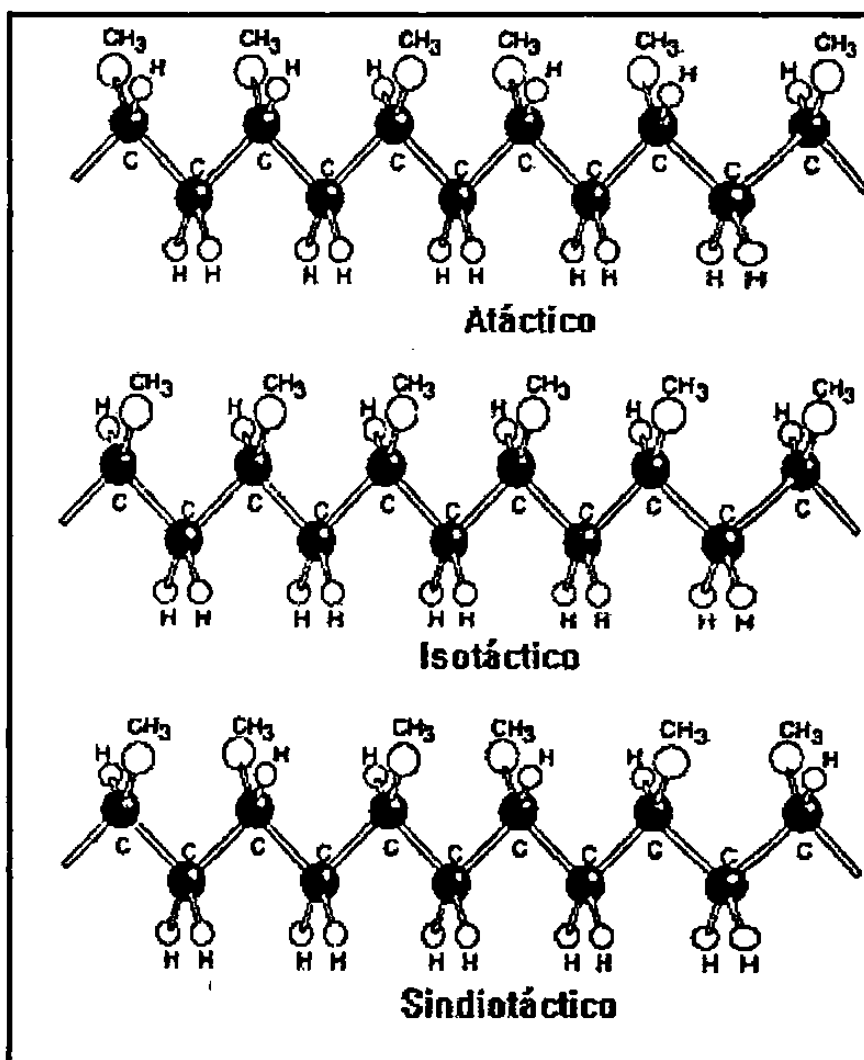


Figura 2.11.- Estructura del polipropileno: a) Atáctico, b) Isotáctico y c) Sindiotáctico.

2.2.3.- Propiedades.

El polipropileno es un material rígido y eso se debe a su alta cristalinidad. La temperatura de transición vítrea está entre los -10 y -18°C y la temperatura de fusión está alrededor de 165°C ¹⁸. Entre sus defectos más importantes están su fragilidad cerca de la temperatura de 0°C y su susceptibilidad a la degradación oxidativa⁴.

2.2.4.- Métodos de caracterización.

En la caracterización de los materiales poliméricos se utilizan métodos o técnicas que proporciona información de parámetros tales como la estructura, pesos moleculares,

la distribución de los pesos moleculares, microestructura entre otros. Esta información nos sirve para conocer el material de estudio.

Las técnicas más empleadas para la caracterización de los materiales poliméricos son la espectroscopia de infrarrojo, cromatografía de permeación en gel, calorimetría diferencial de barrido, etc.

- **Espectroscopia de infrarrojo (IR)**, Es la interacción de un compuesto químico orgánico con la radiación infrarroja que se basa en la absorción de energía de alguna longitud de onda característica realizada por las moléculas que forman algún grupo funcional. El intervalo del espectro de infrarrojo más utilizado es de 200cm^{-1} hasta 4000cm^{-1} . La interpretación de resultados se realiza a través de la lectura del espectro, el cual presenta una serie de picos en diferentes intervalos de absorción; la localización de cada pico determina los grupos químicos presentes en la muestra¹⁹.
- **Cromatografía de permeación en gel (GPC)**, se emplea para la determinación de pesos moleculares y las polidispersidades. Desarrollada por Moore en el año de 1964 donde él describió el procedimiento para la obtención de geles con tamaño de poro controlado y la utilización de esta técnica para la separación de sustancias para determinar pesos moleculares⁶. El proceso de separación se lleva a cabo dentro de unas columnas empacadas con un material microporoso. Cuando se hace pasar la sustancia a través de este material, las moléculas de tamaño superior a las del poro del gel no tienen acceso a éste y pasan a través de la columna por el espacio libre generado y las moléculas pequeñas penetran en el gel en un grado mayor o menor dependiendo del tamaño de las moléculas. De lo anterior se deduce que las moléculas de mayor tamaño saldrán de la columna más rápido que las de menor tamaño, con lo que es posible determinar la curva de distribución de los pesos moleculares de la muestra.

- **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**, técnica desarrollada en 1963 y utilizada para hacer análisis cuantitativo de propiedades térmicas de los materiales. Su principio se basa en el suministro de energía (calor) a la muestra a analizar para mantener constante la diferencia de temperaturas de ésta respecto a una muestra de referencia^{20,21}. Se monitorea la cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas a una velocidad constante de calentamiento o de enfriamiento. La cantidad de calor necesario para mantener esas condiciones esta relacionada con la condición de isothermicidad.

2.3.- GEOMETRÍA DE FRACTALES.

2.3.1.- Introducción

A partir de la necesidad de describir formas y estructuras tan diversas y complejas como las que se encuentran en la propia naturaleza, nace una nueva rama de las matemáticas llamada “geometría fractal”^{22,23,24}. Esta geometría permite generar formas complejas por medio de algoritmos adecuados para describir formas naturales.

La geometría clásica o euclidiana utiliza modelos matemáticos como herramienta para describir formas y figuras hechas por el hombre. Las morfologías creadas por la naturaleza como la forma de una nube, un árbol, etc, no pueden ser descritas por la geometría clásica debido a que la magnificación empleada para su medición modificará los resultados obtenidos.

La geometría de fractales es una herramienta a la que se le han encontrado aplicaciones en diversas ramas tales como la geología, ecología, la teoría del caos, entre otras²⁵. En ciencia de los materiales se ha aplicado en el crecimiento de cristales,

transformaciones de fases, en la descripción de características microestructurales, superficies de fractura^{26,27}.

2.3.2.- Fractales: definición y clasificación^{22,23}.

En la naturaleza existen familias de formas irregulares demasiado complicadas como son las nubes, el contorno de las montañas, árboles, copos de nieve, líneas costeras y otras, difíciles de ser descritas por la geometría euclidiana. A mediados de la década de los 70's, Mandelbrot desarrolló una geometría que permite el estudio de las formas naturales y la llamó geometría fractal^{22,28}.

En el año de 1975 Benoit B. Mandelbrot denominó *fractales* (proveniente del latín *fractus*, que corresponde al verbo *frangere* que significa “romper, crear fragmentos irregulares”) al conjunto de formas que, generadas normalmente por un proceso de repetición, se caracterizan por tener el mismo aspecto a cualquier escala de observación²⁹, por poseer longitud infinita, por no ser diferenciables y por exhibir una dimensión fraccional o dimensión fractal.

Una característica de los fractales es la de poseer autosimilitud es decir, puede descomponerse en fragmentos, cada uno de los cuales es una versión reducida del todo. Esta similitud puede ser geoméricamente estricta o aproximada, esta última también se denomina estadística³⁰. En base a esta diferencia los fractales se clasifican en autoafines y autosimilares.

Los fractales autoafines presentan escalamiento diferente en una de las dimensiones euclidianas y los fractales autosimilares presenta el mismo escalamiento en todas las direcciones y en ambos casos en un intervalo limitado de magnificaciones.

2.3.3.- Características de los fractales.

2.3.3.1.- Dimensión Fractal

2.3.3.1.1.- Introducción

La dimensión de un objeto indica qué tan eficientemente llena éste el espacio que lo contiene. Hay varias formas de definir la dimensión de un objeto, cada una arrojará diferente información y tendrán diferentes valores para un mismo objeto.

La geometría euclidiana está limitada a conjuntos donde las dimensiones son enteras y del mismo orden, es decir que sólo se puede aplicar en objetos creados por el hombre. Para poder describir objetos naturales se emplea la geometría fractal, y eventualmente usando la dimensión fractal, la cual numéricamente mayor que un número entero y menor que el consecutivo a éste. Por el momento bastará comentar que la dimensión fractal permite expresar qué tan eficientemente se ocupa el espacio; tomando el ejemplo de una línea, mientras esta línea más eficientemente ocupe un espacio bidimensional, su dimensión se aproximará a dos.

2.3.3.1.2.- Dimensión topológica.

La dimensión topológica (D_t) de un objeto se obtiene a partir del número de parámetros o coordenadas requeridos para describirlo. En topología, un objeto tiene dimensión n si puede ser dividido en dos a partir de otro con dimensión $(n-1)$.

Así, un punto tiene dimensión cero, ya que éste no es divisible; una línea tiene dimensión 1, ya que puede ser dividida en dos por un punto; el área tiene dimensión 2, ya que puede ser dividido en 2 por una línea; el volumen tiene dimensión 3, ya que éste puede ser dividido en 2 con una superficie.

2.3.3.1.3.- Dimensión de Hausdorff-Besicovitch.

La dimensión fractal (D), conocida también como dimensión de Hausdorff-Besicovitch, es esencial para describir la dimensión de los objetos fractales antes descritos.

En matemáticas se utiliza el concepto de medida para asignarle un tamaño numérico a los conjuntos con el objeto de describirlos y compararlos entre sí. Así los conceptos de longitud, área y volumen son medidas que describen objetos de dimensión topológica 1, 2, y 3 respectivamente. Para objetos con dimensión topológica cero, como un conjunto de puntos, la medida es el número de elementos. Estas medidas permiten describir objetos regulares que pertenecen a la geometría euclidiana, sin embargo, estas

medidas no resultan útiles para describir objetos fractales, ya que los fractales presentan una infinidad de detalles y serían ignorados aquellos de tamaño inferior a la unidad de medición utilizada, por lo tanto se obtendrá una mayor información con mayor detalle al emplear una unidad de medición menor. Generalizando el concepto de medida, es posible dar una sencilla definición de la dimensión de Hausdorff-Besicovitch.

La longitud L de una curva puede determinarse, midiendo el número de segmentos $N(\delta)$, de longitud δ , que son necesarios para cubrirla (Ec' n 18).

$$L = \sum_{i=1}^N \delta_i^1 \quad (18)$$

Análogamente, el área A de una superficie puede medirse dividiendo el área en pequeños cuadrados de lado δ y calculando el número de cuadrados $N(\delta)$ necesarios para cubrirla, lo anterior se expresa en la ecuación 19.

$$A = \sum_{i=1}^N \delta_i^2 \quad (19)$$

Para un cubo cuyo volumen es V , se podrá calcular dicha medida utilizando cubos pequeños de lado δ y calculando el número de cubos $N(\delta)$ necesarios para llenar dicho espacio, ecuación 20.

$$V = \sum_{i=1}^N \delta_i^3 \quad (20)$$

En cada caso, al hacer infinitamente pequeño δ , estas medidas proporcionan un valor finito e independiente de δ . Nótese que el exponente de δ es la dimensión topológica del objeto y cuando se utiliza otra, la medida no proporciona información útil, es decir, no tiene sentido hablar del área de un volumen. Desde el punto de vista matemático, cuando un área se quiere medir con elementos lineales el resultado tiende a infinito, mientras que si se quiere medir con elementos de volumen se tiene magnitud cero.

Esto significa que es imposible cubrir una superficie con un número finito de segmentos lineales y para el caso del volumen, éste disminuye a medida de que δ tiende a cero. Entonces se concluye que en el caso de una superficie la única medida útil es el área. Generalizando se puede establecer la siguiente relación:

$$M = \sum_{i=1}^N \delta_i^D \quad (21)$$

donde M es una medida y D es un número real. El valor del exponente D que hace que la medida M sea independiente de la unidad de medición δ es la dimensión de Hausdorff-Besicovitch. Esta dimensión tiene la ventaja de estar definida para cualquier conjunto, pero tiene el inconveniente de ser difícil de calcular en la mayoría de los casos y no resulta útil en la práctica. Afortunadamente, existen otras dimensiones, definidas de manera más sencilla que son equivalentes en muchos casos a la dimensión de Hausdorff-Besicovitch y permiten la determinación de la dimensión fractal de objetos reales mediante métodos bien establecidos. Entre tales métodos se encuentran el de conteo de celdas (box-counting dimension), el método área-perímetro, los métodos de ventana de ancho variable, entre otros.

2.3.3.2.- Autosimilitud.

Los objetos que muestran exactamente el mismo aspecto a cualquier amplificación se denominan autosimilares, es decir, la porción amplificada de un objeto es una imagen idéntica del objeto total. Un ejemplo es la curva de Von Koch.

Para la construcción de la curva de Von Koch, mostrada en la figura 2.12, el proceso comienza con un iniciador o generación 0, que es un segmento de línea unitario. El segmento de línea unitario se divide en tres segmentos de longitud $(\frac{1}{3})$ y el segundo segmento se retira para colocar un triángulo equilátero sin su base de arista $\frac{1}{3}$, a la geometría obtenida se le llama generador, obteniendo como resultado la 1ª generación de la curva. La siguiente generación se obtiene reemplazando en cada segmento de línea de la 1ª generación los triángulos equiláteros correspondientes. Así al aplicar un número infinito de veces, se obtiene la curva de Von Koch.

La longitud de la curva aumenta por un factor de $\frac{4}{3}$ en cada iteración. Como la longitud del iniciador es unitaria, se puede establecer una ecuación que exprese la longitud L de la curva en n iteraciones y ésta se expresa en la ecuación 22.

$$L = \left(\frac{4}{3}\right)^n \quad (22)$$

Si n tiende a infinito, la curva de *Von Koch* tiene una longitud infinita. Por lo tanto la curva de Von Koch no es rectificable, es decir no posee longitud finita.

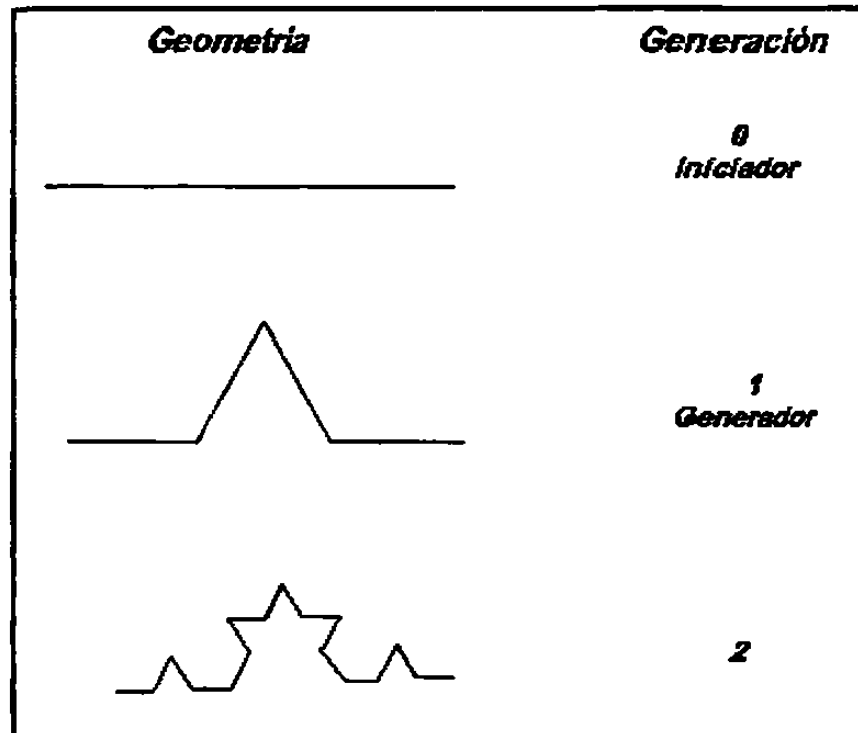


Figura 2.12.- Primeras dos generaciones en el proceso de construcción de la curva de Von Koch.

Topológicamente, la curva de Von Koch es equivalente a una línea, que es prototipo de objetos con dimensión topológica de 1. Una línea recta posee propiedades autosimilares ya que ésta puede dividirse en N partes reducidas por un factor $r=1/N$. De la misma forma, un cuadrado ($D_t=2$) puede ser dividido en N partes idénticas reducidas por un factor $r=(1/N)^2$ y un cubo ($D_t=3$) puede ser dividido también en N partes idénticas reducidas por un factor $r=(1/N)^3$. De manera que para un objeto estrictamente autosimilar compuesto por N partes, se puede emplear un factor de escalamiento r dado por $Nr^D=1$. Esta relación permite definir la dimensión de autosimilitud D dada por

$$D = \frac{\log(1/N)}{\log r} \quad (23)$$

Así, en la curva de *Von Koch* el número de partes es 4 y el factor de escalamiento es $\frac{1}{3}$, sustituyendo esos valores en la ecuación anterior, la dimensión fractal de la curva de *Von Koch* es $D \approx 1.2618$.

Se debe remarcar que para este caso la dimensión fraccionaria (D) es mayor que la dimensión topológica (D_t), siendo ésta de valor unitario, describiendo así la eficiencia con que dicha curva ocupa el espacio.

2.3.3.2.1- Efecto Richardson.

El perímetro L de un objeto, dependerá de la unidad de medición empleada (δ), si δ es cada vez menor se obtendrá una medición mayor del perímetro. Para fractales naturales, esto será válido hasta que δ sea tan pequeño que se considere el ancho de la misma línea. Richardson mostró empíricamente que:

$$L(\delta) \propto \delta^{(1-D)} \quad (24)$$

donde $L(\delta)$ es la medida, δ es la unidad de medición y D es la dimensión fractal.

2.3.3.3.- Autoafinidad

Los objetos autosimilares presentan un escalamiento igual en todas direcciones, sin embargo algunos objetos naturales no siguen el mismo escalamiento en todas direcciones, tales objetos se denominan autoafines.

El concepto de autoafinidad fue aplicado por primera vez al movimiento Browniano descubierto por *Robert Brown* en el año de 1828. Brown³¹ (1773-1858) observó que en una solución de agua el polen de "*clarkia pulchella*" realizaba un movimiento continuo, muy accidentado, en zigzag. El orden de magnitud de la longitud lineal de estas partículas de polen variaba entre 5 y 6 micrómetros. Después de observar este fenómeno en humos, minerales y una variedad de partículas concluyó que este tipo de movimiento era característico de cualquier tipo de solución con partículas en suspensión de dimensiones muy pequeñas

En el año de 1905, Einstein determinó que el movimiento browniano es independiente del tamaño de la partícula. El movimiento browniano de una partícula al observarse bajo el microscopio óptico aparentemente consiste de pasos o trayectorias aleatorias. Las posiciones sucesivas en cada intervalo de tiempo se marcaron con un punto y luego estos puntos se unieron sucesivamente con líneas rectas. Por lo tanto lo único que se registra en realidad son los puntos, las posiciones de la partícula browniana al final de cada intervalo. Con intervalos de tiempos menores se repitió el mismo procedimiento quedando una sucesión de líneas quebradizas de menor tamaño, pero de igual complejidad. Esto es mostrado en la figura 2.13.

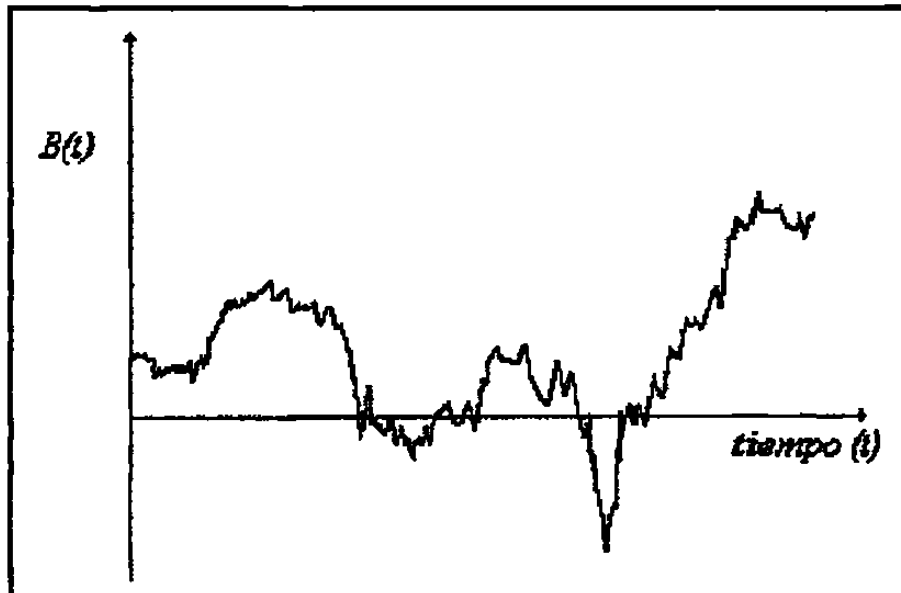


Figura 2.13.-Movimiento browniano de una partícula en función del tiempo donde $B(t)$ es la distancia de la partícula respecto a un punto de referencia.

Se concluye que la trayectoria de una partícula browniana tiene una estructura similar al cambiar la escala de tiempo de la observación, esto sugiere que en algún sentido es semejante a la curva de Von Koch. Sin embargo, el tiempo (t) y la posición de la partícula $B(t)$ son cantidades físicas diferentes y su escalamiento es diferente al de posición, por lo tanto la función $B(t)$ no es un conjunto autosimilar estricto, pero si autoafin, lo cual se representa por el modelo establecido por Mandelbrot en el año de 1985²¹ y que se expresa en la ecuación 25.

$$B(rt) = r^{1/2} B(t) \quad (25)$$

en donde $B(rt)$ es la distribución de probabilidad de B . Esta ecuación nos muestra que cuando el tiempo experimenta un escalamiento con un factor r^1 , la posición de la partícula se escalará con un factor de $r^{1/2}$. La generalización del movimiento browniano representa un comportamiento autoafin, denominado función del movimiento fraccional browniano (mfB).

El *mfb* puede utilizarse en el estudio de la rugosidad, ya que algunas superficies rugosas son autoafines y presentan un comportamiento estadístico equivalente. Una superficie rugosa debe cumplir con una transformación autoafin. Considerando los ejes coordenados del sistema cartesiano puede establecerse la siguiente relación^{32,33}:

$$(x, y, z) \rightarrow (bx, by, b^{\zeta} z) \quad (26)$$

donde z corresponde a las alturas y (x, y) son las coordenadas correspondientes a un plano perpendicular a la dirección z . Una superficie rugosa autoafin se observa como fluctuaciones de alturas con respecto a un plano de referencia, en la figura 2.14 se muestra algunos perfiles de alturas.

El parámetro ζ se conoce con el nombre de exponente de rugosidad o exponente de Hurst en honor a H.E. Hurst por sus trabajos en series de tiempo que dieron pie a un nuevo método de análisis para datos aparentemente aleatorios.

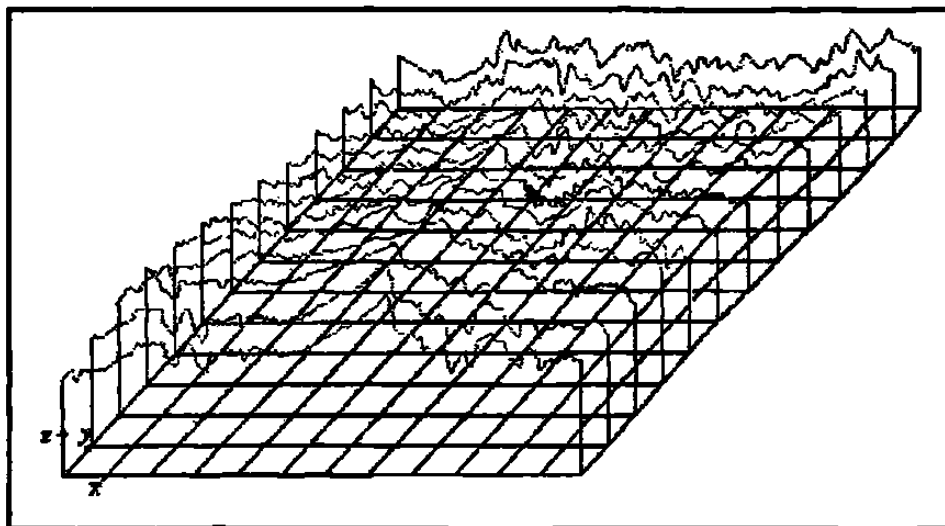


Figura 2.14.- Esquema de perfiles de alturas de una superficie rugosa hipotética.

Para una superficie autoafin se debe cumplir que la altura r en un punto sobre el plano (x,y) sea

$$h(r) = \sqrt{[z(r_0 + r)]^2 - z(r_0)^2} \cong r^\zeta \quad (27)$$

La magnitud de ζ se encuentra entre 0 y 1 y su relación con la dimensión fractal se establece en la ecuación 28.

$$D = D_1 - \zeta \quad (28)$$

Cuando $\zeta=1$, la superficie es completamente lisa, solamente presenta un ángulo de inclinación con respecto a un plano, pero a medida a que ζ disminuye, su rugosidad va incrementando. Las superficies autoafines tienen dicho comportamiento hasta una determinada longitud de escala denominada longitud de correlación (ξ), por encima de dicho parámetro las superficies se consideran objetos planos y su dimensión es 2. A la fecha se ha demostrado que muchas superficies naturales como las que se generan por crecimiento, superficies de paisajes, superficies producidas por erosión y superficies de fractura entre otras son autoafines^{2,26,27}, con el consiguiente escalamiento de sus propiedades.

2.3.4.- Métodos para determinar el exponente de rugosidad.

Las metodologías para determinar el exponente de rugosidad se clasifican en métodos clásicos y aquellos que fueron desarrollados específicamente para determinar el exponente de rugosidad.

Los métodos clásicos originalmente se diseñaron para el cálculo de la dimensión fractal de objetos autosimilares, por lo que es necesario primero determinar la manera en que se relaciona el exponente de rugosidad con la dimensión fractal. Entre estos métodos se encuentran el de conteo de celdas (box counting), el método del compás y el método de área-perímetro. Estas técnicas no son muy confiables, ya que el concepto de dimensión fractal no está bien definido cuando la simetría seguida por el objeto o estructura bajo estudio no es estrictamente autosimilar.

Entre los métodos más comunes que se utilizan para determinar directamente el exponente de rugosidad, tenemos el método de ventana de ancho variable³², el de probabilidad de retorno y el del espectro de potencias.

Para el análisis de rugosidad de superficies formadas a diferentes velocidades de enfriamiento en el polipropileno isotáctico, se utilizó el método de ventana de ancho variable. Una vez obtenidos los exponentes de rugosidad de las superficies se determinará si la cinética de cristalización tiene relación directa con la rugosidad; esto hasta la fecha no ha sido reportado

2.3.4.1.- Métodos de ventanas de ancho variable.

Para determinar el exponente de rugosidad por medio de estos métodos, se trabaja con un perfil de alturas de longitud L , el cual se dividirá en ventanas de ancho Δ identificadas por la posición del primer punto x_0 de dichas ventanas.

La precisión del exponente de rugosidad dependerá del número de ventanas a lo largo del perfil, es decir entre mayor sea el número de ventanas, mayor será la precisión del exponente de rugosidad. Para cada tamaño de ventana, se calcula la media aritmética de las desviaciones estándar (S) o la diferencia máxima (Z_{max}) de alturas, correspondientes a todo el perfil. Estas dos cantidades presentan un comportamiento de ley de potencia con respecto a Δ , lo anterior queda expresado en la ecuación 29.

$$\langle S \rangle_{x_0} \propto \Delta^\zeta \quad \langle Z_{max} \rangle_{x_0} \propto \Delta^\zeta \quad (29)$$

Hay que considerar que si el tamaño de ventanas es mayor a $L/2$ se deberán descartar, ya que la magnitud de las dos cantidades antes mencionadas, no dependen ya de la muestra, sino más bien del tamaño del perfil, es decir para ventanas de $\Delta > L/2$ el método se hace menos confiable. Debido a la manera en que $\langle S \rangle_{x_0}$ y $\langle Z_{max} \rangle_{x_0}$ se relacionan con Δ , un gráfico de cualquiera de estas dos cantidades con respecto a Δ en escala log-log genera una línea recta, cuya pendiente será la magnitud ζ .

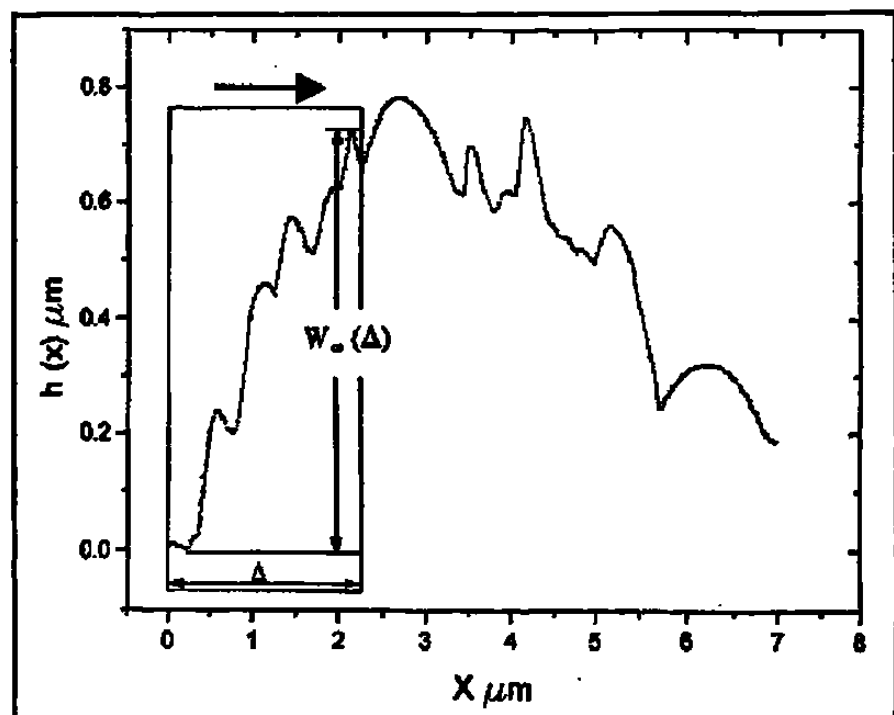


Figura 2.15.- Gráfico representativo del método de banda de ancho variable.

2.4.- MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

2.4.1.- Introducción.

A principios de la década de los 80's, los microscopios denominados "microscopios de sonda exploratoria" (SPM: scanning probe microscopes) lograron incrementar la versatilidad del análisis de superficies de los materiales desde un nivel atómico hasta un nivel micrométrico, obteniéndose imágenes en tres dimensiones; entre los métodos que destacan se encuentran principalmente el microscopio de efecto túnel (STM, scanning tunneling microscope) y el microscopio de fuerza atómica (AFM, scanning force microscope).

Con el surgimiento del STM desarrollado en 1981 por Binnig y Rohrer³⁴ en IBM, Zurich, fue posible estudiar las últimas capas electrónicas de los átomos de materiales cristalinos, contribuyendo así a comprender la fisicoquímica de las superficies, ya que se generaron imágenes de superficies con resolución atómica.

En el año de 1986 Binnig, Quate y Christopher Gerber desarrollaron una técnica llamada microscopía de fuerza atómica (AFM) que permite el análisis de superficies de materiales conductores y no conductores³³, logrando vencer una de las limitaciones más restrictivas del STM.

2.4.2.- Estructura del AFM³⁶.

Las partes principales que componen a un microscopio de fuerza atómica para la construcción de imágenes de la topografía de la muestra a estudiar son: cantilever, las puntas, piezoeléctrico y el fotodetector. En la figura 2.16 se muestra un esquema de un AFM

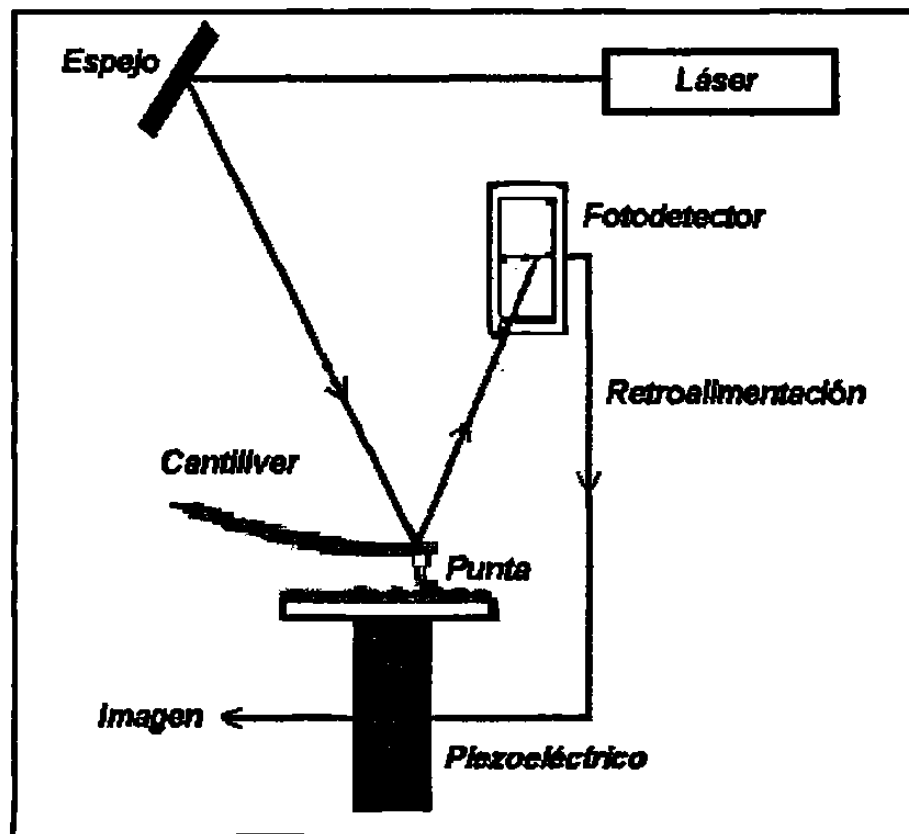


Fig. 2.16.- Esquema del microscopio de fuerza atómica.

- Cantilevers y puntas.

Los cantilevers y las puntas son componentes importantes para la obtención de imágenes en el AFM. La punta se encuentra localizada al final del cantilever y se

muestra en la figura 2.17. Éstos determinan la fuerza aplicada hacia la muestra y la resolución lateral.

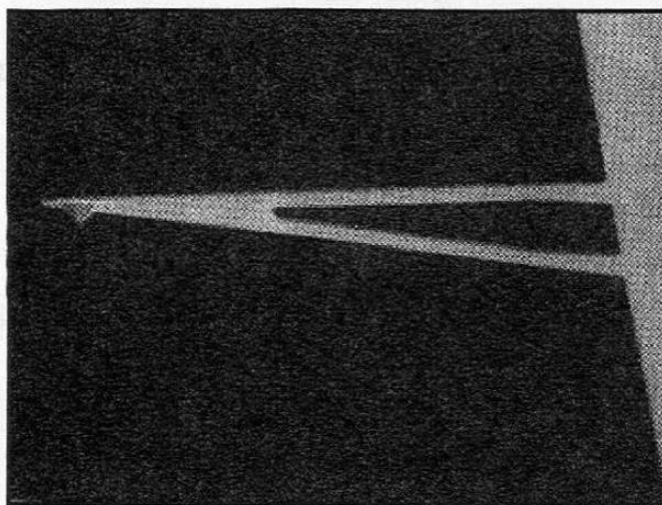


Figura 2.17.- Imagen de un cantilever obtenida en el SEM

Los materiales empleados para la construcción de los cantilevers son principalmente de Si, SiO₂, SiO₃. con una constante elástica del orden de 1Nw/m y una frecuencia de resonancia de varias decenas de kHz.

Las propiedades de los cantilevers dependen de la geometría y del material del que está compuesto. La geometría más utilizada es la forma de V, ya que presenta una baja resistencia mecánica para una flexión vertical, y una alta resistencia a la torsión lateral. Los cantilevers tienen generalmente dimensiones de 100 a 200 μ m de largo, 10 a 40 μ m de ancho y 0.3 a 2 μ m de espesor. En la figura 2.18 se muestra un esquema de un cantilever tipo V.

La resolución lateral de una imagen en AFM está determinada por el tamaño de paso de una imagen y el radio mínimo de la punta. El tamaño de paso es la distancia entre cada punto donde se colecta la información durante el barrido. Las puntas comerciales pueden tener un radio de 50\AA . Por ejemplo, si se tiene una imagen de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ con 512×512 puntos de información, la resolución lateral será de 20\AA .

- Piezoeléctrico.

El dispositivo piezoeléctrico se emplea para hacer el rastreo en la superficie de la muestra, colocándose éstas en la parte superior de este dispositivo.

El piezoeléctrico se mueve en la dirección x o y, dependiendo de la dirección donde se desea hacer el barrido. Éste se mueve a través de la primera línea del barrido y regresa, y se posiciona en la segunda línea para realizar el siguiente rastreo y así consecutivamente³⁶. En la figura 2.18 se muestra el movimiento que realiza el piezoeléctrico durante el barrido en la superficie de la muestra.

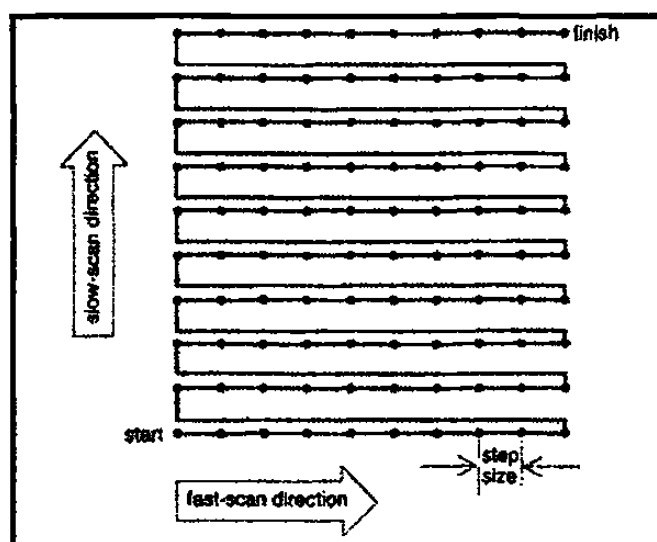


Figura 2.18.- Dibujo del piezoeléctrico cuando realiza el barrido durante la adquisición de datos.

El espacio entre los puntos de datos se le llama tamaño de paso. El tamaño de paso es determinado por el tamaño de barrido y el número de puntos de datos por línea. Los tamaños de barrido pueden ser desde angstroms hasta $100\mu\text{m}$ y 64 a 512 puntos de datos por línea, aunque hay sistemas que cuentan hasta 1024 puntos de datos por línea.

- **Fotodetector.**

Se encarga de monitorear las deflexiones que presenta el cantilever debido a las fuerzas interatómicas que ocurren entre la punta y la superficie de la muestra.

2.4.3.- Principio de operación.

Cuando dos objetos se encuentran a distancias muy cortas del orden de Angstroms existirán fuerzas interatómicas denominadas Fuerzas de Van der Waals. Las fuerzas de Van der Waals existen por la atracción entre los átomos de dos cuerpos. Esta fuerza será atractiva o repulsiva dependiendo de la distancia que hay entre los átomos.

El microscopio de fuerza atómica se basa en el principio de fuerzas de Van der Waals para la construcción de imágenes digitalizadas, mediante la medición de fuerzas interatómicas repulsivas y atractivas que ocurren entre los átomos que constituyen la punta y los de la superficie de la muestra.

Al efectuar la punta un barrido sobre la muestra, el cantiliver se flexiona debido a las fuerzas interatómicas de la punta y la topografía que presenta la muestra. Las flexiones se monitorean haciendo incidir un haz de láser justo en la parte superior de la punta, donde el haz es reflejado y se alinea hacia un fotodetector que indica cuanto se deflexionó el cantilever. El piezoeléctrico se mueva hacia arriba y hacia abajo con el fin de mantener la flexión inicial que se debe mantener constante por lo que el movimiento desarrollado por el piezoeléctrico el cual coincide con la topografía de la muestra. La señal obtenida se digitaliza con el propósito de construir imágenes de la superficie.

En la figura 2.19 se muestra la dependencia de las fuerzas de Van der Waals y la distancia de separación entre la punta y la superficie.

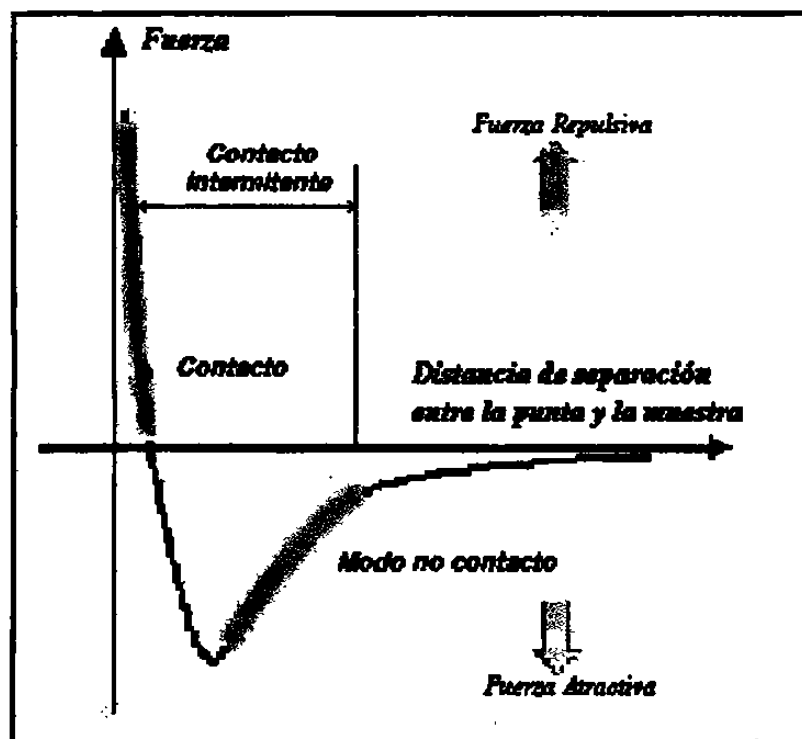


Fig.2.19.- Curva interatómica de fuerza contra distancia.

En el régimen de contacto el cantilever está separado de la superficie de la muestra solo unos pocos Å y la fuerza de interacción entre la muestra y el cantilever es de tipo repulsiva.

En el modo de no contacto el cantilever se encuentra en una cierta distancia de la superficie de la muestra, en el orden de 10 a 100Å y la fuerza interatómica entre la muestra y la punta es de tipo atractiva.

A continuación se describirá el modo de contacto, debido a que el modelo de AFM empleado es el AutoProbe CP "C-AFM" con registro de datos de topografía por fuerza constante en la obtención de imágenes de superficies obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento del polipropileno isotáctico, ya que es el que cuenta el laboratorio del PDIM (Programa doctoral de ingeniería de materiales).

2.4.3.1.- Modo de contacto.

En el modo de contacto, conocido como modo repulsivo, la punta hace contacto con la muestra. A medida que la punta se acerca a la muestra, los átomos que constituyen la punta y la superficie del material son atraídos mutuamente como primer interacción. Dicha atracción se incrementa hasta que los átomos se encuentran muy próximos entre sí y los electrones empiezan a repelerse unos a otros electrostáticamente. La repulsión electrostática supera las fuerzas atractivas conforme la separación continúa disminuyendo. Las fuerza tienden a cero cuando la distancia se encuentra a un par de Å. Cuando las fuerzas de Van der Waals son positivas, los átomos estarán en contacto. El

piezoeléctrico se mueve en direcciones x o y haciendo que la punta haga un barrido sobre la superficie en la dirección que se desee. Las fuerzas de contacto causan que el cantilever se flexione.

En el modo de fuerza constante, la deflexión del cantilever es usado como entrada en un circuito de retroalimentación que mueve el dispositivo piezoeléctrico hacia arriba y hacia abajo en la dirección z , respondiendo la topografía de la muestra para mantener dicha deflexión constante. En este caso la imagen es generada a través del movimiento del dispositivo. Con la amplitud de deflexión del cantilever constante las fuerzas totales aplicadas a la muestra son también constantes. El banco de datos sobre la topografía es registrado a fuerza constante.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1.- Selección del material.

En el trabajo desarrollado se utilizó el polipropileno isotáctico (*i*-PP) grado extrusión de IDELPRO S.A., para el estudio de la rugosidad superficial en la velocidad de enfriamiento. El interés por estudiar el polipropileno isotáctico se debe a que este material es considerado uno de los polímeros de mayor demanda³, además de tener una alta velocidad de cristalización y tamaños esferulíticos que pueden ser estudiadas por microscopía de fuerza atómica.

3.2.- Caracterización del material.

A continuación se describen las condiciones a que fueron llevadas cada prueba empleada, para la caracterización del *i*-PP.

3.2.1.- Análisis de espectrometría de infrarrojo (IR).

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer con resolución de 4cm^{-1} . El equipo fue calibrado con un material estándar de Poliestireno. La muestra analizada de *i*-PP era de forma de película delgada de un espesor inferior a $5\mu\text{m}$ y la preparación de la muestra consistió en la fusión de gránulos del polipropileno puestos entre dos portaobjetos sobre una placa de aluminio a una temperatura de 200°C seguido por la aplicación de una fuerza de compresión sin control alguno sobre los portaobjetos.

3.2.2.- Análisis de cromatografía en permeación en gel (GPC).

La determinación de los pesos moleculares del *i*-PP se realizó en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiples. El equipo tiene tres columnas de separación de ultrastyrigel con porosidad nominal de 10^5 , 10^4 y una mezcla lineal de empaques de porosidad variable. Para la calibración del equipo se utilizaron los estándares de poliestireno de distribución de pesos moleculares (*MWD*) menor a 1.2. El *i*-PP se disolvió en 1,2,4 triclorobenceno para su posterior inyección en el cromatógrafo.

3.2.3.- Análisis en calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El equipo utilizado fue un analizador térmico DSC7 PERKIN ELMER con celda calorimétrica calibrada con estándares de Indio y Zinc. Las condiciones en las que se llevo a cabo el análisis de la muestra se observan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Condiciones para la corrida del DSC.

Peso Máximo de las muestras	10 mg
Velocidad de calentamiento	10°C/min
Atmósfera de nitrógeno	40 ml/min

La muestra analizada de *i*-PP fue calentada hasta una temperatura de 200°C (20°C arriba de la temperatura de equilibrio), con la finalidad de borrar la historia térmica y mecánica del material, se mantuvo a esa temperatura durante 3 minutos y fué enfriada a una velocidad de 100°C/min hasta la temperatura ambiente. Después se realizó una segunda corrida a las mismas condiciones descritas en la tabla 3.1.

3.3.-Preparación de muestras.

El objetivo de este trabajo es determinar si hay relación entre la rugosidad superficial y la velocidad de enfriamiento, por lo que se prepararon muestras de *i*-PP con un tratamiento de velocidades de enfriamiento de $1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$ utilizando el DSC, con la finalidad de generar superficies de diferente morfología en las muestras. La manera en la que se llevó lo anterior se describe a continuación:

- Películas delgadas:

Se prepararon mediante la fusión de gránulos ó “pellets” de *i*-PP que se colocaron entre dos portaobjetos sobre una plancha de aluminio a una temperatura de 200°C , donde se mantuvieron a esa temperatura durante 3 minutos, con la finalidad de eliminar el historial térmico del proceso de fabricación del material. Se le aplicó una fuerza de compresión sobre los portaobjetos para hacer películas delgadas, con pesos entre un rango de 5 a 10mg.

- Superficies de cristalización:

Se generaron superficies a cinco diferentes velocidades de enfriamiento 1, 25, 50, 75 y $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Las condiciones que se llevaron a cabo para la preparación de las muestras fueron las siguientes:

- a) Para cada velocidad de enfriamiento se calibró el equipo con los materiales estándares de Indio y Zinc con la finalidad de mejorar la exactitud del equipo a cada prueba.
- b) Se colocó la película delgada en el portamuestras del calorímetro para incrementar su temperatura hasta 200°C durante 3 minutos (20°C arriba de la temperatura de fusión al equilibrio), para eliminar el historial térmico y mecánico de la preparación de la película delgada.
- c) Por último, la muestra se enfría hasta la temperatura ambiente a velocidad constante.

Para asegurar el enfriamiento a velocidad constante se utilizó nitrógeno líquido como refrigerante, para las velocidades de 25, 50, 75 y $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Para el caso

particular del enfriamiento a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no fue necesario, ya que es suficiente la temperatura ambiente para llevar a cabo el enfriamiento.

Las muestras así cristalizadas, se emplearon con el fin de construir imágenes topográficas de sus superficies para determinar el exponente de rugosidad.

3.4.- Calorimetría diferencial de barrido.

3.4.1.- Análisis de cristalización.

Se analizará si hay influencia entre la temperatura de cristalización y la velocidad de enfriamiento. Los valores de la temperatura de cristalización se obtendrán de los termogramas de las pruebas de velocidades de enfriamiento de $1 \leq C_r \leq 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de *i*-PP en el DSC.

3.4.2.- Análisis de fusión.

Se determinará el grado de cristalización de las películas de *i*-PP previamente enfriadas a velocidades de $1 \leq C_r \leq 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y así conocer si hay influencia con la velocidad de enfriamiento.

Se obtuvieron los endotermas de fusión de las películas de *i*-PP previamente cristalizadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

Las determinaciones calorimétricas se hicieron en las siguientes condiciones instrumentales: velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atmósfera dinámica de nitrógeno de alta pureza de 99.999% con un flujo de $40\text{ml}/\text{min}$ con calibración previa con los estándares In y Zn.

3.5.- Microscopía de fuerza atómica.

3.5.1.- Obtención de imágenes.

Con la técnica de AFM, en el modo de contacto en aire, se prosiguió a la construcción de las imágenes topográficas generadas en las diferentes velocidades de enfriamiento empleándose un cantilever con ultralever como punta. Las condiciones de operación fueron las siguientes: 12nN de fuerza, tamaño de barrido máximo de 100 μm , 1 Hz de velocidad de barrido, dirección de barrido horizontal. En la figura 3.1 se muestra un esquema de un cantilever, punta y las características mecánicas y las dimensiones del cantilever utilizado se muestra en la tabla 3.2.

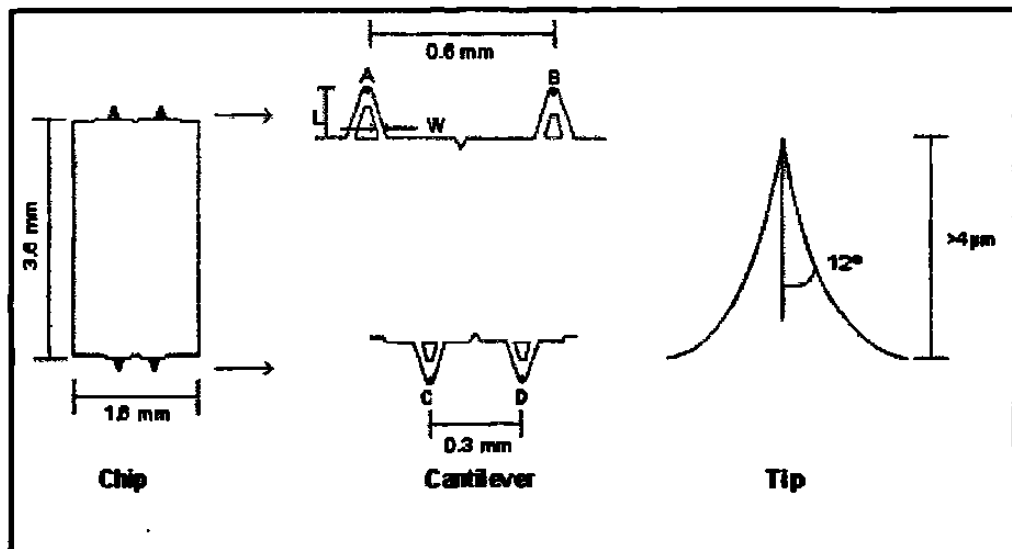


Figura 3.1. a) Esquema de un cantilever y punta.

Tabla 3.2.- Características mecánicas y dimensiones del cantilever utilizado³⁷.

Longitud del cantilever (L)	180 μm
Ancho del cantilever (W)	25 μm
Espesor del cantilever	1 μm
Fuerza constante	0.26N/m
Frecuencia de resonancia	40KHz

3.4.2.- Análisis de rugosidad.

Empleando el método de ventanas de ancho variable, por desviación estándar, se analizaron alrededor de 20 imágenes obtenidas por la AFM de 512x512 píxeles a diferentes tamaños de barrido de la topografía de películas enfriadas a velocidades de $1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$, extrayéndose 250 perfiles de alturas por cada imagen. Se utilizó software prestamente desarrollado en nuestras instalaciones² para interpretar los archivos de datos de imágenes producidas por el AFM y para el análisis de número de perfiles ordenados en series de parejas ordenadas (x,z) lo cual da como resultado la media aritmética de las desviaciones estándar $W[r]$ para cada tamaño de ventana analizada (r). Para determinar el exponente de rugosidad se empleó software comercial.

Se empleó como punta un ultralever y, aplicando diferentes magnitudes de fuerza, se encontró la fuerza óptima a la que el ultralever no daña la muestra alterando los datos recolectados. Determinada la magnitud de la fuerza óptima, que osciló entre 12 y 14 nN, se prosiguió a la construcción y al análisis de las imágenes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1.- Caracterización de la materia prima.

4.1.1.- Espectrometría de infrarrojo.

En la figura 4.1 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido para el *i*-PP, donde se observan las bandas características de los grupos CH₂ alrededor de los 1454.77 y los CH₃ alrededor de los 1370.46cm⁻¹. Este espectro se comparó con un estándar del polipropileno³⁸ asegurándonos que se trabajó con el material propuesto.

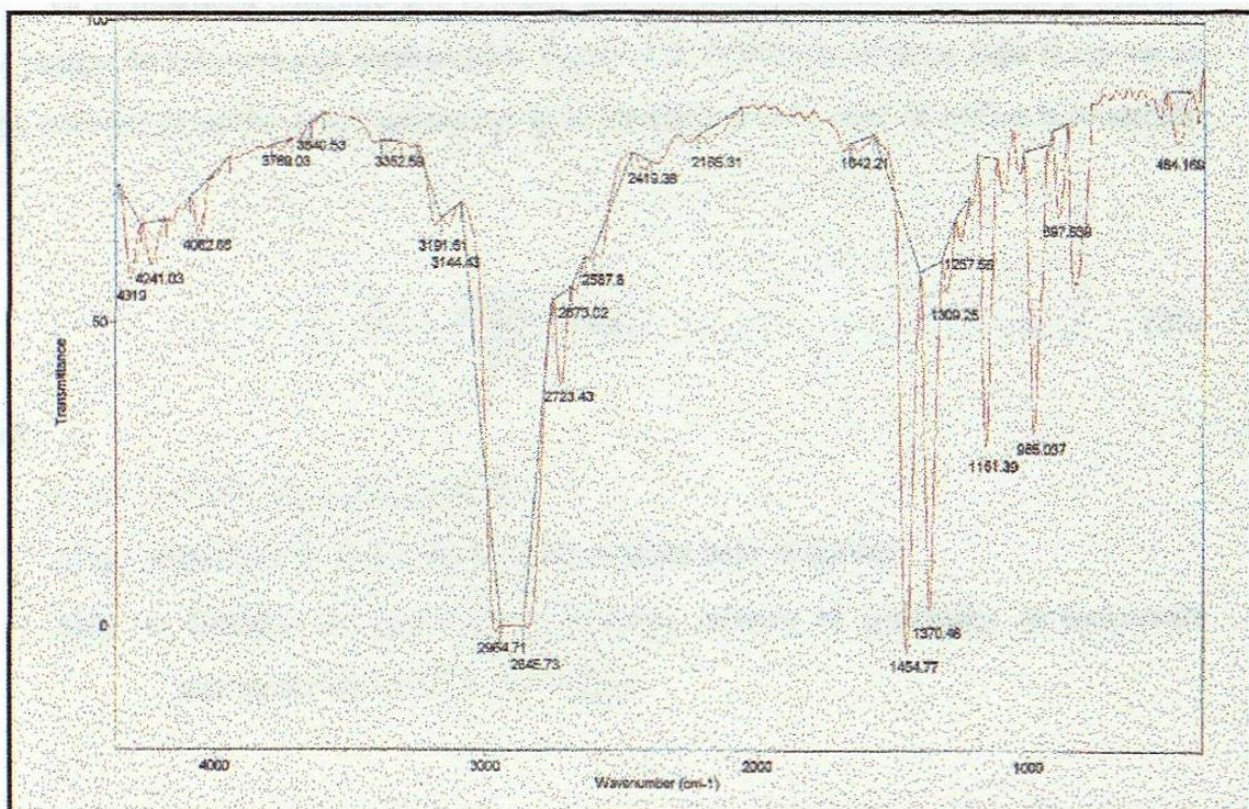


Fig.4.1.- Espectro de infrarrojo del polipropileno isotáctico (*i*-PP)

4.1.2.- Cromatografía de permeación en gel.

De acuerdo a lo descrito en el punto 3.2.2, se determinó la distribución del peso molecular para el *i*-PP utilizado. En la tabla 4.1 se muestra los parámetros obtenidos que definen esta distribución.

Tabla 4.1.- Datos cuantitativos característicos de la muestra utilizada del i-PP.

Peso molecular promedio en número (Mn) (gr/mol)	Peso molecular promedio en peso (Mw) (gr/mol)	Indice de dispersión (gr/10min)
45117	232066	5.14

4.1.3.- Calorimetría diferencial de barrido.

El termograma obtenido con el DSC muestra las transiciones térmicas presentes en el rango de temperaturas establecidas, figura 4.2. Midiendo el área bajo la curva se puede calcular de grado de cristalización de la muestra para lo cual se utiliza la ecuación 30¹⁸:

$$(1-\lambda)\% = \frac{(\Delta H_{fm})}{\Delta H_{fc}} \times 100 \quad (30)$$

donde:

$(1-\lambda)$ → Grado de cristalinidad (%)

ΔH_{fm} → Entalpía de fusión de la muestra (área bajo la curva).

ΔH_{fc} → Entalpía de fusión en equilibrio, cuando el polímero se encuentra totalmente en su forma cristalina.

La entalpía de fusión analizada tiene un valor de 86.2 J/gr. Si consideramos que la entalpía de fusión en equilibrio para el *i*-PP es de 198 J/gr³⁹, entonces la muestra analizada tendrá un grado de cristalización de 43.53%.

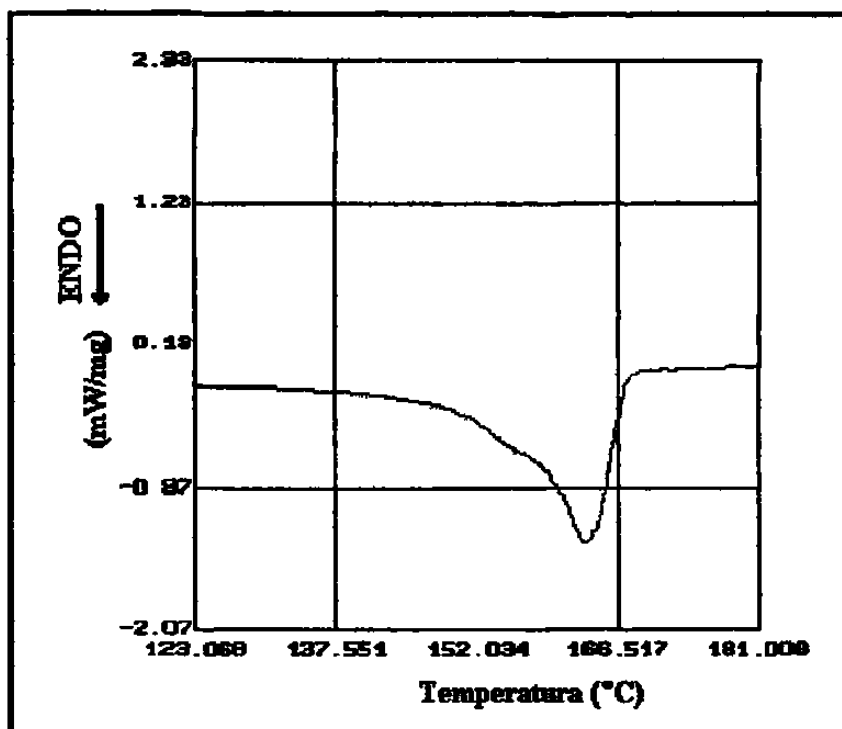


Fig. 4.2.-Termograma de fusión a 10°C/min del *i*-PP.

Tabla 4.2.- Propiedades térmicas de la muestra utilizada del *i*-PP.

T _m (°C)	ΔH _f (J/gr)	(1-λ)
163.22	86.2	43.53

4.2.- Caracterización térmica de la cristalización.

4.2.1.- Cristalización.

Las películas de *i*-PP a diferentes velocidades de enfriamiento ($1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$), describieron las siguientes curvas exotérmicas mostradas en la figura 4.3.

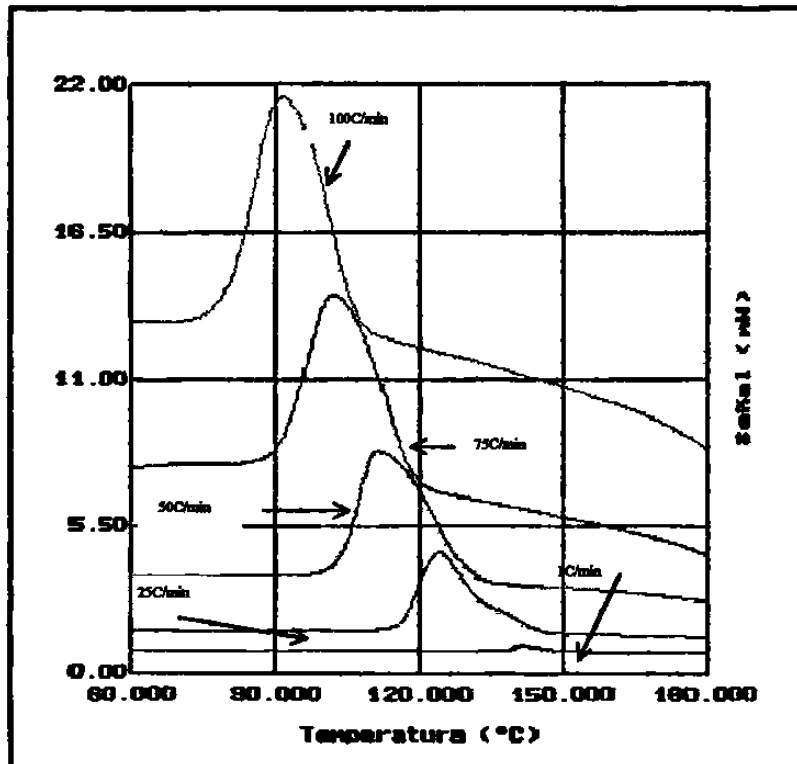


Fig. 4.3.-Curvas térmicas de muestras de *i*-PP a velocidades de enfriamiento de $1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la tabla 4.3 se muestra las características térmicas de películas de *i*-PP a diferentes velocidades de enfriamiento.

*Tabla 4.3.- Características térmicas de películas de *i*-PP a diferentes velocidades de enfriamiento.*

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Temperatura inicial de cristalización (°C)	Temperatura pico de cristalización (°C)
1	152.3	141.9
25	137.7	124.2
50	130.3	111.4
75	118.8	102.4
100	107.4	88.13

4.2.2.- Fusión.

Después de tratar las muestras de *i*-PP a diferentes velocidades de enfriamiento, se realizó la prueba de fusión utilizando el DSC previamente calibrado con estándares de In y Zn. En la gráfica 4.5 se muestra las curvas endotérmicas generadas en las muestras tratadas a velocidades de enfriamiento de $1 \leq C_r \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$. En la tabla 4.4 se muestra las características térmicas de fusión a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de películas de *i*-PP tratadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

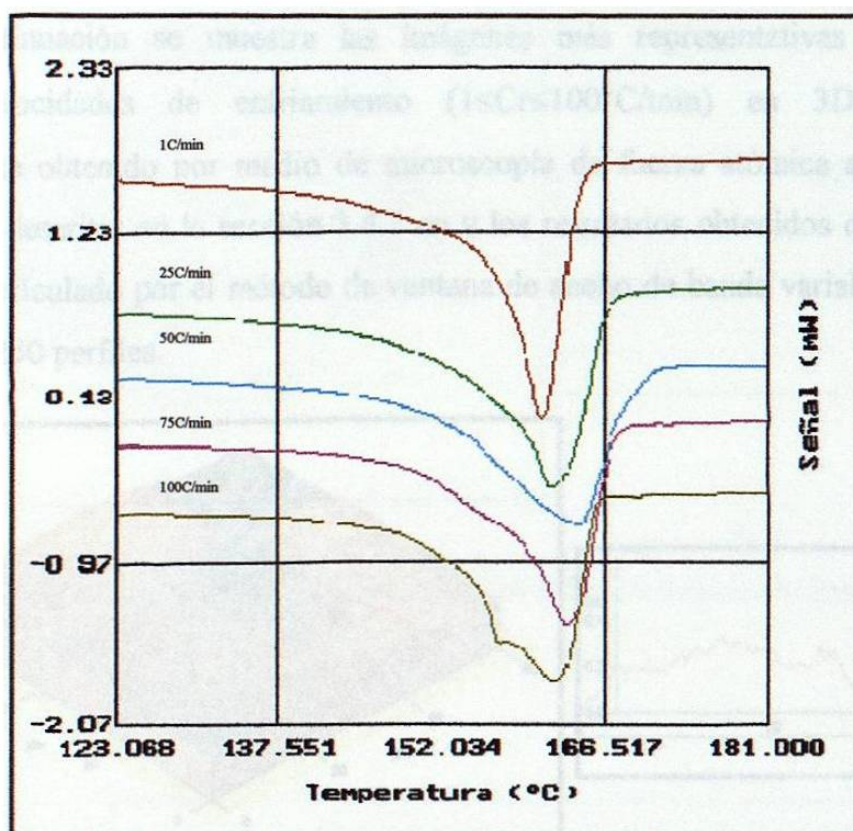


Fig. 4.4.- Curvas térmicas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min de muestras de *i*-PP enfriadas a $1 \leq Cr \leq 100$ °C/min.

Tabla 4.4.- Características térmicas a 10°C/min de velocidad de calentamiento en películas de *i*-PP tratadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

Velocidad de enfriamiento (°C/min)	Temperatura inicial de fusión (°C)	Temperatura pico de fusión (°C)	Grado de Cristalización (1-λ) (%)
1	153.6	161.0	48.6
25	145.2	162.0	49.8
50	148.1	164.2	46.9
75	146.8	163.2	43.2
100	149.4	162.1	43.0

4.3.- Microscopía de fuerza atómica.

4.3.1.- Obtención de imágenes y análisis de rugosidad.

A continuación se muestra las imágenes más representativas obtenidas a diferentes velocidades de enfriamiento ($1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$) en 3D, un perfil correspondiente obtenido por medio de microscopía de fuerza atómica a condiciones anteriormente descritas en la sección 3.4.2 en y los resultados obtenidos del exponente de rugosidad calculado por el método de ventana de ancho de banda variable; en donde se analizaron 250 perfiles.

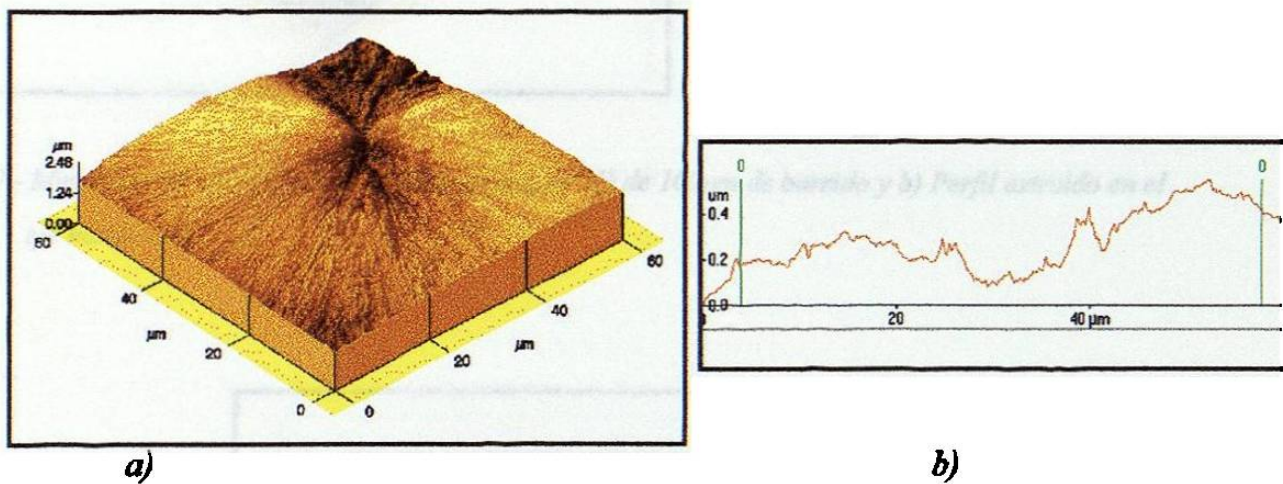


Fig.4.5.- Muestra *i*-PP enfriada a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, a) imagen 3D de $60\mu\text{m}$ de barrido y b) Perfil extraído en el eje horizontal.

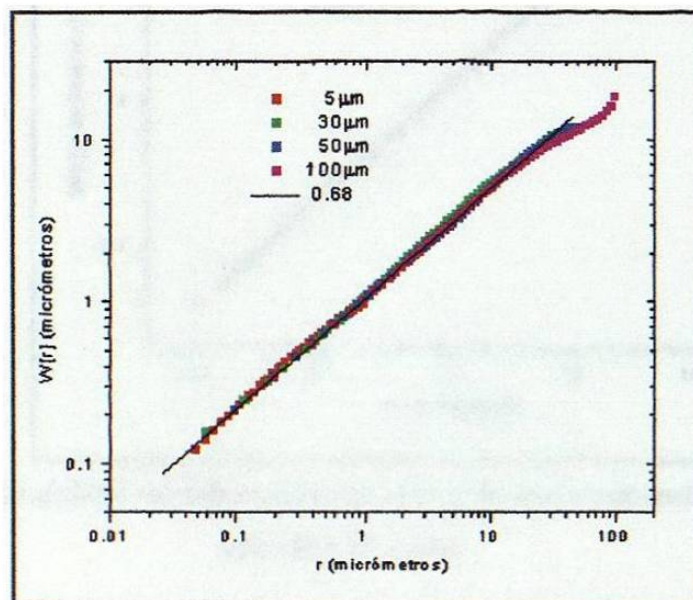


Fig. 4.6.- Gráfica de autoafinidad obtenida mediante el método de ventana de ancho variable de muestra enfriada a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

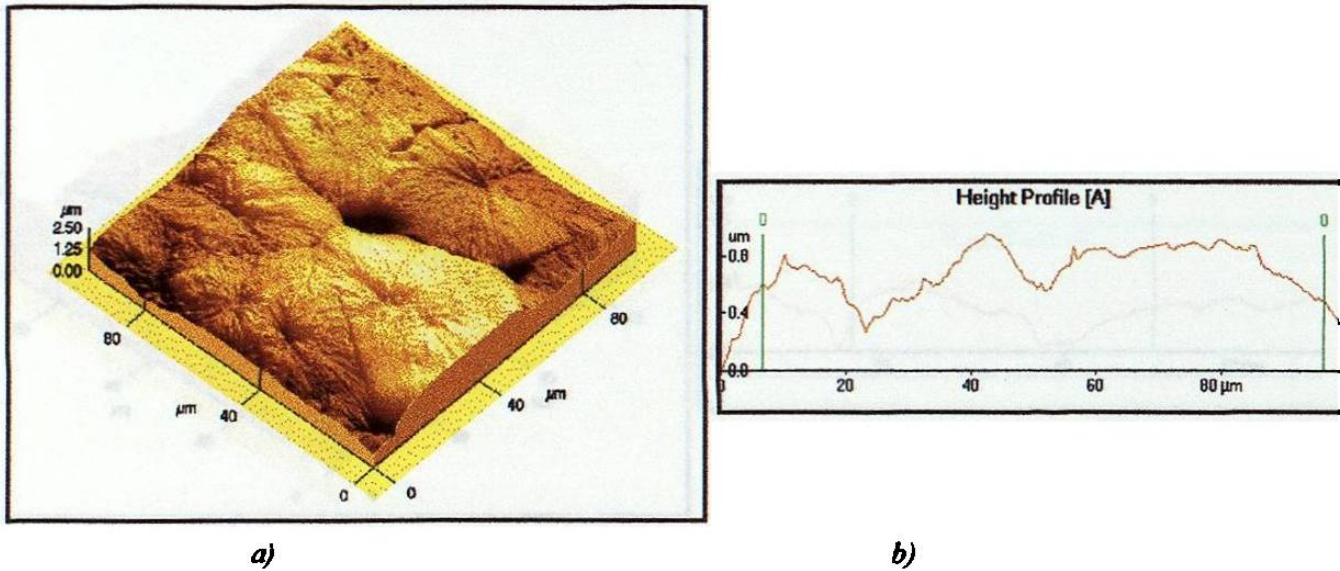


Fig.4.7.- Muestra *z*-PP enfriada a 25 °C/min, a) imagen 3D de 100 μm de barrido y b) Perfil extraído en el eje horizontal.

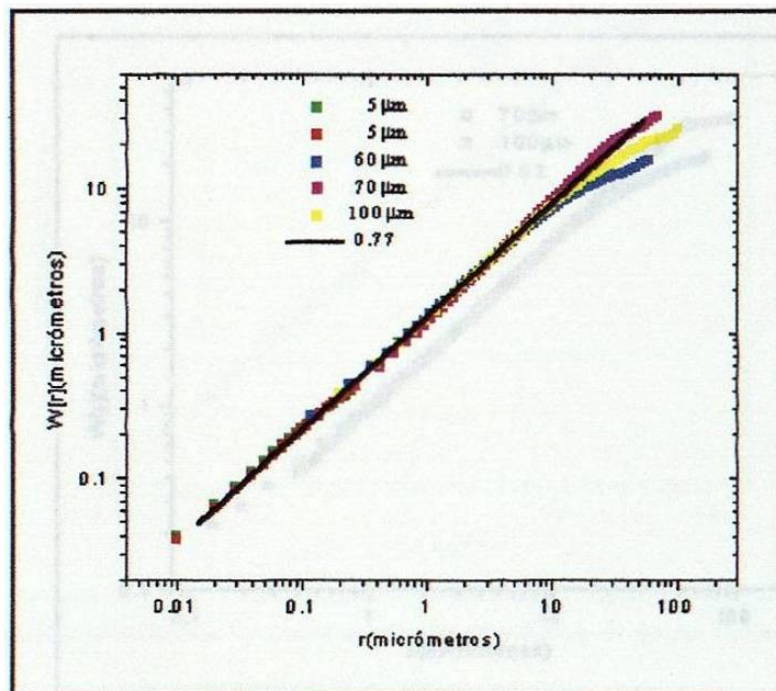


Fig. 4.8.- Gráfica de autoafinidad obtenida mediante el método de ventana de ancho variable de muestra enfriada a 25 °C/min.

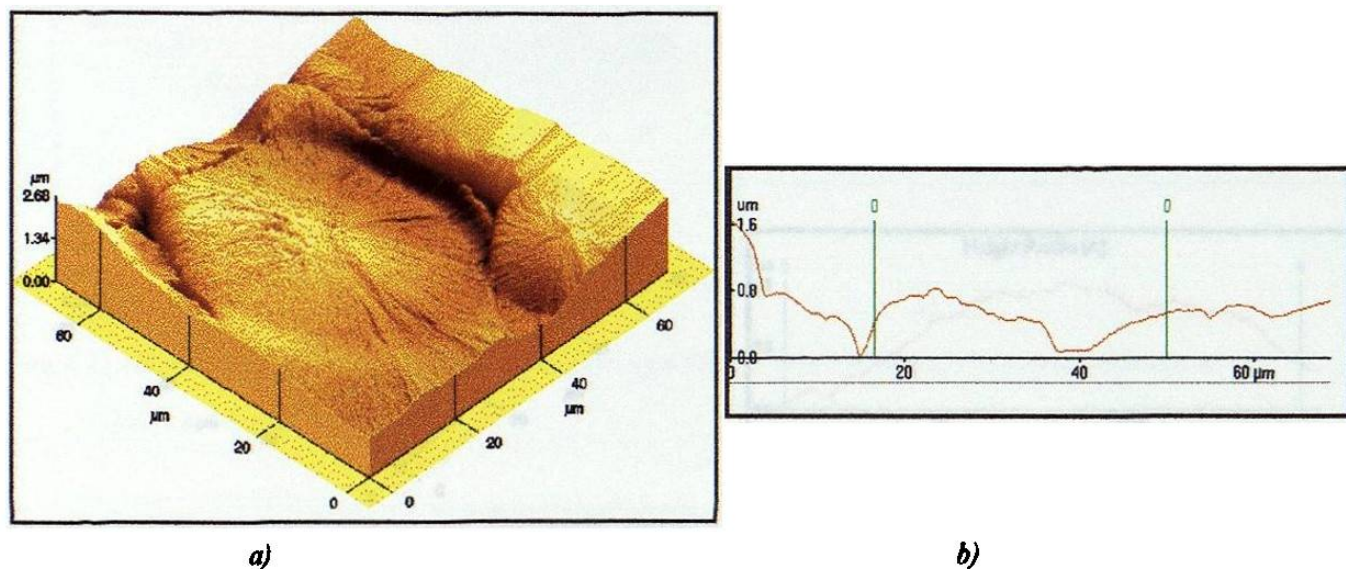


Fig.4.9.- Muestra *i*-PP enfriada a 50°C/min, a) imagen 3D de 70μm de barrido y b) Perfil extraído en el eje horizontal.

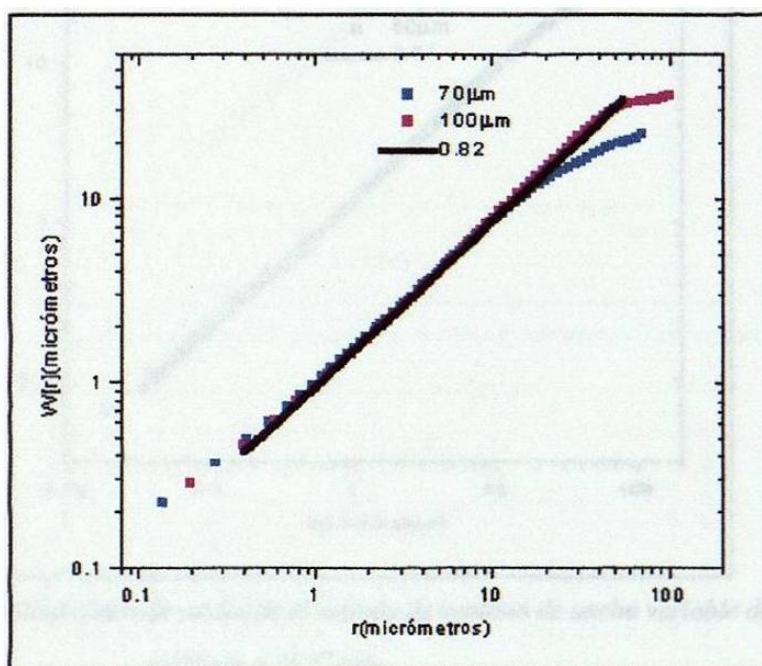


Fig. 4.10.- Gráfica de autoafinidad obtenida mediante el método de ventana de ancho variable de muestra enfriada a 50°C/min.

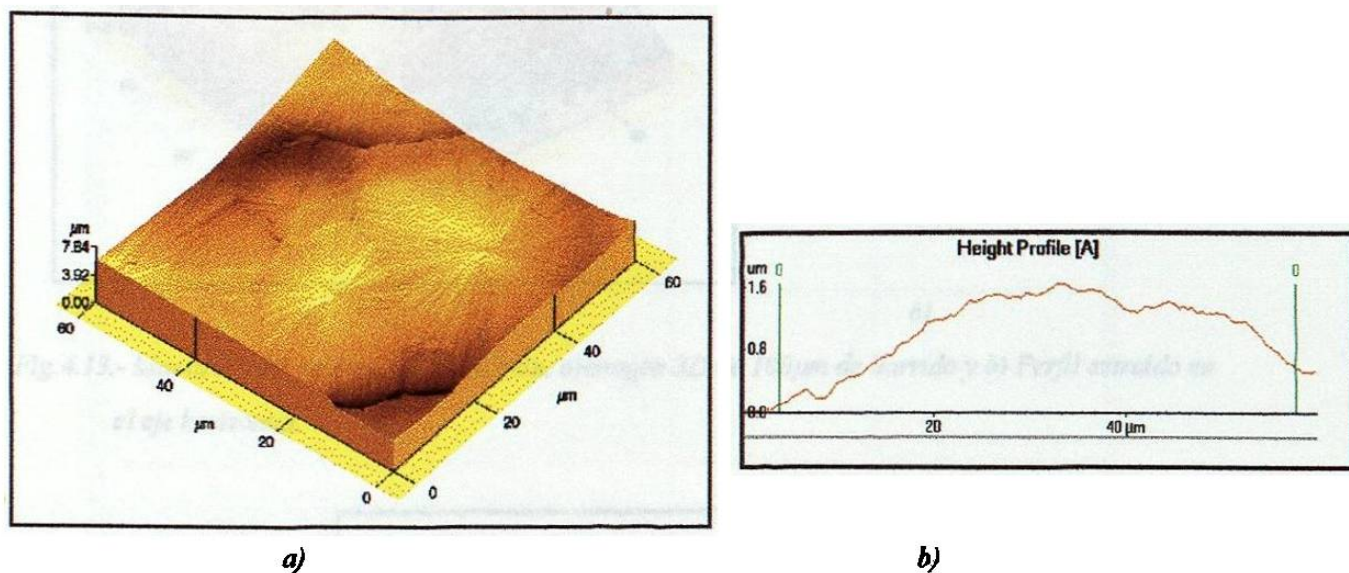


Fig.4.11.- Muestra *i*-PP enfriada a 75 °C/min, a) imagen 3D de 60 μm de barrido y b) Perfil extraído en el eje horizontal.

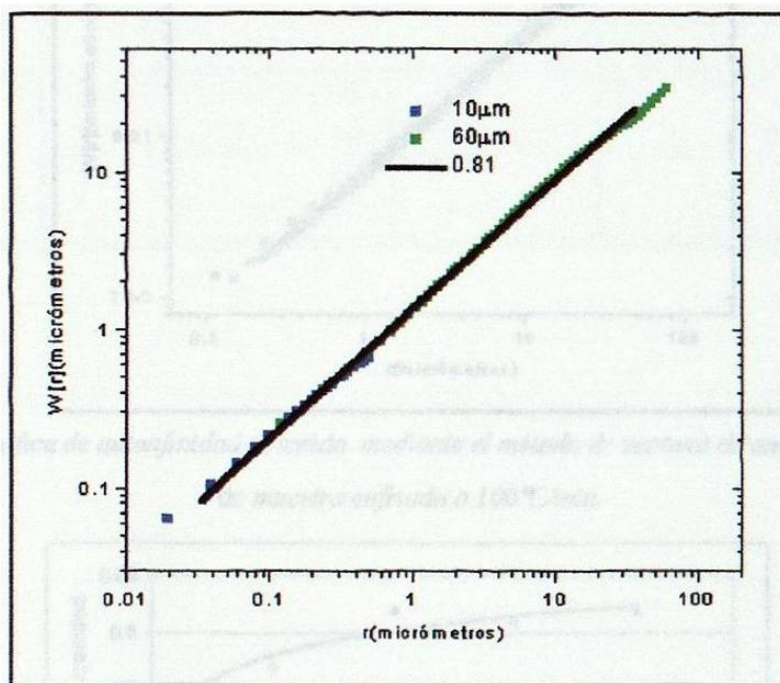


Fig. 4.12.- Gráfica de autoafinidad obtenida mediante el método de ventana de ancho variable de muestra enfriada a 75 °C/min.

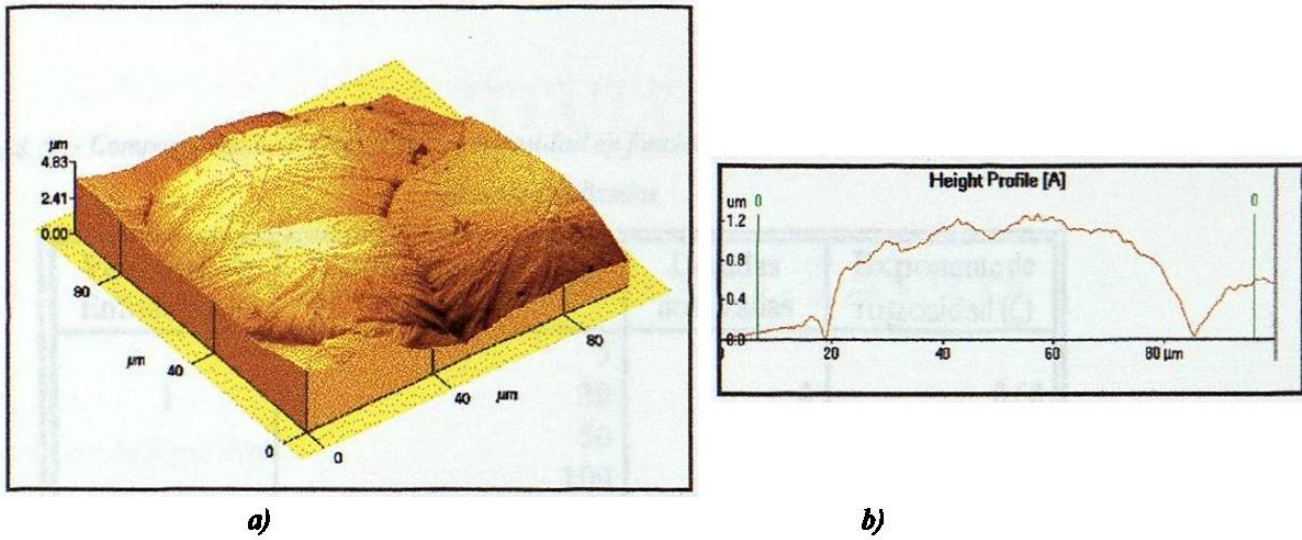


Fig.4.13.- Muestra z-PP enfriada a 100°C/min, a) imagen 3D de 100 μm de barrido y b) Perfil extraído en el eje horizontal.

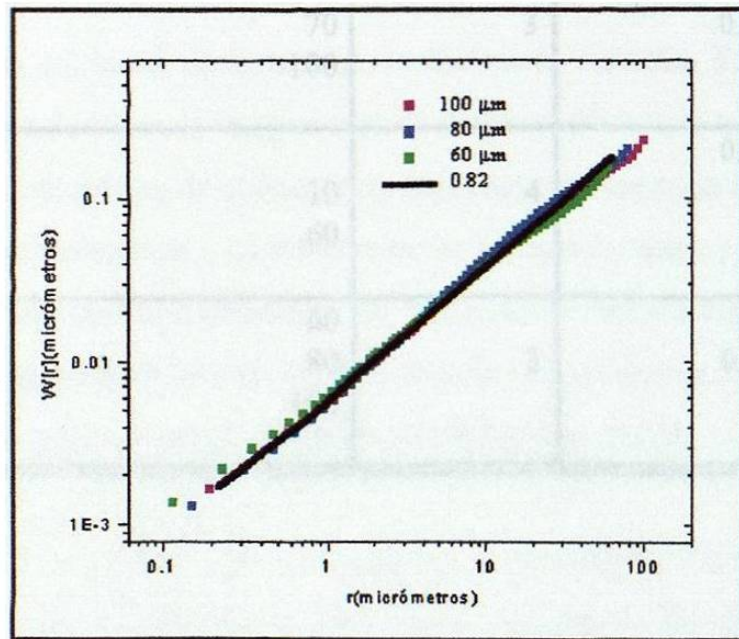


Fig. 4.14.- Gráfica de autoafinidad obtenida mediante el método de ventana de ancho variable de muestra enfriada a 100°C/min.

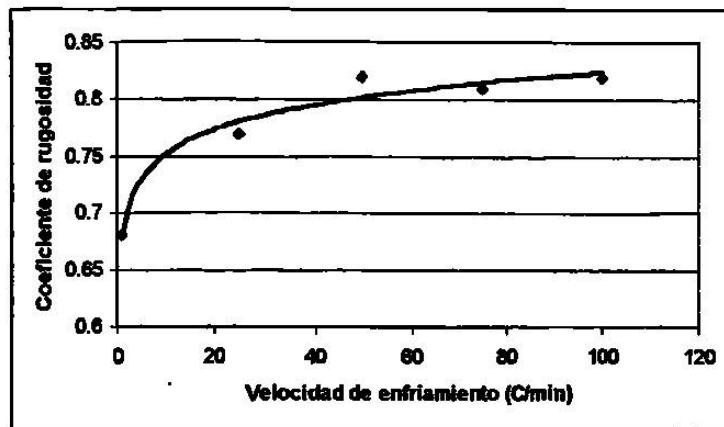


Fig.4.15.- Exponente de rugosidad en función de la velocidad de enfriamiento.

Tabla 4.5.- Comportamiento del exponente de rugosidad en función de la velocidad de enfriamiento en las décadas analizadas

Velocidad de Enfriamiento	Tamaños de barrido (μm)	Décadas analizadas	Exponente de rugosidad (ζ)
1	5 30 50 100	4	0.68
25	5 60 70 100	4	0.77
50	70 100	3	0.82
75	10 60	4	0.81
100	60 80 100	3	0.82

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1.- Cristalización.

A velocidades de enfriamiento bajas el proceso que gobierna es el de crecimiento esferulítico debido al excedente de energía en el sistema. A bajos subenfriamientos el ΔG disminuye en magnitud pero mantiene su signo negativo, esto implica que el radio crítico se incrementa y la velocidad de formación de núcleos se reducirá. En la figura 4.5.a se muestra un barrido de $60\mu\text{m}$, la imagen captada es sólo el núcleo de la esferulita. Como ya se mencionó, a velocidades de enfriamiento bajas hay un excedente energético, el movimiento de cadenas poliméricas y la difusión de las mismas aumenta permitiendo que el material libre se incorpore al crecimiento del cristal. La superficie expuesta será más rugosa ya que incorpora mayor fracción másica de polímero cercano a la superficie dejando solo una fracción menor de material amorfo recubriendo el cristal.

En la gráfica 4.3 se muestra los termogramas a diferentes velocidades de enfriamiento, en ésta se observa un desplazamiento en la temperatura de cristalización en las curvas exotérmicas. A altas velocidades de enfriamiento la temperatura de cristalización disminuye dado que la ΔG es más negativa, por lo tanto se incrementa la velocidad de formación de núcleos con radios críticos pequeños y el crecimiento subsecuente es menor debido a la baja difusión que las condiciones del sistema permite. A bajas velocidades de enfriamiento ocurre lo contrario.

De lo anterior, puede concluirse que el radio crítico del núcleo y su energía libre están determinados por el subenfriamiento. A altas velocidades de enfriamiento la temperatura de cristalización disminuye gobernando la nucleación y el crecimiento del cristal disminuye por la baja difusión de las cadenas del polímero. En la tabla 4.3 se

muestra la influencia de la velocidad de enfriamiento en la temperatura de cristalización, donde se observa que a mayores velocidades de enfriamiento la temperatura de cristalización disminuye.

5.2.- Fusión.

En la figura 4.4 se registra un decremento en el área bajo las curvas endotérmicas cuando la velocidad de enfriamiento incrementa, además la amplitud del valle asociado al calor latente de fusión aumenta. Esto se debe a que a altas velocidades de enfriamiento se forman morfologías de tamaño pequeño e imperfectas en su geometría por lo que la fusión de las esferulitas varía. En consecuencia, el cambio de fase sólido-líquido se empieza a temperaturas bajas.

La energía empleada para la formación de las esferulitas es mayor conforme incrementa el tiempo en la cristalización, por lo que la entalpía de fusión empleada para destruir el cristal es mayor conforme disminuye la velocidad de enfriamiento. Por lo tanto, la magnitud de la entalpía de fusión es mayor cuando disminuye la velocidad de enfriamiento y en consecuencia el grado de cristalización incrementa tal como se muestra en la tabla 4.4.

En la figura 4.4 se observa un incremento en la amplitud del valle asociado a la fusión de la muestra enfriada a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, además de un brazo secundario. Este brazo secundario se asocia con morfologías desarrolladas tipo esferulita y además de la α que es la más común en el *i*-PP.

En las figuras 4.5a, 4.7a, 4.9a, 4.11a y 4.13a, se muestran imágenes AFM de la morfología generada en dichas velocidades de enfriamiento, en éstas se aprecia el incremento del tamaño esferulítico al disminuir la velocidad de enfriamiento.

5.3.- Exponente de rugosidad.

El análisis de rugosidad fue realizado mediante el método de ventana de ancho de banda variable a las películas enfriadas a diferentes velocidades ($1 \leq Cr \leq 100^\circ\text{C}/\text{min}$). En este análisis se utilizaron los datos de los perfiles de alturas de diferentes tamaños de barrido, corroborando que las superficies de crecimiento presentan rasgos de autoafinidad.

Esta conducta autoafin se confirmó y se cuantificó al efectuar el análisis estadístico mediante el cálculo de la media aritmética de la desviación estándar de la distribución de las alturas de las superficies de crecimiento $[W(r)]$ recopiladas en AFM. Al graficar logarímicamente los resultados del análisis estadístico $W(r)$ contra el tamaño de ventana se genera una línea recta cuya pendiente es la magnitud del exponente de rugosidad (ζ). Estas gráficas se realizaron en intervalos de hasta 4 décadas de magnitud.

Para cada velocidad de enfriamiento de *i*-PP se obtuvieron diferentes valores de ζ . En la figura 4.15 se muestra cómo el exponente de rugosidad aumenta conforme la velocidad de enfriamiento se incrementa. Esto es debido a que a altas velocidades de enfriamiento la fracción volumétrica de las esferulitas es tan baja y su tamaño tan pequeño que quedan embebidas en una matriz de material amorfo.

Para poder comprender el fenómeno antes descrito basta considerar un caso extremo, en éste el material amorfo predomina totalmente y las fluctuaciones estadísticas termodinámicas son nulas, bajo el esquema propuesto, el exponente de rugosidad tenderá a la unidad para esta situación; este es el caso del estado fundido que presenta una superficie totalmente lisa en el equilibrio.

En la tabla 4.5 se muestra el comportamiento del exponente de rugosidad en función de la velocidad de enfriamiento en las décadas analizadas. Se puede observar como el exponente de rugosidad incrementa al disminuir la velocidad de enfriamiento.

Esto es, el exponente de rugosidad se relaciona con los procesos involucrados en la cinética de cristalización, y también se puede relacionar con la morfología obtenida.

A velocidades altas de enfriamiento el proceso que gobierna es el de nucleación por la alta extracción de energía en el sistema. Debido al subenfriamiento aplicado el ΔG de formación de un núcleo se vuelve más negativo, por lo que el radio crítico para la formación de un núcleo disminuye también y, tal como fue descrito por Tumbull y Fischer la velocidad de formación de núcleos aumenta. Por esta razón a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ las esferulitas tienen predominantemente radios de $30\mu\text{m}$ a $40\mu\text{m}$ como se muestra en la figura 4.13.a.

A menor tiempo empleado en la cristalización existe una mayor cantidad de material amorfo recubriendo el cristal. Esto se debe a que el material empieza a cristalizar a temperaturas bajas, por lo que el movimiento de las cadenas que constituyen del *i*-PP disminuye incorporando menor fracción másica del polímero dejando una fracción mayor de material amorfo. El acomodo de material amorfo en espacios no ocupados por esferulitas genera una superficie más homogénea.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1.- CONCLUSIONES.

- Las superficies expuestas en muestras del *i*-PP enfriadas a diferentes velocidades de enfriamiento presentan un comportamiento autoafín, y pueden ser caracterizadas por la geometría de fractales.
- La rugosidad de la superficie está en función de la velocidad de enfriamiento. El exponente de rugosidad se incrementa conforme la velocidad de enfriamiento aumenta, dando valores desde 0.68 a 1°C/min hasta 0.82 a 100°C/min. Esta variación se debe a que al incrementar la velocidad de enfriamiento, la velocidad de nucleación incrementa formando núcleos de tamaño estable a temperaturas bajas y por consiguiente la difusión disminuye formando cristales con fracción másica menor inmersos en una matriz amorfa mayor.
- El grado de cristalización disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento, porque se forman morfologías de tamaño pequeño cuando el cambio de fase sólido-líquido comienza a temperaturas bajas por lo que la magnitud de la entalpía de fusión disminuye. Como la velocidad de enfriamiento está relacionada con la rugosidad superficial, por consiguiente, la rugosidad superficial está relacionada con el grado de cristalización.
- El material amorfo libre que durante la cristalización está presente embebido en el material cristalino generando superficies que tienden a la unidad en sus valores de exponente de rugosidad. Conforme la velocidad de enfriamiento aumenta, el grado de cristalización disminuye generando superficies menos rugosas.

6.2.- RECOMENDACIONES.

- **Aplicar otras técnicas de análisis topográfico aparte a la del AFM como el SEM, perfilometría, para analizar más décadas de amplificación y así determinar la longitud de correlación.**
- **Analizar otros materiales de interés como el PE y el PET en cristalización dinámica para relacionar la rugosidad superficial con la velocidad de enfriamiento.**
- **Analizar materiales no cristalinos como el PS en cristalización dinámica para ver el comportamiento del exponente de rugosidad a diferentes velocidades de enfriamiento.**
- **Continuar con el análisis autoafín en superficies de cristalización isotérmica en materiales de alto consumo. Debido a que los experimentos isotérmicos permitiría relacionar propiedades físicas y termodinámicas cuyas magnitudes son bien conocidas a temperatura constante.**