Resumen

En este trabajo se realizó un análisis topográfico de la superficie de películas de poli tereftalato de etilen glicol (PET) cristalizadas dinámicamente. El objetivo fue determinar si existe una relación entre las condiciones de cristalización (velocidad de enfriamiento) y la rugosidad de la superficie de PET. Esto se podrá utilizar para fundamentar futuros desarrollos tecnológicos en el control de propiedades del plástico. El material bajo estudio consistió en películas de PET comercial, las cuales se enfriaron dinámicamente en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) a diferentes velocidades (1, 10, 25, 30, 50 °C/min) hasta por debajo de su temperatura de transición vítrea. Algunas películas fueron enfriadas súbitamente en N_2 líquido partiendo de su estado fundido. La rugosidad de la superficie de ambos tipos de películas fue evaluada cuantitativamente mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) en su modalidad de contacto, para lo cual fue necesario determinar las condiciones óptimas de operación, encontrando una rango de fuerza óptima del orden de 1.3 nN disminuyendo hasta 0.3 nN y una frecuencia de barrido del orden de 1.2 hasta 0.5 Hz conforme el tamaño de barrido disminuía desde 10 a 1.5 μm. Usando tales condiciones de operación se obtuvo la distribución de alturas de las superficies de PET. El análisis de los perfiles de altura se realizó utilizando el método de covarianza, obteniendo así el exponente de rugosidad. Los resultados obtenidos indican que las superficies de PET enfriadas dinámicamente muestran un comportamiento autoafín y se encontró que el exponente de rugosidad permanece invariante (ζ=0.70) ante diferentes condiciones de cristalización dinámica, así mismo se deduce que las fuerzas que influyen en la deformación de la superficie del PET (cristalización, viscosidad y tensión superficial) determinan que la superficie de PET esté cubierta siempre por material amorfo con la misma rugosidad.

Capítulo 1
Introducción

La importancia que tienen las características superficiales de los materiales plásticos sobre una gran cantidad de propiedades es indiscutible. El primer contacto que tienen los materiales con sus alrededores es a través de la superficie y un gran número de propiedades como fricción, brillo, permeabilidad, adhesión, desgaste, etc. dependen de ésta. Usualmente para caracterizar qué tan irregular es una superficie se determina la Rugosidad promedio (R_{ave}) o la Rugosidad raíz media cuadrada(R_{rms}); sin embargo, los resultados obtenidos no son representativos ya que sus magnitudes pueden ser muy diferentes para la misma superficie si ésta se mide con diferentes instrumentos, o a diferentes magnificaciones. Es aquí donde los conceptos de la Geometría Fractal se pueden aplicar al análisis de distintos fenómenos presentes en la superficie de los materiales[1], como lo es la propagación de grietas[2], la fractura[3] y la rugosidad[4], siendo ésta última en donde se centra este trabajo. Con la ayuda de conceptos derivados de esta geometría será posible calcular un exponente de rugosidad cuyo valor será independiente de la escala de medición.

La Geometría Fractal es un nuevo lenguaje que se expresa mediante algoritmos[5], es una rama de las matemáticas relativamente nueva pues se le ha dado aplicación hace no más de 30 años en disciplinas como finanzas, medicina, ciencias del suelo[6-8], etc. En ciencia de los materiales ha tenido mucha aplicación en la caracterización de superficies de fractura tanto cerámicas, plásticas y metálicas[9-11]. Ahora bien, las condiciones de cristalización afectan las propiedades de un material de tal manera, que en el caso del poli tereftalato de etilen glicol (PET), éste presenta diferentes comportamientos, siendo transparente cuando se enfría rápidamente, evitando así la cristalización, translúcido, e

incluso blanco, cuando el enfriamiento no es lo suficientemente rápido. La mayor parte de los estudios de cinética de cristalización reportados en la literatura están limitados a condiciones ideales en las que la presión o la temperatura permanecen constantes. Sin embargo en situaciones reales, como lo son la extrusión e inyección de polímeros, el material se somete a múltiples cambios ya que se enfría desde el fundido propiciando una cristalización dinámica, la cual influencia drásticamente las propiedades características del artículo terminado. Por tal motivo es de gran interés estudiar, e incluso predecir, la rugosidad del polímero en función de la dinámica de cristalización.

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo se plantea como objetivo analizar el efecto de las diferentes condiciones de cristalización dinámica sobre la rugosidad de la superficie de películas de PET para generar fundamentos de futuros desarrollos tecnológicos en el control de propiedades del mismo. Lo anterior se efectuó utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Las superficies a analizar se obtuvieron mediante el uso de DSC cristalizando películas delgadas de PET (entre 5-10mg.) desde el estado fundido hasta por debajo de la temperatura de transición vítrea (Tg), otras fueron fundidas en una plancha y enfriadas súbitamente en N_2. Se usó el microscopio de fuerza atómica en su modalidad de contacto para obtener la distribución de alturas que caracterizan la superficie del material en escalas de nanómetros a micras, y mediante la aplicación de la geometría de fractales se obtuvo el exponente de rugosidad (ζ) de las superficies analizadas. El método utilizado en este trabajo para analizar la distribución de alturas a lo largo del perfil y calcular el exponente de rugosidad es el de covarianza, ya que este es el método más recomendado de análisis autoafín de perfiles pequeños como los generados por el AFM.[12]

Objetivo e Hipótesis

Partiendo de la hipótesis de que existe una estrecha relación entre la rugosidad y las condiciones de cristalización, en este trabajo se plantea como objetivo encontrar una relación entre las condiciones de cristalización (velocidad de enfriamiento) y la rugosidad de la superficie de PET mediante el uso de microscopía de fuerza atómica, calorimetría diferencial de barrido y la aplicación de la geometría de fractales para generar fundamentos de futuros desarrollos tecnológicos en el control de propiedades del material.

Capítulo 2
Antecedentes y Fundamentos

2.1 Cristalización de polímeros

2.1.1 Generalidades

La cristalización de polímeros es un fenómeno complejo que involucra dos procesos consecutivos: la formación de un núcleo y su subsecuente crecimiento[13]. Los núcleos aparecen en el interior de la masa cuando el polímero se enfría a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión al equilibrio (Tm°), el núcleo puede crearse por fluctuaciones termodinámicas de la estructura local del polímero (nucleación homogénea) o sobre la superficie de partículas insolubles distribuidas aleatoriamente en el fundido (nucleación heterogénea). La nucleación que predomina normalmente es la heterogénea debido a que la fluctuaciones termodinámicas son muy pequeñas en magnitud mientras que las impurezas están siempre presentes en cantidades significativas en el polímero[14]. Posteriormente, el crecimiento del núcleo puede generarse en una dimensión dando como resultado una barra, en dos dimensiones generando un disco o en tres dando lugar a una esfera. La cristalización de polímeros toma lugar en un rango de temperaturas limitado por la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de fusión al equilibrio (Tm°). Cuando la cristalización de un polímero se analiza en este rango de temperaturas la rapidez de cristalización muestra una dependencia sobre la temperatura, generándose un comportamiento de campana tal como lo muestra la fig. 1. Este comportamiento característico de la curva es producto del control de la nucleación (Termodinámica) a altas temperaturas y la difusión (Cinética) a bajas temperaturas.

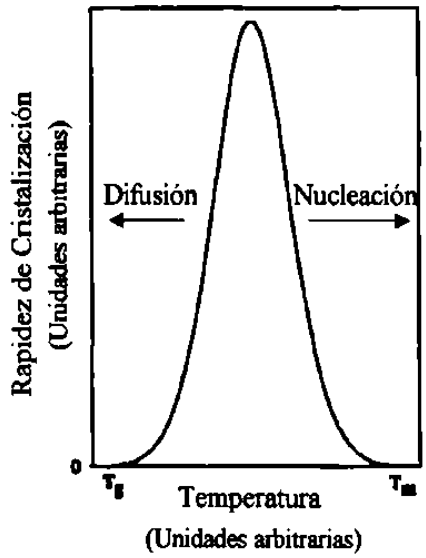


Figura 1 La rapidez de cristalización en función de la temperatura

Tal curva puede describirse fácilmente usando modelos simples de procesos de cristalización los cuales producen la siguiente ecuación:

$$G = G_o \exp(-\Delta F^* / KT) \exp(-\Delta U^* / KT) \qquad [1]$$ [15]

Donde: G es la rapidez de crecimiento a una temperatura T, G_0 es un factor pre-exponencial, ΔF^* es la energía de activación para generar el proceso, ΔU^* es la energía libre de formación del núcleo crítico. Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen de la estructura química, distribución de pesos moleculares y las condiciones de cristalización. El control de la cristalización da lugar a una amplia gama de propiedades entre las cuales el tamaño de los cristales y el grado de cristalinidad afectan el uso industrial y tecnológico del material. En la cristalización de polímeros se observan altos órdenes de organización y las esferulitas que serán descritas en los siguientes secciones son características de los polímeros que son cristalizados a partir del fundido.

2.1.2 Cristales poliméricos [15]

La cristalización de polímeros puede efectuarse mediante tres formas: a partir de soluciones en donde pueden obtenerse monocristales, mediante deformación de sólido y por

enfriamiento a partir del estado fundido en el que se obtienen principalmente estructuras policristalinas denominadas esferulitas

2.1.2.1 Monocristales

Un monocristal toma la forma de una lámina delgada y alargada en donde las moléculas atraviesan la lámina perpendicularmente a la superficie de doblado, y los cabos sueltos son los extremos de las macromoléculas que quedan fuera del cristal, este modelo es descrito en la figura 2.

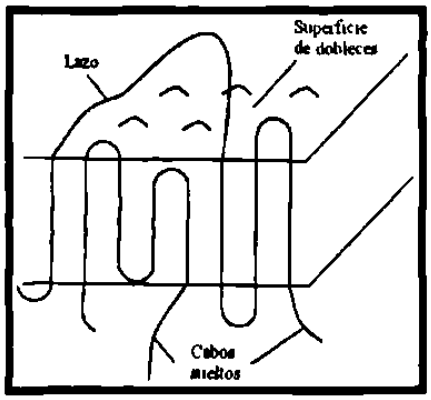


Figura 2 "Modelo cristalino"

La descripción de este "modelo cristalino" no es muy común ya que la mayoría de los cristales contienen grandes cantidades de defectos, enmarañamientos y dislocaciones.

2.1.2.2 Esferulitas [13]

Las esferulitas son una característica de los polímeros que son cristalizados a partir del estado fundido, son estructuras simétricas esféricas que muestran una cruz de malta cuando se observan con polarizadores cruzados en microscopía óptica. Dentro de estos cristales se alternan regiones cristalinas y amorfas denominadas estructuras laminares. Hasta antes de 1963 el estudio morfológico de las esferulitas fue esporádico, sin embargo en ese mismo año Keith y Padden establecieron que el proceso de cristalización en forma de esferulitas se dividía en 2 partes: la primera llamada cristalización primaria en donde

láminas alargadas crecen hacia el exterior hasta donde el crecimiento de éstas fuera impedido por el choque con otras esferulitas y una segunda etapa llamada cristalización secundaria en donde los espacios amorfos se llenan con cristales.

2.1.3 Modelos de cristalización [16]

Existen 2 puntos de vista para describir la cristalización de un polímero: cristalización molecular y cristalización de toda la masa. Los modelos de la cristalización molecular y de toda la masa se encuentran enunciados en la figura 3.

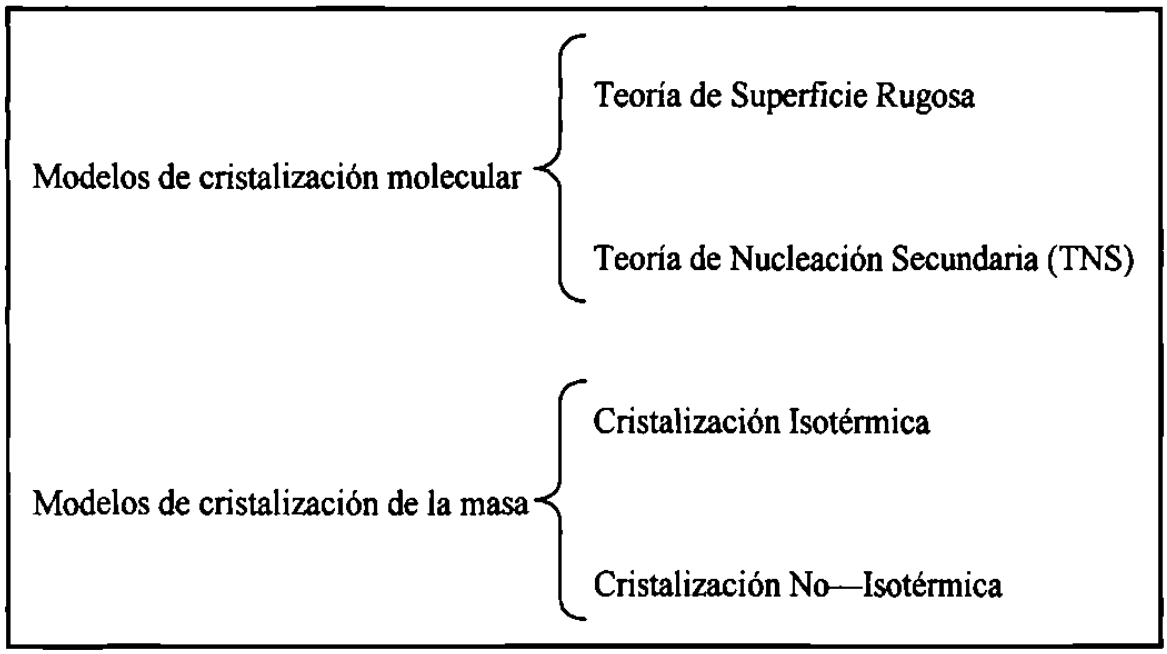


Figura 3 Modelos de cristalización

2.1.3.1 Teoría de Superficie Rugosa [17]

La Teoría de Superficie Rugosa fue desarrollada por Sadler y Gilmer para intentar explicar la formación de superficies curvas en cristales poliméricos. Ésta teoría considera a la molécula polimérica como una secuencia de segmentos que pueden adherirse y removerse, en donde los segmentos se comportan como si fueran entidades independientes. La figura 4 muestra como el frente de crecimiento solamente puede ocurrir mediante el

flujo constante de adhesiones y desprendimientos de los segmentos, los cuales eventualmente alcanzarán conformaciones de cadena adecuados para incorporarse al cuerpo del cristal.

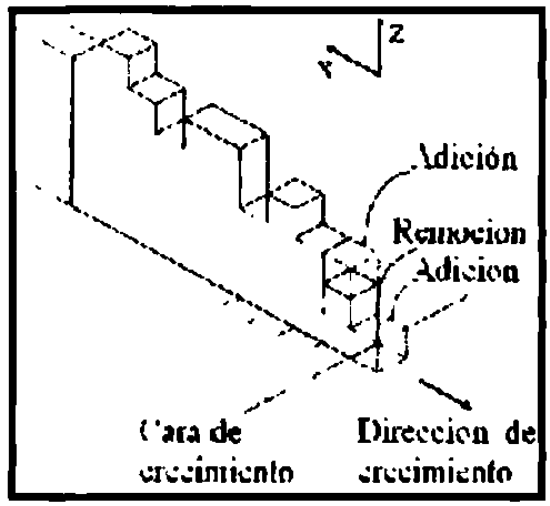


Figura 4 Teoría de Superficie Rugosa

2.1.3.2 Teoría de Nucleación Secundaria (TNS) [18]

La Teoría de Nucleación Secundaria (TNS) describe que el crecimiento del cristal está basado en un proceso donde los segmentos moleculares nuclean continuamente sobre un núcleo primario formado previamente, la depositación de un nuevo núcleo sobre la superficie de crecimiento ésta seguida por un crecimiento rápido lateral. El modelo de la TNS describe a un núcleo formado por ν partes de longitud l , espesor b y ancho a, formándose sobre el sustrato y dispersándose en la dirección g, como se observa en la figura 5. Cuando el núcleo superficial completa una capa de espesor b al distribuirse a lo largo del cristal de ancho L_0, causa que el cristal crezca en la dirección G, σ es la energía libre superficial lateral y σ_e es la energía libre superficial de doblez.

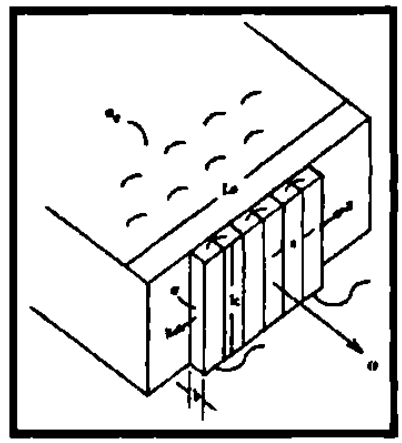


Figura 5 Modelo de la Teoría de Nucleación Secundaria (TNS)

Para corregir las limitaciones de la TNS se le han hecho algunas modificaciones, las cuales consideran regímenes de crecimiento cristalino como función de la temperatura de cristalización. Se consideran 3 regímenes de crecimiento los cuales implican competencia entre la velocidad de nucleación (i) y la velocidad de crecimiento lateral (g) sobre un núcleo primario.

- Régimen I: En este régimen se obtiene una superficie de crecimiento homogénea, ya que la velocidad de crecimiento lateral es mucho mayor que la velocidad de nucleación (g >>i) tal como se muestra en la figura 6 .

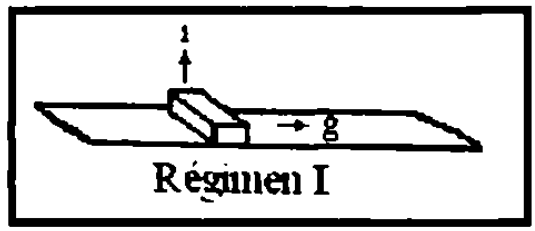


Figura 6 Régimen I según la TNS

- Régimen II: La superficie generada es rugosa ya que la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento lateral son semejantes (i ≈ g) tal como se observa en la figura 7.

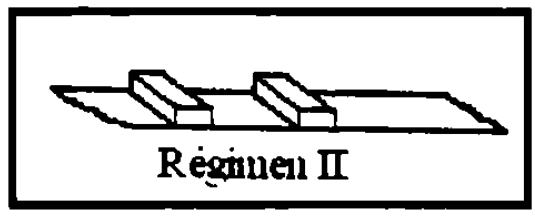


Figura 7 Régimen II según la TNS

- Régimen III: Se tiene una superficie muy rugosa como consecuencia de la alta velocidad de nucleación. La velocidad de crecimiento lateral es mucho menor que la velocidad de nucleación (g << i) como lo es descrito en la figura 8.

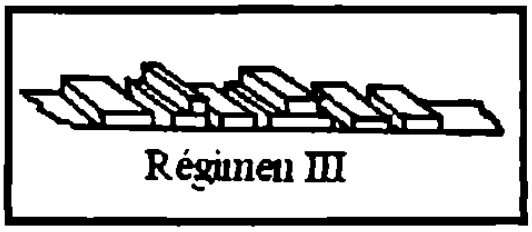


Figura 8 Régimen III según la TNS

El control de la cristalización propicia una amplia gama de propiedades afectando su uso industrial y tecnológico en donde el tamaño, forma y tipo de la estructura cristalina, el grado de cristalinidad y muchas propiedades inherentes a la superficie del material son factores que determinan la aplicación del material como artículo terminado y dependen directamente de la cinética de cristalización.

Los modelos de cristalización de la masa consideran el crecimiento cristalino como un todo y pueden dividirse en 2: La cristalización isotérmica y la no-isotérmica.

2.1.3.3 Cristalización Isotérmica [19]

Los estudios de la cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas generalmente están acompañadas de la ecuación de Jonson Mehl Avrami, la cual permite calcular la fracción cristalina $\phi(t)$ en función de el tiempo transcurrido, t.

$$\ln(1-\phi(t)) = -Kt^n \qquad [2]$$

K es una constante de rapidez dependiente de la temperatura, n es el exponente de Avrami el cual se relaciona con la geometría de la nucleación y el crecimiento (Tabla 1).

Tabla 1 Valores de K y n para diferentes morfologías y tipos de nucleación

Tipo de crecimiento cristalino	Modo de nucleación	Exponente de Avrami "n"	Cte. de velocidad "K"
1D	Heterogéneo Homogéneo	1 2	$(A)\rho_n G_l$ $(A/2)G_n G_l$
2D	Heterogéneo Homogéneo	2 3	$(\pi E)\rho_n G_l^2$ $(\pi E/3)G_n G_l^2$
3D	Heterogéneo Homogéneo	3 4	$(4\pi/3)\rho_n G_l^3$ $(\pi/3)G_n G_l^3$

Donde: A es el área transversal de la barra en crecimiento, E el espesor del disco, ρ_n la densidad de nucleación, G_n la rapidez de nucleación, G_l la rapidez de crecimiento lineal de la morfología.

2.1.3.4 Cristalización No-isotérmica

Los estudios tradicionales acerca de la cinética de cristalización de polímeros reportados frecuentemente en literatura están limitados por condiciones ideales en las que consideran a la temperatura y presión como una constante, sin embargo en situaciones reales como lo es en el procesamiento de polímeros: extrusión, inyección o moldeo, las condiciones varían contínuamente. El procesamiento de polímeros involucra que el plástico se enfríe a partir del estado fundido generándose un proceso de cristalización no-isotérmica. El mecanismo de cambio de fase depende de la rapidez de enfriamiento por lo tanto cuando el polímero se enfría a una alta rapidez de enfriamiento la cristalización ocurre a bajas temperaturas, predominando el control de la cristalización por la difusión, en cambio cuando es enfriado a una baja rapidez de enfriamiento la cristalización se presenta a altas temperaturas siendo la nucleación la principal fuerza directriz de la cristalización como lo es en el caso del polipropileno isotáctico, tomando en cuenta que las condiciones de cristalización son un factor clave en las características del sistema resultante es

importante analizar e incluso predecir dicho comportamiento desde un punto de vista no-isotérmico tal como sucede en los procesos prácticos. La mayoría de las formulaciones encontradas en la literatura hechas para estudiar los parámetros cinéticos del proceso de cristalización no-isotérmico están basadas en la ecuación de Avrami o en modificaciones de ésta. [20]

2.1.4 Cristalización de PET

2.1.4.1 Cristalización Molecular [16]

Los estudios de la cristalización molecular del PET están basados en términos de la velocidad de crecimiento radial. Sin embargo, los estudios más recientes analizan los regímenes de crecimiento considerados en la modificación de la TNS. En el año de 1972 Van Antwerpen y Van Krevelen reportaron que la velocidad máxima de cristalización del PET ocurría a 180°C sin importar si éste es cristalizado desde un estado fundido o desde un estado vítreo (sólido). Tant y Culbertson en el año de 1993 confirmaron un sólo régimen de crecimiento para el PET, establecieron que su comportamiento de cristalización se relaciona con el régimen III considerándose la modificación de la TNS.

2.1.4.2 Cristalización de la Masa

Las formulaciones teóricas propuestas para predecir la cinética de cristalización no-isotérmica se fundamentan en la cristalización en masa y son basadas en la ecuación de Avrami, por lo cual la mayor parte de los estudios reportados en literatura están enfocados en la determinación del exponente de Avrami, ya que éste proporciona la morfología y el proceso que controla la cristalización.

En el año de 1971 Ozawa publicó el primer artículo acerca de la cristalización no-isotérmica del PET. Con su ecuación se calcularon exponentes de Avrami del orden de 3.4,

3.6 y 3.6 para temperaturas de 220, 222 y 227 °C respectivamente, utilizando una rapidez de enfriamiento constante de 1, 2 y 4 °C/min. Así mismo otros científicos como Jeziorny, Diullard y sus colaboradores, Incarnato, Chan e Isayev calcularon exponenenmtes de Avrami bajo condiciones de cristalización no-isotérmica[20].

Por consiguiente es de gran relevancia el estudio y la determinación de los parámetros cinéticos en la cristalización del PET ya que ésta marca el rumbo de la nucleación y crecimiento de las esferulitas durante el proceso de enfriamiento, así mismo las condiciones de cristalización determinan el grado de cristalinidad en el producto final y por consiguiente afectan el desempeño del plástico como un artículo terminado.

2.2 Geometría de Fractales

2.2.1 Geometría Euclidiana

La geometría tradicional establece que la dimensión de un punto, una línea, un plano y de un cubo es 0, 1, 2 y 3 respectivamente; es decir, que ésta se describe mediante dimensiones enteras. La geometría analítica tal como la conocemos hoy día, fue dada a conocer por Euclides en el año 300 A.C., a quien se le considera como el compilador de la misma[21], en honor a él recibe el nombre de geometría Euclidiana. Si bien esta geometría la conocemos hace más de 2000 años no ha recibido modificaciones severas, no es la más adecuada para describir formas complejas generadas por la naturaleza, más bien es una herramienta facultada para describir objetos y geometrías creadas por el hombre como lo son conos, esferas, círculos etc.,.

2.2.2 Geometría Fractal y sus aplicaciones

El hombre siempre ha tenido curiosidad por describir lo que lo rodea y en su afán de dar explicación a fenómenos de diversa índole ha llegado en su búsqueda hasta lo que hoy

en día se conoce como Geometría Fractal, la cual fue desarrollada por el polaco Benoit Mandelbrot en el año de 1975 y permite describir de forma concisa y apropiada fenómenos naturales y geometrías antes imposibles de comprender por la ciencia. La Geometría Fractal es un nuevo lenguaje que se expresa mediante algoritmos, es decir mediante un conjunto de instrucciones que con la ayuda de un ordenador se convierten en formas[5] ,es una rama de las matemáticas relativamente nueva que permite ampliar el concepto que tenemos de nuestro entorno y a la cual se le ha dado aplicación hace no más de 30 años en áreas tan diversas como la medicina en fenómenos tan complejos como lo es el latir del corazón [7], en la economía analizando el movimiento de las finanzas[6],en las ciencias de la tierra modelando la capacidad de retención del agua del suelo como cuerpo poroso[22], en geofísica determinando las fallas y fracturas de la costa de Guerrero[23], en ciencia de materiales aplicado a superficies de fractura y estructuras de algunos materiales[24] entre otras.

2.2.3 Fractales

La palabra "fractal" proviene del adjetivo "*fractus*" en latín que significa irregular o rugoso, es importante destacar que actualmente no se conoce una definición formal de fractal ya que la Geometría de Fractales es una área nueva que está desarrollándose, sin embargo en el año de 1975 Mandelbrot[25] denominó fractales al conjunto de formas que, generadas normalmente por un proceso de repetición, se caracterizan por tener el mismo aspecto a toda escala, por tener longitud infinita, por no ser diferenciables y por exhibir dimensión fraccional. Hoy día podemos denominar como fractales al conjunto de formas geométricas que cuando son separadas en partes, cada una de ellas es una versión reducida de toda la geometría. La utilidad de los fractales se dió a conocer por primera vez cuando con un fractal, se generó un modelo para detectar ruido en líneas de transmisión en sistemas de comunicación digital, encontrándose un patrón fractal de las interrupciones[26]. Existen

muchos posibles tipos de fractales, sin embargo en sistemas reales pueden apreciarse con mucha frecuencia los fractales autosimilares y los fractales autoafines[27].

2.2.4 Dimensión Fractal [28]

La característica fundamental en la que difiere un objeto euclidiano de uno fractal es la dimensión fraccional o fractal por lo que constituye la esencia de la Geometría Fractal. Esta dimensión es también conocida como dimensión de Hausdorff – Besicovitch en honor a estos científicos, al ser los primeros en plantear su existencia. En un sentido más estricto[29] la dimensión fractal es una propiedad del objeto que indica que tanto ocupa el espacio que lo contiene, ésta puede adquirir valores continuos entre el 0 y 3 dentro de los números reales. Para comprender mejor en que consiste la dimensión de Hausdorff – Besicovitch, sigamos el siguiente planteamiento. Para medir una curva de longitud L_o basta con determinar el número de segmentos N (δ) de longitud δ que son necesarios para cubrirla. Por lo tanto $N(\delta) = L_o / \delta^1$ y la longitud de la curva estaría dada por:

$$L = N(\delta)\,\delta^1 = \left(\frac{L_o}{\delta^1}\right)\delta^1 \xrightarrow[\delta \to 0]{} L_o\,\delta^0 \quad [3]$$

Ahora bien si δ tiende a cero, el resultado que obtenemos es la magnitud de la curva que queremos medir $L = L_o$. Ahora bien si quisiéramos medir el área de un plano basta con determinar el número de cuadrados N (δ) de área δ^2 que son necesarios para cubrirlo. Entonces para un plano de $N(\delta) = A_o / \delta^2$:

$$A = N(\delta)\,\delta^2 = \left(\frac{A_o}{\delta^2}\right)\delta^2 \xrightarrow[\delta \to 0]{} A_o\,\delta^0 \quad [4]$$

Si δ tiende a cero $A = A_o$. De igual manera para medir un cubo se determina el número de cubos N (δ) de volumen δ^3 que son necesarios para cubrirlo. Entonces para un cubo de N $(\delta) = V_o / \delta^3$:

$$V = N(\delta)\,\delta^3 = \left(\frac{V_o}{\delta^3}\right)\delta^3 \xrightarrow[\delta \to 0]{} V_o\,\delta^0 \quad [5]$$

Sin embargo ¿qué pasaría si quisiéramos medir un plano con segmentos de volumen δ^3?, ¿Cuántos cubos necesitaríamos para cubrirlo?. El resultado sería 0 ya que necesito 0 segmentos de volumen δ^3 para cubrir un plano, esto se ve expresado mediante:

$$V = N(\delta)\,\delta^3 = \left(\frac{A_o}{\delta^2}\right)\delta^3 \xrightarrow[\delta \to 0]{} A_o\,\delta^1 \quad [6]$$

Cuando δ tiende a cero el volumen se desvanece. Ahora bien pensemos ¿qué sucedería si quisiéramos medirlo con un número de segmentos de longitud δ^1?. Resultaría que necesitaríamos un número infinito de segmentos δ^1 para poder cubrirlo, como se ejemplifica a continuación:

$$L = N(\delta)\,\delta^1 = \left(\frac{A_o}{\delta^2}\right)\delta^1 \xrightarrow[\delta \to 0]{} L_o\,\delta^{-1} \quad [7]$$

Lo anterior demuestra que la única medida para cubrir un plano es con segmentos de área δ^2.

La dimensión de Hausdorff-Besicovitch (D) para un conjunto (U), es la dimensión crítica para la cual M_d cambia desde cero hasta infinito como lo expresa matemáticamente la ecuación 8 .

Donde M_d es una medida, $\gamma(d)$ es el factor geométrico de la unidad de medición δ que para líneas, cuadrados y cubos $\gamma(d)=1$, para discos $\gamma(d)=\pi/4$ y para esferas $\gamma(d)=\pi/6$, y d es la dimensión de la medida en cuestión.

$$M_d = \Sigma\gamma(d)\delta^d = \gamma(d)N(\delta)\delta^d \underset{\delta \to 0}{\to} \begin{cases} 0, & d > D \\ \infty, & d < D \end{cases} \quad [8]$$

2.2.5 Fractales Autosimilares [30-31]

Ciertamente los fractales más sencillos de caracterizar son los autosimilares, ya que éstos son formas invariantes cuando se magnifica isotrópicamente una pequeña parte del objeto al re-escalar los ejes por un factor común, es decir, la apariencia de cada una de sus partes es igual al todo analizado a cualquier escala. Un ejemplo representativo de estas características es la curva de Von Koch, llamada así en honor al sueco Helge Von Koch, ésta se construye a partir de una línea recta que llamaremos iniciador, el cual es dividido en tres partes iguales, posteriormente la parte central es sustituida por un triángulo equilátero sin su base, el cual es conocido como generador del objeto fractal. Esto nos genera un objeto con cuatro partes de rectas; ahora bien, si a cada una de las partes se les repite indefinidamente este proceso como a la recta original (iniciador), se obtendrá un perfil como el de la figura 9. Si unimos tres curvas de Von Koch obtendremos el fractal autosimilar conocido como copo de nieve mostrado en la Figura 10.

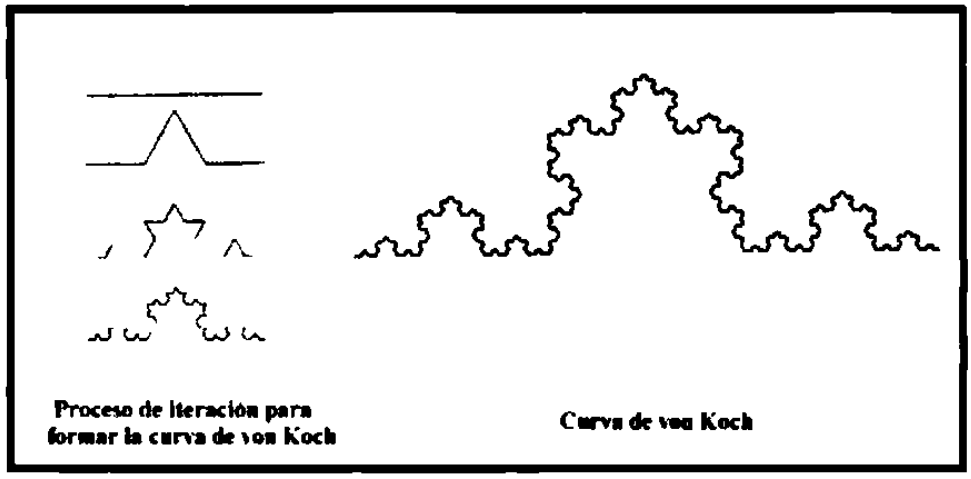


Figura 9 Proceso para formar la curva de von Koch

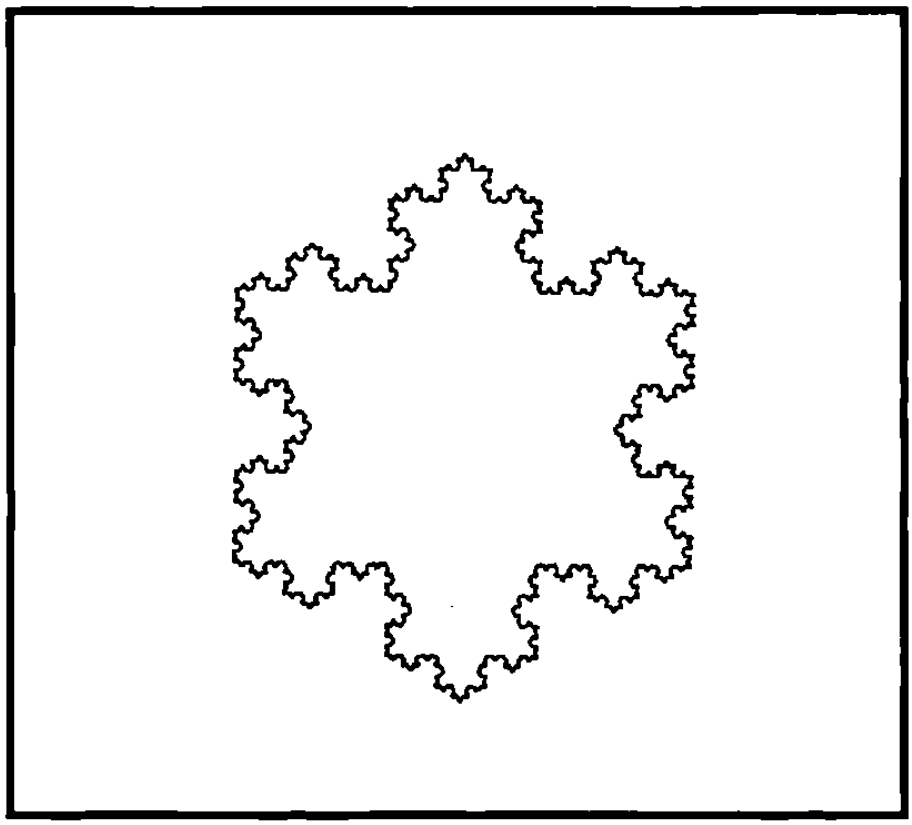


Figura 10 Copo de nieve

Analizando la curva de Von Koch podemos describir los parámetros que caracterizan a un Fractal. Si analizamos la forma del perfil, éste se repite en cada una de sus partes, mejor dicho tiene el mismo aspecto a toda escala de observación. La curva fue generada mediante un proceso de repetición o iteración que cada vez le proporciona más y más detalle , lo que conlleva a que en cada iteración se incrementaba su longitud sin poseer un límite. Si quisiéramos determinar la longitud de la curva nos daríamos cuenta que cada vez que continuáramos midiendo cada recoveco de la curva, su longitud no tendría fin, por lo tanto posee longitud infinita. Posteriormente el contorno de la curva es tan irregular que si quisiéramos hacer pasar una tangente en algún lugar a lo largo de su perímetro no seria posible ajustarla ya que cada porción de la curva es un punto de quiebre por lo tanto la curva no es diferenciable. Pero ¿cómo haríamos si quisiéramos obtener la dimensión de la curva de Von Koch?. El concepto de dimensión está sustentado sobre la Autosimilitud de

un objeto, por ejemplo una línea de longitud L puede ser dividida en N segmentos reducidas por un parámetro l de $(L/N)^1$ de extensión, así un cuadrado de lado L dividido en N segmentos reducidos por un parámetro l de $(L/N)^2$ de área y un cubo dividido en N segmentos reducidos por un parámetro l de $(L/N)^3$ de volumen, si se generalizan las relaciones obtenidas se puede deducir que para cualquier objeto cuyos N segmentos sean una versión reducida por un parámetro l del todo, es decir autosimilar se establece que $N = l^D = (L/N)^D$ En donde D es la dimensión basada en la autosimilitud del objeto y se expresa como :

$$D = \log N / \log(l) \qquad [9]$$

Por consiguiente, si quisiéramos medir la curva de Von Koch encontraríamos que ésta pose una dimensión fraccional

$$D = \log(4) / \log(3) = 1.2618595$$

Donde $l = 3$, ya que la curva se construye a partir de una línea recta (iniciador), la cual es dividida en tres partes iguales, N = 4 ya que la parte central del iniciador es sustituida por un triángulo equilátero sin su base generando un objeto con cuatro partes de rectas.

Con tales características puede concluirse que éste es un objeto Fractal matemático regular que exhibe autosimilitud.

2.2.6 Fractales Autoafines [30-31]

Es importante destacar que fractales matemáticos regulares como el caso de la curva de Koch que presentan autosimilitud no se encuentran en la naturaleza, por el contrario objetos fractales como las nubes o la superficie de los materiales que encontramos abundantemente en la naturaleza tienden a ser irregulares por lo cual se consideran autosimilares en un sentido estadístico, es decir son objetos que pueden ser reescalados mediante una transformación que involucra cambios de escala diferentes según la dirección, por esta razón se conocen como objetos autoafines. En el año de 1828 Robert

Brown estudiando el movimiento errático del polen determinó que este movimiento no es de carácter biológico sino físico y argumentó que la posición de las partículas dependía del tiempo y por el contrario que el movimiento de éstas no, posteriormente en 1905 Einstein demostró que lo argumentado por Brown era verdad y agregó que el movimiento del polen también era independiente del tamaño de la partícula. La figura 11 muestra la curva del movimiento Browniano, en donde la función B(t) representa la distancia de la partícula con referencia a un punto arbitrario en función del tiempo, sin embargo, la localización en el tiempo de la partícula B es diferente a la localización en la distancia por lo que ambas entidades físicas no pueden ser escaladas de igual manera como en un Fractal autosimilar. Por lo anterior, la función B (t) no se considera un conjunto autosimilar sino autoafín. Lo anterior se demuestra mediante el escalamiento de la distribución de probabilidad del movimiento Browniano:

$$\overline{B}(\gamma t) = \gamma^{1/2}\,\overline{B}(t) \qquad \text{Asumiendo } B(0)=0 \qquad [10]$$

Donde $\overline{B}$ es la distribución de probabilidad de B y muestra que el tiempo t es escalado por γ mientras que la posición de la partícula es escalada por $\gamma^{1/2}$

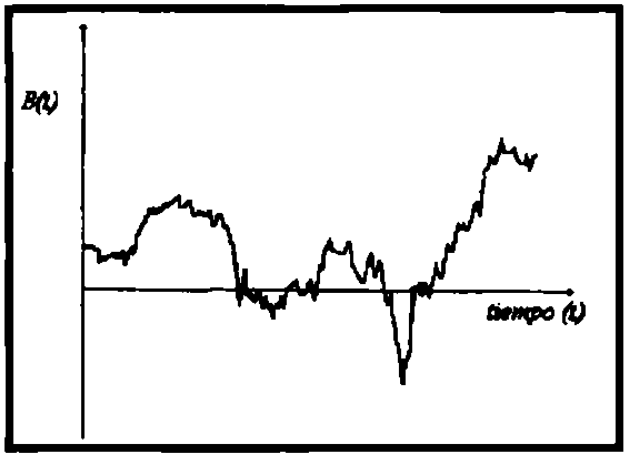


Fig. 11 Movimiento browniano de una partícula en función del tiempo

Un fractal autoafín característico es la generalización del movimiento Browniano llamado movimiento fraccional Browniano (mfB), gobernado por la siguiente relación:

$$\left\langle (B(t_1) - B(t_2))^2 \right\rangle \cong t_1 - t_2 \Big|^{2\zeta} \quad [11]$$

Donde t_i es el tiempo y ζ es el exponente de Hurst; el operador $\langle\rangle$ implica un promedio temporal. El mfB es de gran relevancia y aplicación en el estudio de superficies rugosas, ya que los perfiles de éstas son autoafines, siguiendo la relación antes mencionada. Pero ¿Cómo podremos obtener la dimensión de un objeto Fractal autoafín?, ésta no la podemos determinar mediante D = log N / log (l) ya que esta dimensión está basada en la autosimilitud del objeto. Por lo tanto tendremos que encontrar la manera en la que esta dimensión se relacione con otros parámetros en un objeto autoafín .

En el año de 1985 Voss argumentó que la dimensión D es descrita por el exponente ζ mediante la relación: $D=E+1-\zeta$ [12]

Donde E es el número de argumentos de la función B. El exponente ζ es llamado exponente de autoafinidad o de Hurst en honor a los trabajos sobre series cronológicas realizadas por este autor. También se conoce como exponente de rugosidad, ya que comúnmente se aplica a perfiles autoafines generados por superficies rugosas. Si aplicamos [12] al mfB, t es el único argumento de B, por lo que la relación será:

$$D = 2 - \zeta \quad [13]$$

Todos los fractales autoafines, tal como lo son las superficies rugosas, obedecen un escalamiento o transformación autoafín como la que se muestra a continuación:

$$(x, y, z) \rightarrow (\lambda_x X, \lambda_y Y, \lambda_z^{\zeta} Z) \quad [14]$$

Donde: $\lambda_x = \lambda_y \neq \lambda_z^{\zeta}$ Z es la altura de la superficie y (x,y) son las coordenadas correspondientes a un plano perpendicular a la dirección z. Ahora bien, cualquier superficie autoafín implica que la altura h(r) en un punto $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ sea determinada por:

$$h(r) = \langle (z(x+r) - z(x))^2 \rangle_x^{1/2} \cong r^{\zeta} \qquad [15]^{32}$$

El exponente de rugosidad está relacionado con la dimensión fractal mediante :

$$D = 3 - \zeta \qquad [16]$$

En la ecuación anterior el exponente de rugosidad puede adoptar valores entre 0 y 1, siendo la superficie cada vez más lisa a medida que el exponente tiende a 1; por el contrario, si tiende a cero la superficie será más rugosa.

2.2.7 Método para determinar el exponente de rugosidad [33,12]

El método descrito y utilizado en esta investigación es el de covarianza, ya que es el más recomendado para el análisis autoafín. Este método consiste en dividir cada perfil de longitud L en bandas de ancho (r), calculando la desviación estándar de todas las bandas σ(i) y obteniendo su promedio (W(r) según la ecuación:

$$W(r) = 1/Nd \sum_{i=1}^{Nd} \sigma(i) \qquad [17]$$

Donde Nd corresponde al número de ventanas. El análisis se repite para todos los posibles anchos de banda y posteriormente según la ecuación: $W(r) = kr^{\zeta}$ se obtiene el exponente de rugosidad partiendo de una gráfica logarítmica de W(r)-vs-r como se observa en la figura 12. Donde la longitud de correlación ξ es un parámetro de longitud por encima del cual las superficies autoafines se consideran como objetos planos.

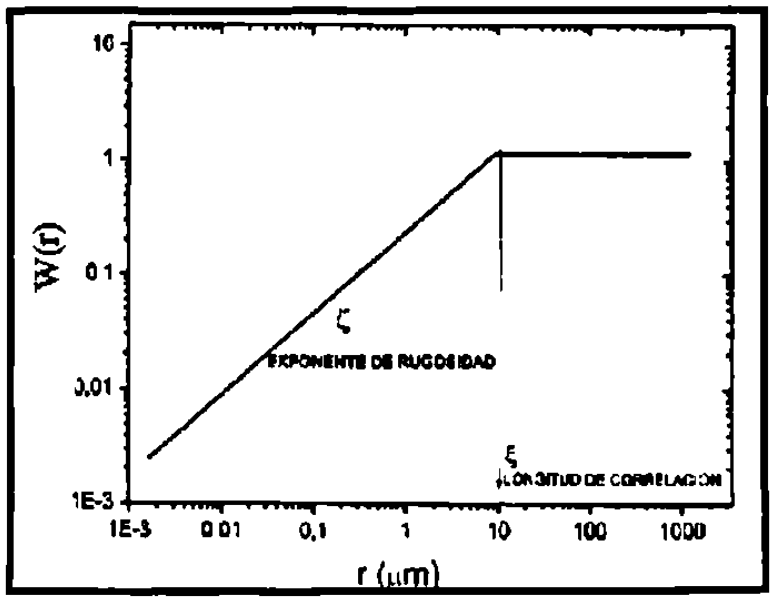


Figura 12 Gráfica de autoafinidad ideal ilustrando ζ y ξ

2.3 Microscopía de Fuerza Atómica [34]

El microscopio de fuerza atómica (MFA) es una técnica utilizada en análisis de superficies, con la ventaja de que puede ser usado para analizar materiales aislantes, conductores y semiconductores eléctricos. Su principio se basa en las fuerzas de atracción o repulsión entre una punta y una muestra. La punta de un par de micrones de largo y frecuentemente menos de 100Å de diámetro sondea la superficie de la muestra a analizar. La punta está localizada al final de una viga flexible o cantilever de entre 100 y 200 μm de longitud. Las fuerzas generadas entre la superficie de la muestra y la punta, fuerzas de Van der Waals, provocan una deflexión del cantilever, la cual es captada por un detector mientras que la superficie de la muestra es barrida por la punta. Dichas deflexiones permiten a una computadora generar un mapa topográfico de la superficie. Dependiendo de la distancia de separación entre la punta y la superficie de la muestra será el tipo de fuerza presente, pudiendo ésta ser repulsiva o atractiva, debido a esto el MFA puede ser manejado

de dos modos de operación: La modalidad de contacto (C-MFA) y la modalidad de no-contacto (NC-MFA) como se muestra en la figura 13.

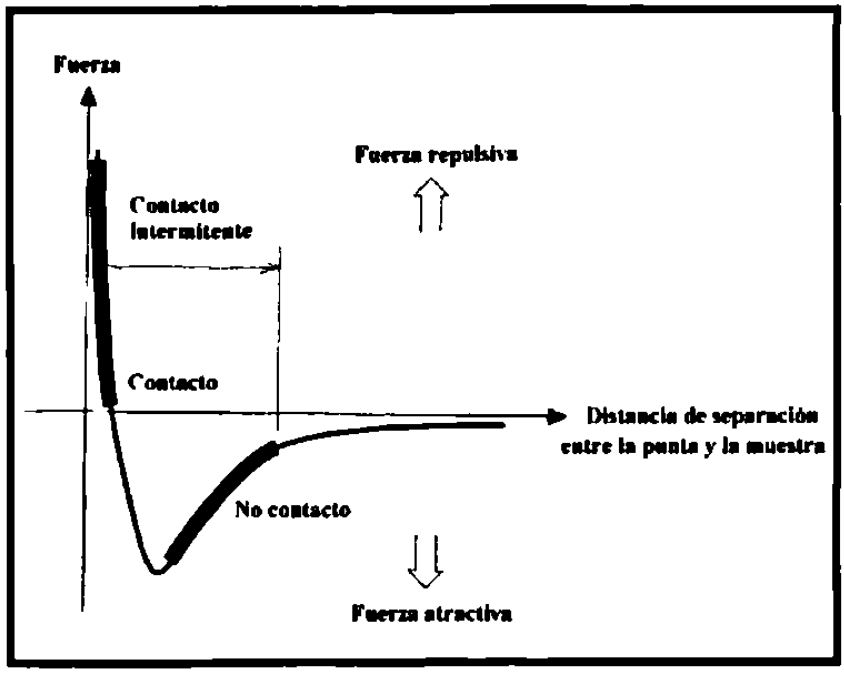


Figura 13 Fuerzas interatómicas vs distancia de separación entre la punta y la muestra

2.3.1 Microscopía de Fuerza Atómica en el modo de contacto

En el régimen de contacto o modo repulsivo el cantilever es sujetado a pocos angstroms del la superficie de la muestra, es decir la punta hace un "contacto físico" con la superficie, por lo que la fuerza interatómica entre éstas es repulsiva. La secuencia de operación en la modalidad de contacto es mostrada en la figura 14. Las flexiones del cantilever provocadas por la topografía de la muestra son detectadas a través de un haz de láser que se hace incidir sobre la punta, posteriormente este es reflejado por un espejo hacia el fotodetector sensitivo de posición, la posición de éste haz indica cuanto es flexionado el cantilever. Para mantener constante la flexión, el escáner cumple la función de desplazar la muestra verticalmente lo cual coincide con la topografía de la muestra, finalmente la señal obtenida se digitaliza para que la imagen sea elaborada.

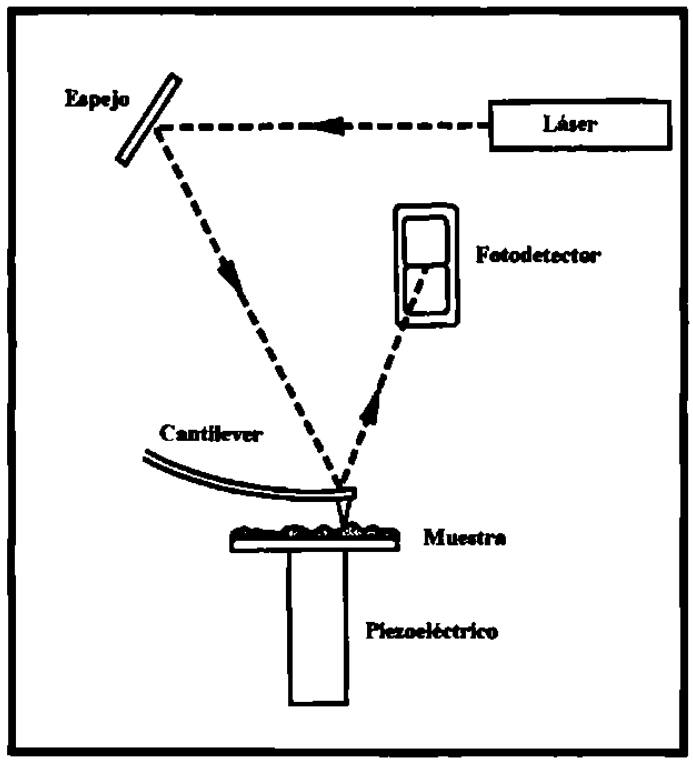


Figura 14 Secuencia de operación en modalidad de contacto

2.4 Generalidades del material plástico estudiado [35-38]

En el año de 1941 J.R. Whinfield y J.T. Dickson patentaron como un polímero para fibra al poli tereftalato de etilen glicol conocido como PET. El PET es uno de los polímeros ingenieriles de mayor uso, es utilizado como fibra, película para empaque y componentes ingenieriles. Sin embargo su mayor aplicación se encuentra en la fabricación de botellas para bebidas carbonatadas, licores, etc., en los Estados Unidos la nueva modalidad dentro de los envases de PET es utilizarlo para envasar café soluble, y en Europa para envasar yoghurt y leche. Este polímero semicristalino alterna dos regiones una cristalina y otra amorfa, y variando las condiciones de cristalización se puede obtener una gran variedad de microestructuras de éste. Los productos finales de PET a partir del fundido se pueden obtener transformándolo en un producto semicristalino o enfriándolo súbitamente para convertirlo en un material amorfo. Posee una temperatura de fusión al equilibrio T_m^0 de 280°C, un punto de fusión T_m aproximado de 225°C, una temperatura de transición vítrea

Tg aproximada de 70°C y mantiene excelentes propiedades mecánicas aún y por encima de los 175°C, se ha reportado que las constantes de su celda unitaria son a = 4.56nm, b = 5.94nm, c = 10.75 nm, α =98.5, β = 118 y γ =112° y que corresponden a una estructura triclínica. Por sus características y su versatilidad el PET es uno de los plásticos más atractivos para la elaboración de partes ingenieriles de alta tecnología.

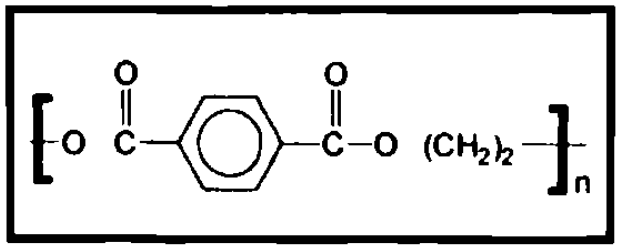


Figura 15 Unidad repetitiva del PET

El PET cuya estructura se muestra en la figura 15 se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo, como lo son el etileno y el paraxileno, a su vez los derivados de éstos etilenglicol y ácido tereftálico, respectivamente, son puestos a reaccionar para obtener la resina PET. La obtención del PET se logra mediante la reacción directa de esterificación ya sea del ácido tereftálico (TPA) o el tereftalato de dimetilo (DMT) con el etilenglicol (Figura 16) formando un monómero que se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga. Durante la reacción se libera agua o metanol como subproducto conforme la cadena se alarga una unidad repetitiva. Cuando la longitud de la cadena es lo suficientemente larga, el PET es extruído con el objetivo de obtener un filamento que se enfría en agua, para posteriormente semisólido cortarlo en un peletizador y obtener el granulado cuyas características tales como presentar un bajo peso molecular y poseer un alto contenido de acetaldehído en el caso de que se use DMT en la síntesis, le impide ser usado en la fabricación de botellas, por tal motivo es pasado a una fase conocida como fase de polimerización sólida que consiste en calentar el granulado en una atmósfera inerte mejorando sus propiedades. La fase de polimerización sólida eficientiza el secado y

moldeo de la preforma y la calidad de la botella misma. La figura 16 muestra los métodos de síntesis del PET.

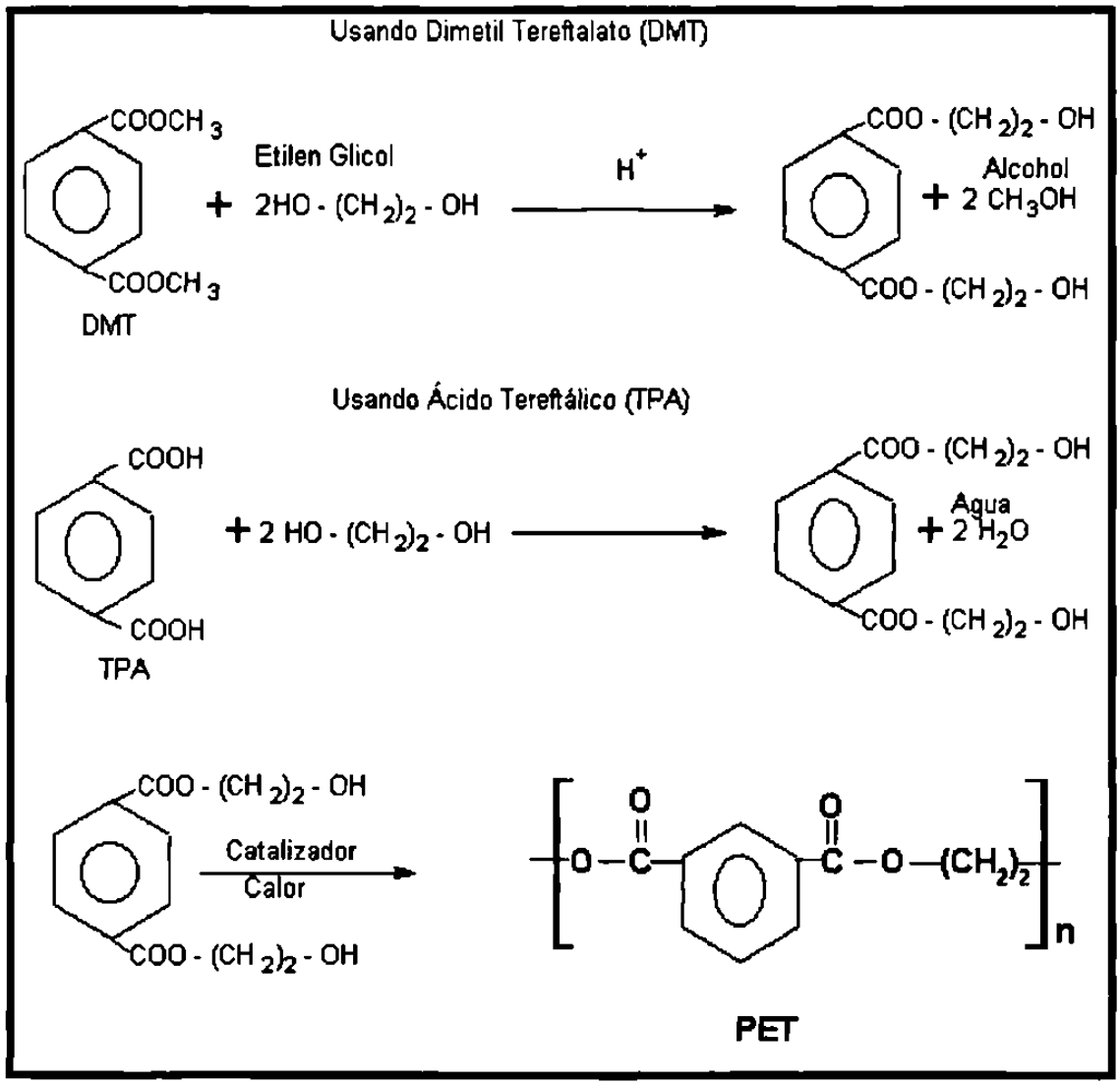


Figura 16 Métodos de síntesis del PET

2.5 Caracterización del material plástico [39]

2.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La espectroscopía IR es de mucha utilidad en el análisis químico de polímeros. Es una técnica en donde se analizan las vibraciones moleculares con el objeto de identificar materiales desconocidos. Cada átomo y sus respectivos enlaces poseen su frecuencia

armónica característica, la mayoría de los polímeros absorben la energía a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad, dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que lo constituyan, por consiguiente el espectro de IR resultante de estos cambios de energía rotacional y vibracional es característico de cada polímero, lo cual hace posible su identificación.

2.5.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La Cromatografía de Permeación en Gel o Cromatografía de Exclusión por Tamaño es utilizada para determinar el índice de polidispersidad, la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares promedio. La técnica consiste en una columna o series de columnas empacadas con partículas de un sustrato poroso, la separación se efectúa cuando las moléculas de menor tamaño de la solución polimérica inyectada en la columna penetran en más poros que las grandes, como resultado las moléculas pequeñas toman un camino más largo que las grandes para eludir la columna. A la salida de la columna se encuentra un detector el cual mide la diferencia del índice de refracción del solvente puro y de la solución polimérica que sale de la columna, el polímero de alto peso molecular pasará más rápido a través de la columna que aquel material de más bajo peso molecular.

2.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) [40]

La Calorimetría Diferencial de Barrido conocida como DSC por sus siglas en inglés es una de las técnicas frecuentemente utilizadas para analizar las transiciones térmicas de un polímero cuando éste se calienta o enfría. La técnica consiste en monitorear la diferencia de temperaturas entre la cazuela de la muestra y la de referencia con la finalidad de suministrar o dejar de suministrar energía eléctrica a las resistencias encargadas de calentar las posiciones de la muestra y referencia; logrando mantener constante e igual a cero la

diferencia de temperaturas. La muestra polimérica debe oscilar en un peso entre 2 y 30 mg. El diagrama del equipo DSC es mostrado en la figura 17.

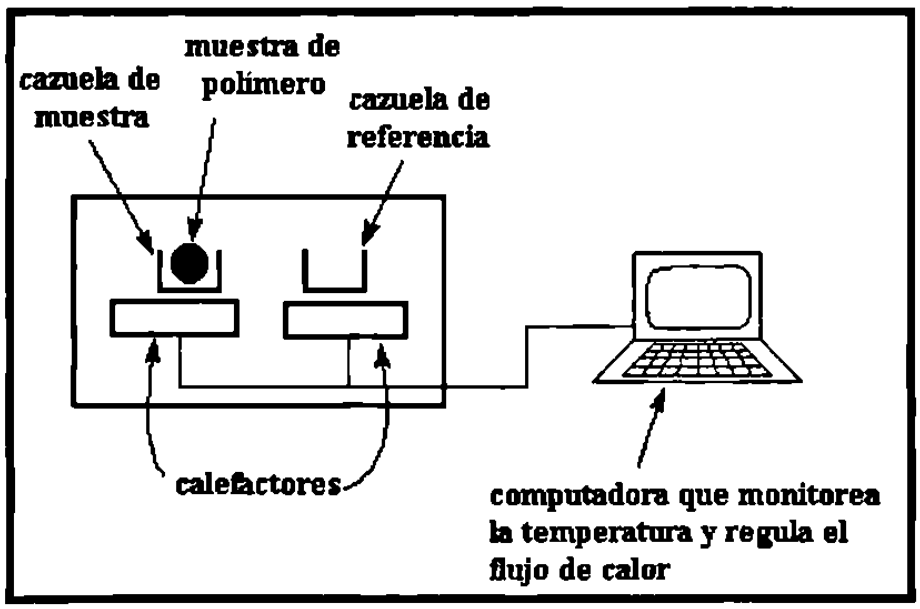


Figura 17 Diagrama esquemático de un equipo DSC

2.6 Estado del Arte

En el 2000 Alanís, González y Guerrero analizando el efecto de las condiciones de cristalización dinámica sobre las superficies de polipropileno isotáctico (*i*-pp) mediante el uso de la Geometría de Fractales, encontraron que dichas superficies presentan un comportamiento autoafín en un rango de 0.1 a 10 μm y que el exponente de rugosidad de las superficies se incrementaba conforme aumentaba la rapidez de enfriamiento usada para cristalizar el polímero[41]. Tomando en cuenta los trabajos reportados en la literatura, pocos son los autores que analizan la rugosidad de superficies plásticas enfriadas dinámicamente haciendo uso la Geometría de Fractales, sin embargo la mayoría de los trabajos reportados en la literatura que hacen uso de la Geometría de Fractales, se enfocan en la determinación de exponentes de rugosidad de superficies de fractura. Mandelbrot[42] quien es el precursor al introducir el concepto de Dimensión Fractal para caracterizar cuantitativamente superficies de fractura, E. Bouchaud[43] quien encontró un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en la superficie de fractura de una aleación comercial de aluminio 7475, McAnulty[44] encontró un valor de exponente de rugosidad de $\zeta = 0.6$ en superficies de acero obtenida mediante fatiga, M. Hinojosa[45] obtuvo un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en superficies de fractura de una superaleación base níquel (N18), Guerrero y Reyes[46] encontraron un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en superficies de fractura de materiales plásticos así como X. Guerrero[47] quien reportó un exponente de rugosidad de $\zeta = 0.6$ analizando el perfil de fractura de foil de aluminio. En base a lo reportado anteriormente no sólo se convierte innovador analizar la variación del exponente de rugosidad de superficies plásticas (PET) en función de la cristalización dinámica, sino relevante, ya que los resultados obtenidos pudieran generar bases a futuros desarrollos tecnológicos en el control de las propiedades de los plásticos.

Capítulo 3
Desarrollo Experimental

3.1 Introducción

En esta investigación se llevó a cabo el análisis topográfico de superficies de PET comercial con el objetivo de elucidar un posible efecto de las condiciones de cristalización sobre la rugosidad, para lo cual fue necesario la elaboración de películas delgadas mediante prensado entre placas de teflón sobre una plancha a 285°C. Las películas así formadas se enfriaban, algunas en DSC bajo diferentes condiciones (1, 10, 25, 30, y 50°C/min) y otras súbitamente en nitrógeno líquido para comparar si existía alguna diferencia en la rugosidad entre las películas enfriadas lentamente (1°C/min.) y las enfriadas rápidamente en N_2 líquido. Para la obtención de la topografía se utilizó un AFM en la modalidad de contacto resultando una serie de perfiles de altura a lo largo del barrido, estimando su exponente de rugosidad mediante el método de covarianza.

3.2 Caracterización del material plástico

3.2.1 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo

Para este análisis se utilizó un espectrómetro tipo Perkin Elmer cuya resolución es de 4 cm^{-1}. Para la calibración del equipo se utilizó un estándar de PET[38]. La muestra de PET se preparó formando películas delgadas entre 2 placas de teflón en una plancha calentando el PET a una temperatura de 285 °C.

3.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel

La evaluación del peso molecular del PET se realizó en un cromatógrafo equipado con detectores de índice de refracción y ultravioleta de arreglo de diodos múltiples. Este

equipo consta con columnas de poliestireno /divinil benceno con una porosidad lineal media de 1 x 10^3. El PET fue disuelto en $CHCl_3$ / hexafluoro isopropanol (FIP) para su posterior dilución al 2 % en cloroformo.

3.3 Preparación de las muestras

Para este tipo de análisis se produjeron películas delgadas, unas para ser enfriadas a diferentes velocidades (1, 10, 25, 30 y 50°C/min) en un DSC y otras para enfriarlas súbitamente en nitrógeno líquido.

Las películas se elaboraron partiendo de PET comercial en forma de granulo mediante prensado entre dos placas de teflón sobre una plancha de aluminio a una temperatura de 285°C, esto sin controlar la carga aplicada. Posteriormente, la película se retiraba de la plancha y se dejaba enfriar a temperatura ambiente. Una vez desprendida, la película se cortaba en forma circular para ser colocadas sobre el porta- muestras del DSC. Aquellas películas que serían enfriadas en nitrógeno líquido después de llegar a la temperatura ambiente, se dejaron reposar un intervalo pequeño de tiempo con la intención de liberar los esfuerzos generados por el proceso de deformación. Después se calentaban nuevamente por un periodo no mayor a 40 segundos a una temperatura por encima de su punto de fusión y finalmente se sumergían súbitamente en un contenedor con nitrógeno líquido.

3.4 Análisis Térmico

Para el análisis térmico se utilizó un DSC 7 Perkin Elmer previamente calibrado con estándares de Indio (In) y estaño (Sn). El peso de la muestra osciló entre 5-10 mg.. Las muestras fueron fundidas al calentarlas hasta una temperatura de 285°C, manteniéndolas a dicha temperatura durante 3 minutos con el objeto de borrar su historia térmica y mecánica. Posteriormente fueron enfriadas a diferentes velocidades de enfriamiento de 1,10, 25, 30 y

50°C/min hasta llegar a 40 °C (temperatura por debajo de la de transición vítrea T_g reportada para el PET de 70°C). Una segunda corrida consistió en calentar de nuevo la muestra a una velocidad constante de 10°C/min. A partir de esta secuencia pudimos obtener los termogramas de las muestras enfriadas a diferentes velocidades, analizando las temperaturas de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c) y fusión (T_m). El grado de cristalinidad se obtuvo mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

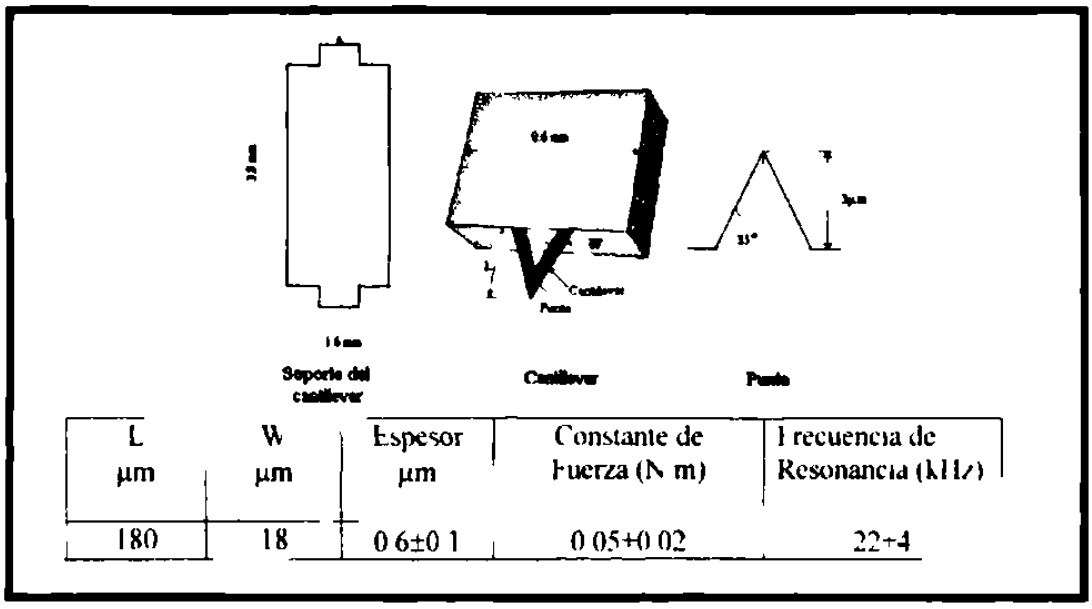
$$(1-\lambda) = \frac{\Delta H_0}{\Delta H_{100}} \quad [18]$$ [32]

En donde: $(1-\lambda)$ es el grado de cristalinidad, ΔH_0 es la entalpía de fusión observado en el termograma de DSC (área bajo la curva de la endoterma de fusión) y ΔH_{100} es la entalpía de fusión teórica de un cristal perfecto (cuando el polímero se encuentra completamente en forma cristalina), para el PET dicha entalpía esta reportada como 120 J/gr.[48]

3.5 Microscopía de Fuerza Atómica

Para la obtención de la topografía de las superficies de PET se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica, la cual ha sido probada con éxito en la caracterización de superficies de polipropileno isotáctico (*i*-pp),[41] en su modalidad de contacto en aire, se trabajó con un microscopio Park Scientific modelo Auto Probe CP el cual está colocado sobre una base neumática anti-vibraciones. Los barridos se efectuaron con un escáner con capacidad máxima de barrido de 10 x 10 μm el cual posee resolución atómica en los ejes x-y. Las condiciones optimas de operación para las cuales obtuvimos imágenes claras, nítidas y poco ralladas, ya que siguiendo estas condiciones las superficies no eran dañadas por la punta se encontraron en un rango de fuerza del orden de 1.3 disminuyendo hasta 0.3 nN y una frecuencia de barrido del orden de 1.2 hasta 0.5 Hz, conforme el tamaño de barrido disminuía desde 10 a 1.5 μm. Para este análisis se utilizaron puntas "microlevers" de

nitruro de silicio de bajo esfuerzo ya que éstos comparados con los "ultralevers" son más flexibles, por lo que tendrán mayor sensibilidad ante los cambios de altura que presente la superficie bajo estudio[49]. La geometría y dimensiones del cantilever y la punta se muestran en la figura 18. Se obtuvieron al menos 18 imágenes en 3D de 512 x 512 pixeles para cada muestra, tomadas en diferentes zonas seleccionadas aleatoriamente.



L µm	W µm	Espesor µm	Constante de Fuerza (N/m)	Frecuencia de Resonancia (kHz)
180	18	0.6±0.1	0.05±0.02	22±4

Figura 18 Dimensiones de la punta y cantilever [49]

3.6 Rugosidad

Se obtenían alrededor de 18 imágenes AFM de barridos entre 2 y 10 µm para las muestras de PET cristalizadas a cada rapidez de enfriamiento. De cada imagen de AFM se extraían 250 perfiles, a cada uno de los cuales se hacia el análisis de autoafinidad utilizando el método de covarianza descrito en la sección 2.2.7. Los resultados se analizaban obteniendo la distribución y media de los exponentes de rugosidad de cada imagen y de los conjuntos de imágenes obtenidas de muestras con el mismo tratamiento térmico y con la misma dimensión del barrido AFM, obteniendo así un exponente de rugosidad promedio para cada condición estudiada.

Capítulo 4
Resultados y Discusión

4.1 Caracterización del PET

4.1.1 Análisis de Espectroscopía Infrarroja

Con la finalidad de determinar si las muestras analizadas corresponden a los materiales de estudio propuestos en este trabajo se llevó a cabo el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo cuyo espectro resultante se muestra en la figura 19.

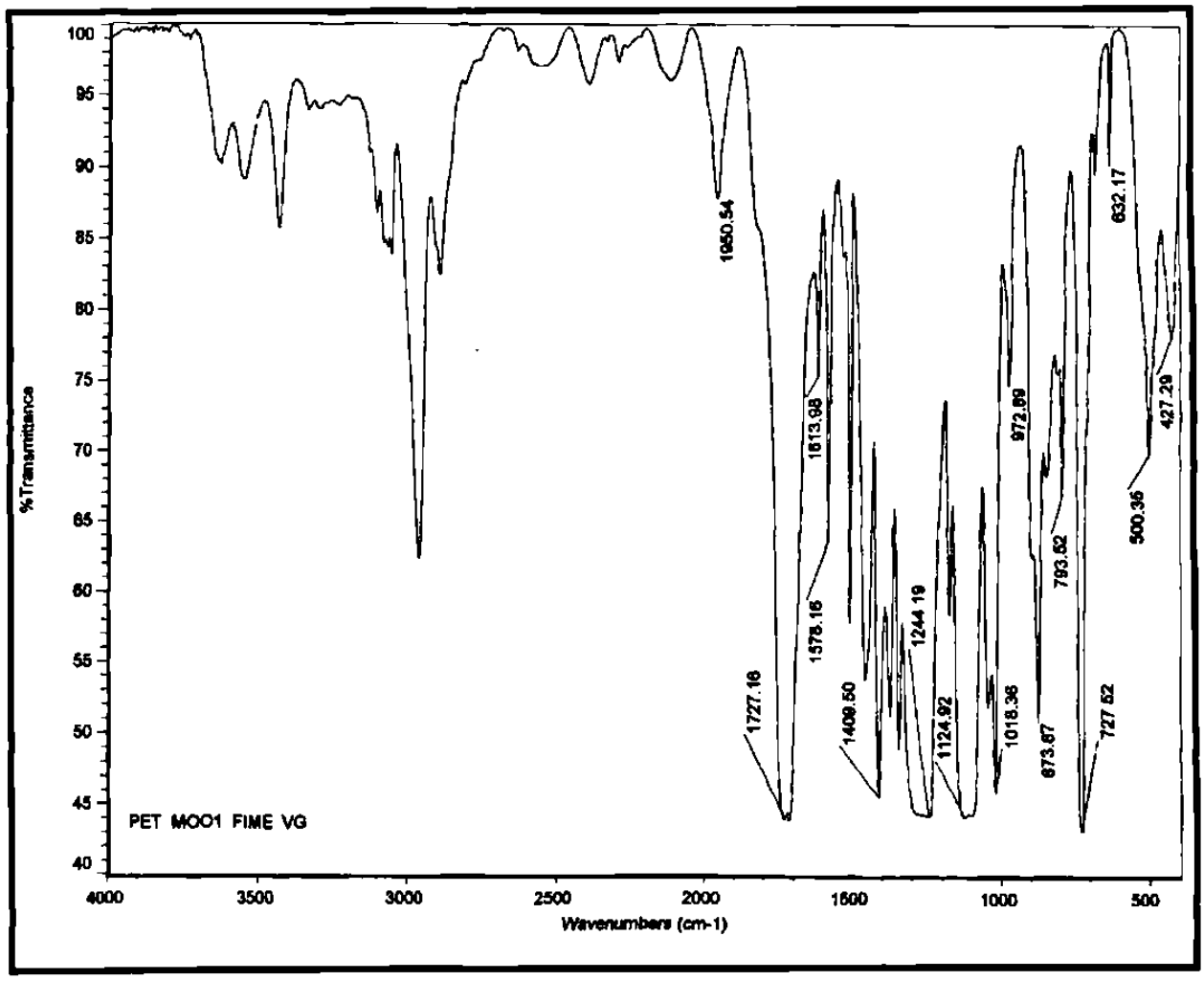


Figura 19 Espectro de infrarrojo obtenido de la muestra de PET

El espectro obtenido muestra las bandas típicas asociadas al estiramiento de los enlaces y grupos característicos del PET. La banda en 1125 cm^{-1} corresponde al estiramiento O-C-C, la banda en 1280 cm^{-1} al estiramiento C-C(=O)-O, la banda ubicada en 1730 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C=O, el estiramiento del grupo éster corresponde a la banda ubicada en 3430 cm^{-1} y finalmente el estiramiento del enlace C-H se localiza en el intervalo de 3100 cm^{-1} a 2900 cm^{-1}. Si el espectro de la figura 19 se compara con el obtenido para un estándar de PET, mostrado en la figura 20, vemos que ambos coinciden, confirmándose que el material usado en este trabajo corresponde al PET.

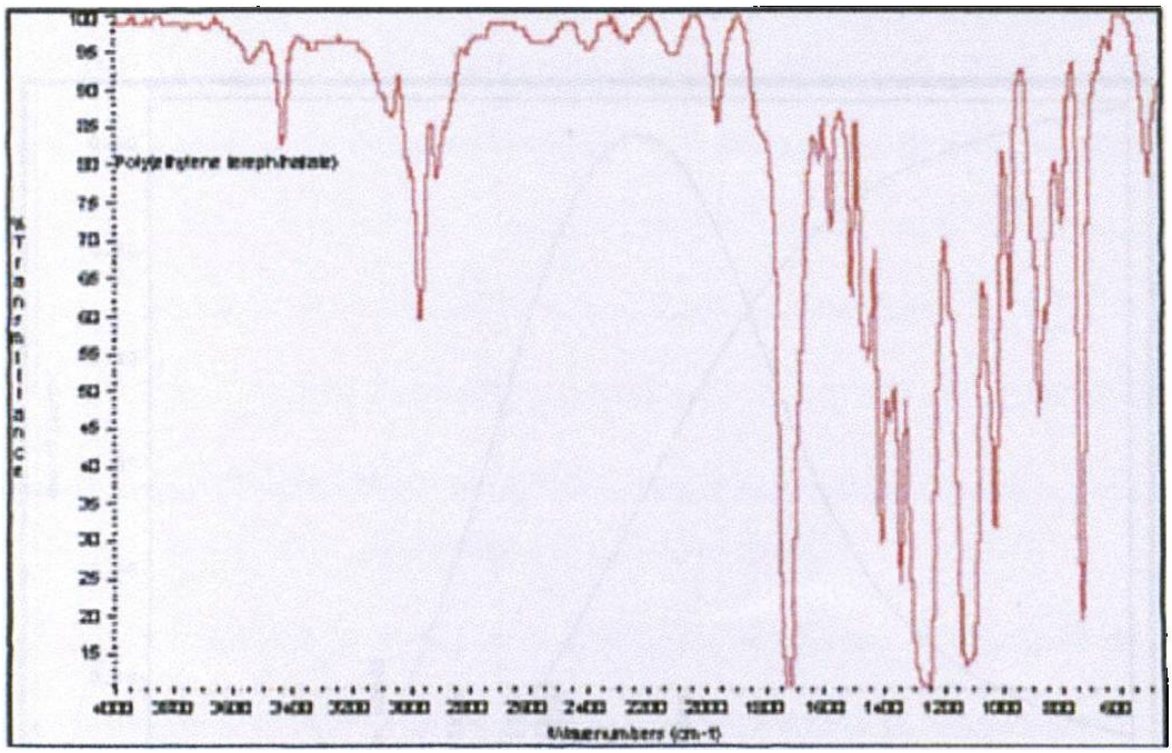


Figura 20 Espectro de infrarrojo de un estándar de PET[38]

4.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los resultados obtenidos al aplicar esta técnica en las muestras de PET se muestran en la tabla 2 y figura 21.

Tabla 2 Valores obtenidos mediante GPC para PET comercial

Polímero	Peso molecular promedio en número Mn	Peso molecular promedio en peso Mw	Índice de dispersión Mw/Mn
PET	9557	22654	2.370

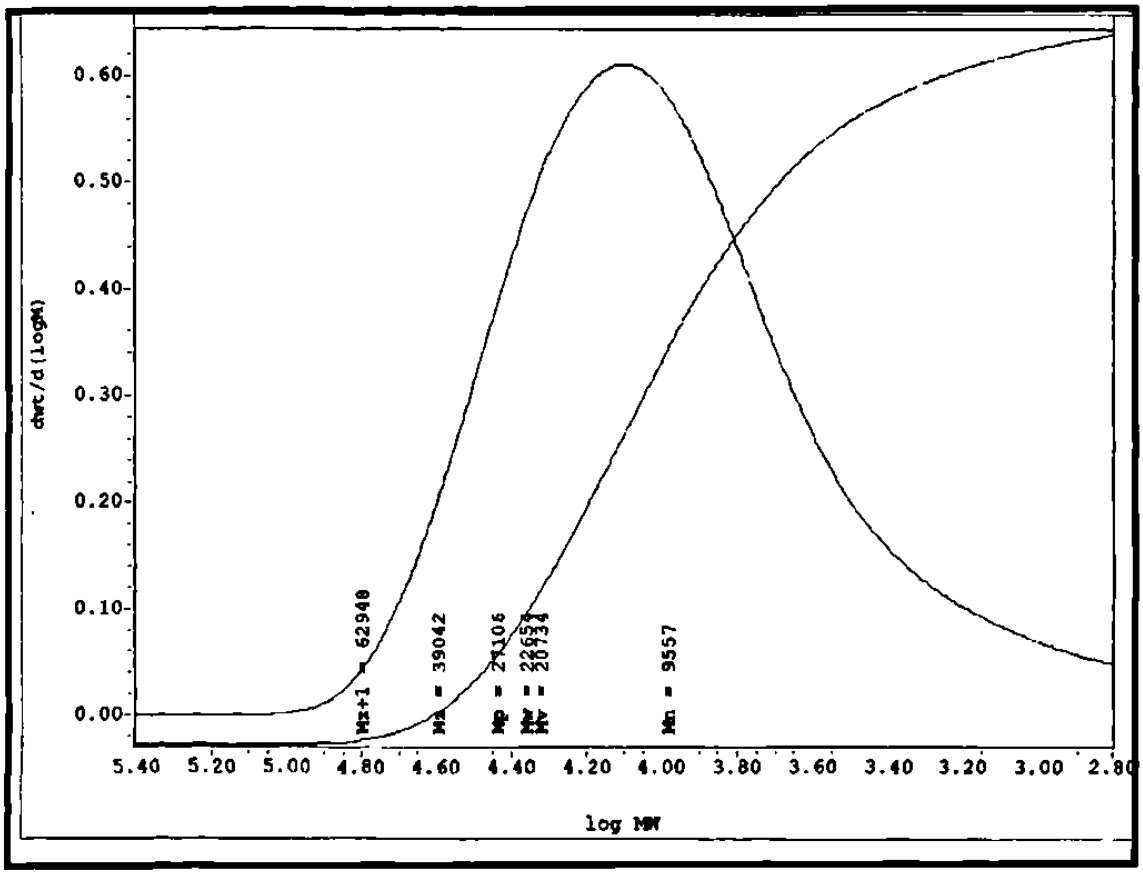


Figura 21 Cromatograma de PET

4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La metodología de calibración del equipo, así como el cálculo de entalpías y temperaturas de las transiciones se detallan en el apéndice A del presente trabajo.

4.2.1 Cristalización dinámica de PET durante el enfriamiento a diferentes velocidades desde el estado fundido.

La figura 22 muestra las exotermas de cristalización obtenidas para el PET durante el enfriamiento desde el estado fundido a diferentes velocidades (1, 10, 25, 30, 50 C° /min), de las cuales se obtuvo el grado de cristalinidad, la entalpía de cristalización (ΔHc) y la temperatura de cristalización (Tc) tal como se observa en la tabla 3. En general el grado de cristalinidad, la entalpía de cristalización (ΔHc), y la temperatura de cristalización (Tc) disminuyen conforme la rapidez de enfriamiento aumenta. El grado de cristalinidad disminuye exponencialmente al incrementar la velocidad de enfriamiento, tal y como se muestra en la figura 23,donde los resultados experimentales se ajustan a una recta en escala semilogaritmica, siendo la ecuación de ajuste :

$$\ln(1-\lambda)=-0.0423\ Cr-1.6471 \quad [19]$$

Donde Cr representa la rapidez de cristalización, la ecuación 19 determina que sin importar cuan grande sea la rapidez de enfriamiento, este material no presentará un estado 100 % amorfo, ya que siempre existirá por lo menos una pequeña cantidad cristalizada. Los exotermas de cristalización se presentan a temperaturas más bajas conforme la velocidad de enfriamiento aumenta.

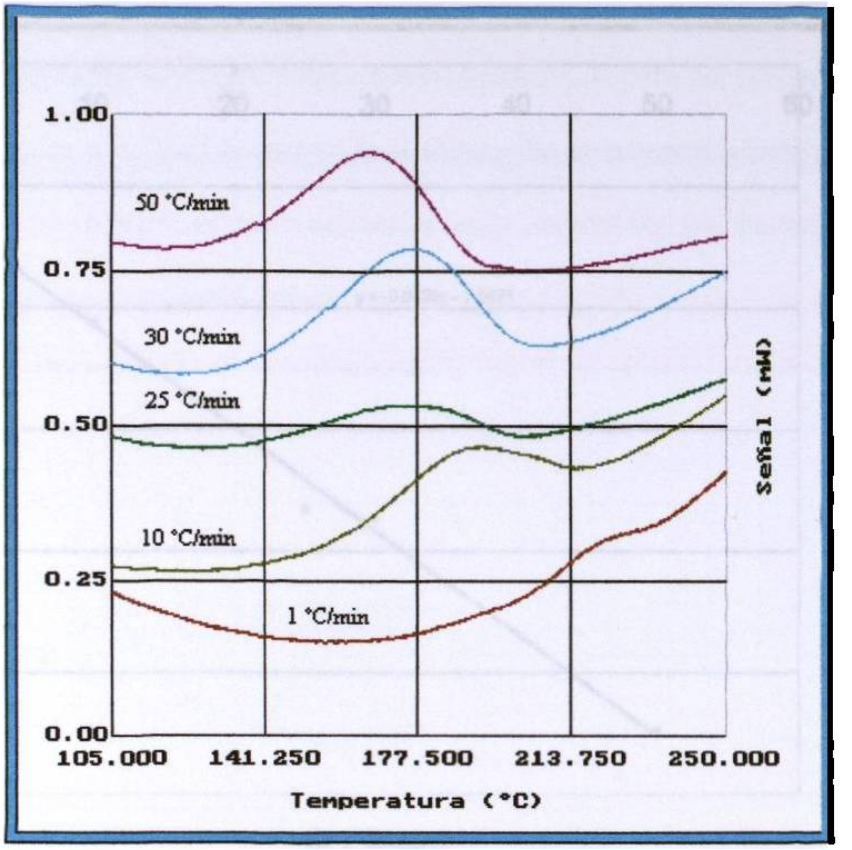


Figura 22 Temperatura de cristalización del PET a diferentes velocidades de enfriamiento

Tabla 3 Efecto de la velocidad de cristalización en el exoterma de cristalización del PET

Cr	Tc (°C)	ΔH (j/g)	1-λ
1	222.8	53.2	0.19
10	188.4	35.9	0.13
25	175.1	16.6	0.06
30	179.0	15.9	0.06
50	167.7	6.7	0.02

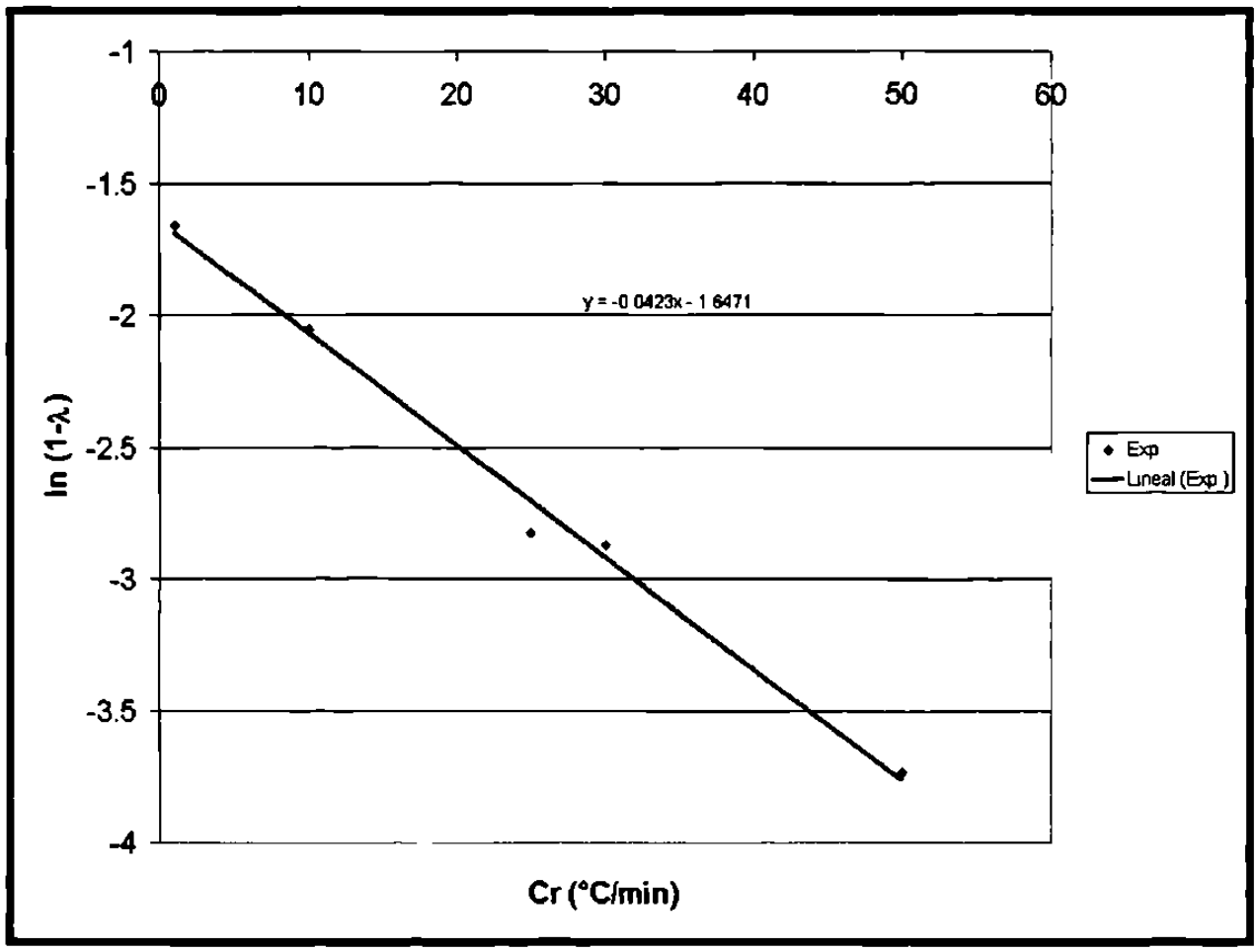


Figura 23 Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el grado de cristalización alcanzado por el PET

En cuanto al efecto de la rapidez de enfriamiento sobre la temperatura de cristalización del PET, éste se ve plasmado en la figura 24, en donde se muestra la temperatura de cristalización, cuya tendencia es a disminuir conforme aumenta la rapidez de enfriamiento, mostrando una tendencia similar a la temperatura de cristalización reportada en trabajos acerca de la cristalización No- Isotérmica de PET[16] (Tc Reportada en literatura). Este comportamiento era de esperarse ya que la cristalización ocurre a menor temperatura (fig.22) y este parámetro es directamente proporcional a la temperatura de fusión[13]. Lo anterior coincide con la ya reportada para el *i*-pp[41] el cual al ser enfriado a altas velocidades cristaliza a bajas temperaturas, siendo el proceso controlado por la difusión de los segmentos moleculares. La formación de cristales es menor ya que el acomodo de

dichos segmentos moleculares se ve disminuido, debido a su poca movilidad. En cambio, cuando el polímero se enfría lentamente la cristalización se presenta a altas temperaturas, en donde la fuerza directriz de la cristalización es la nucleación, por lo cual el grado de cristalinidad aumenta considerablemente.

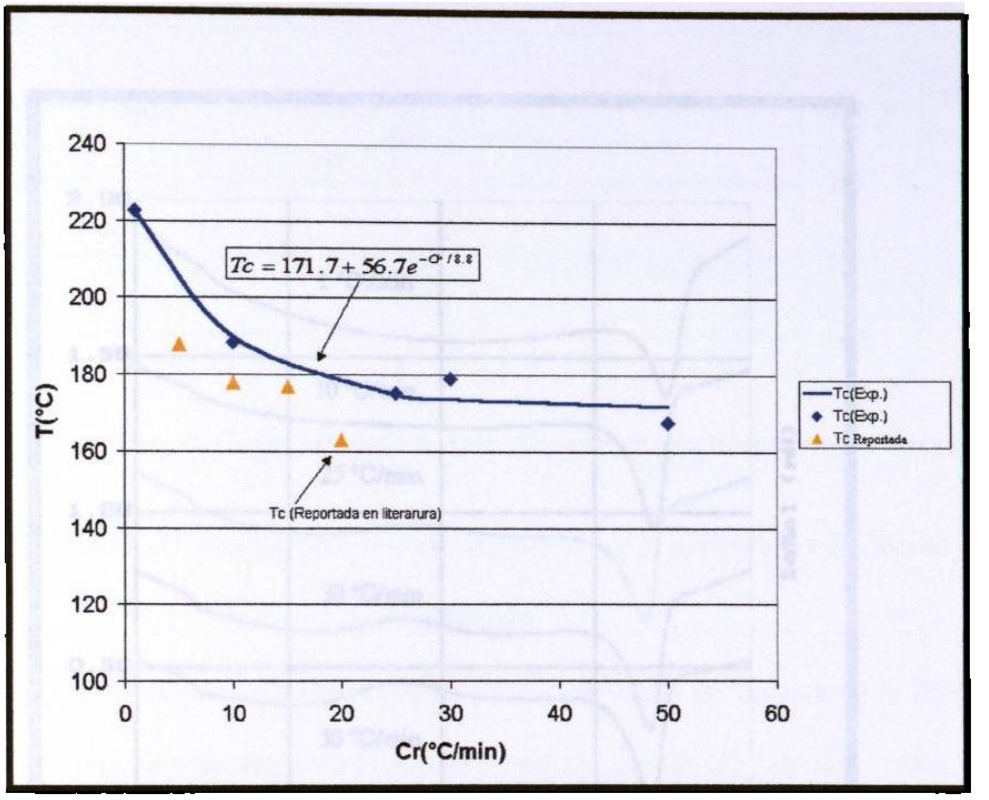


Figura 24 Efecto de la velocidad de enfriamiento en la temperatura de cristalización del PET

4.2.2 Fusión del PET posterior a la cristalización dinámica.

La figura 25 muestra un Termograma de calentamiento (10 °C/min.) de muestras de PET después de haber sido enfriadas desde el estado fundido a diferentes velocidades. El efecto de la velocidad de enfriamiento (Cr) sobre las propiedades térmicas del PET se presentan en la tabla 4. Partiendo de estos resultados se puede observar que el punto de fusión permanece prácticamente sin cambio al variar la velocidad de enfriamiento.

A velocidades arriba de 25 °C/min se presenta una exoterma de cristalización, la cual se hace ligeramente más pronunciada conforme aumenta la velocidad de enfriamiento, esto se debe a que la muestra tiene aun material para ser cristalizado durante el calentamiento. El comportamiento de la temperatura de fusión como de cristalización se observa en la figura 26.

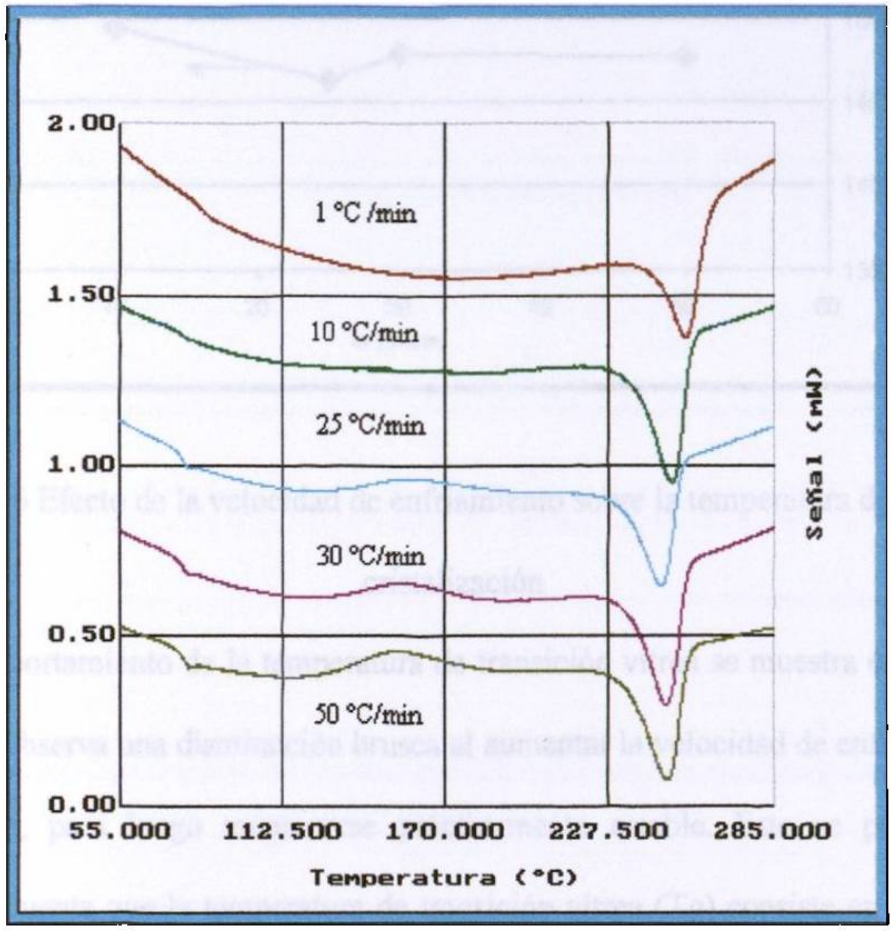


Figura 25 Termograma de muestras de PET durante el calentamiento a 10 °C/min después de haber sido enfriadas desde el fundido a diferentes velocidades

Tabla 4 Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre las propiedades térmicas del PET

Enfr ado	Transic ón v'trea				Cristalización			Fusión		
Cr °C/min	Ti = Tg °C	Tm °C	Tf °C	ΔCpTg j/g	Ti °C	Tp = Tc °C	ΔH j/g	Ti °C	Tp = Tm °C	ΔH j/g
1	82 0	85 4	88 7	0 020				241 5	255 2	24.7
10	74 4	77 1	79 9	0 020				234 5	249 5	31 4
25	74 3	76 3	78 2	0 027	128 8	156 3	9 7	231 2	246 3	24 0
30	73 8	76 1	78 6	0 034	128 7	154.4	10 3	233 0	248 0	29.2
50	74 0	76 1	77 4	0 021	124 4	152 1	18 1	231 9	247 7	27 7

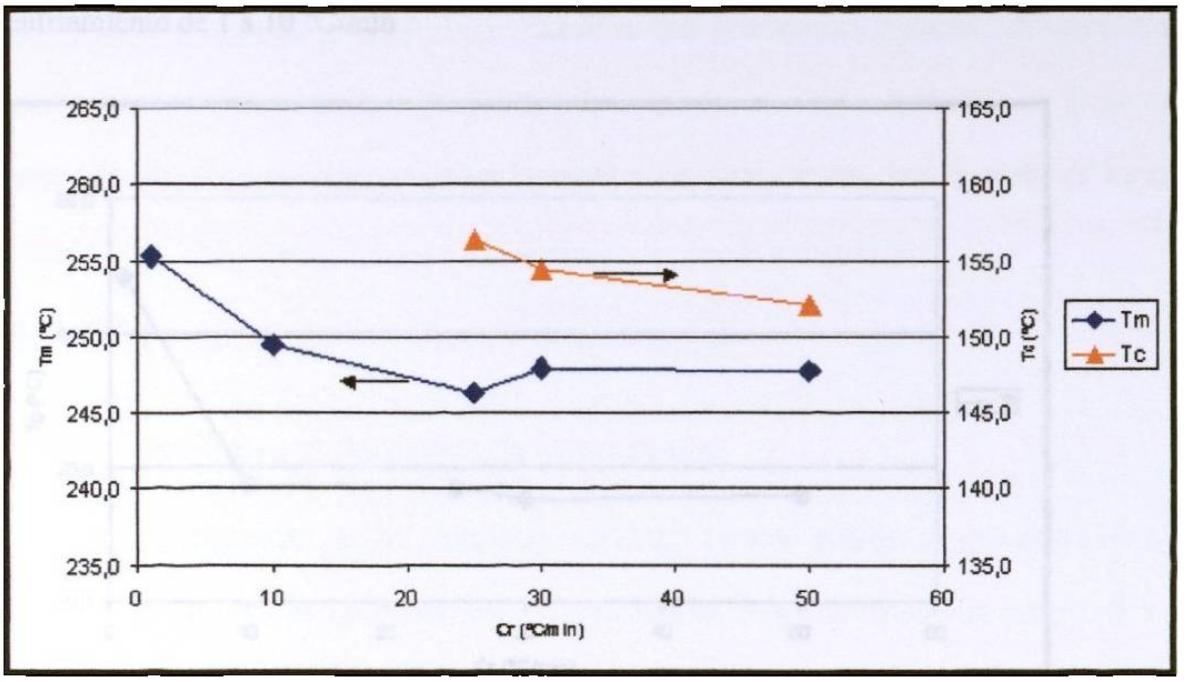


Figura 26 Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la temperatura de fusión y cristalización

El comportamiento de la temperatura de transición vítrea se muestra en la figura 27, en donde se observa una disminución brusca al aumentar la velocidad de enfriamiento de 1 a 10 °C/min, para luego mantenerse prácticamente estable. Esto se podría explicar tomando en cuenta que la temperatura de transición vítrea (Tg) consiste en un cambio en grados de libertad de movimiento que depende de la energía interna molecular y del volumen libre. Ahora bien, estando concientes que cuando el polímero es enfriado lentamente los segmentos moleculares tienen grandes posibilidades de ordenamiento, la fase amorfa queda atrapada en los intersticios de la fase cristalina formada, disminuyendo con esto la movilidad molecular y el volumen libre por lo cual la Tg es alta. En cambio cuando la cristalización del polímero se lleva a cabo rápidamente difícilmente se forma una fase cristalina y por consiguiente aumenta la movilidad molecular y el volumen libre con

lo cual la Tg disminuye drásticamente como se observa al aumentar la velocidad de enfriamiento de 1 a 10 °C/min .

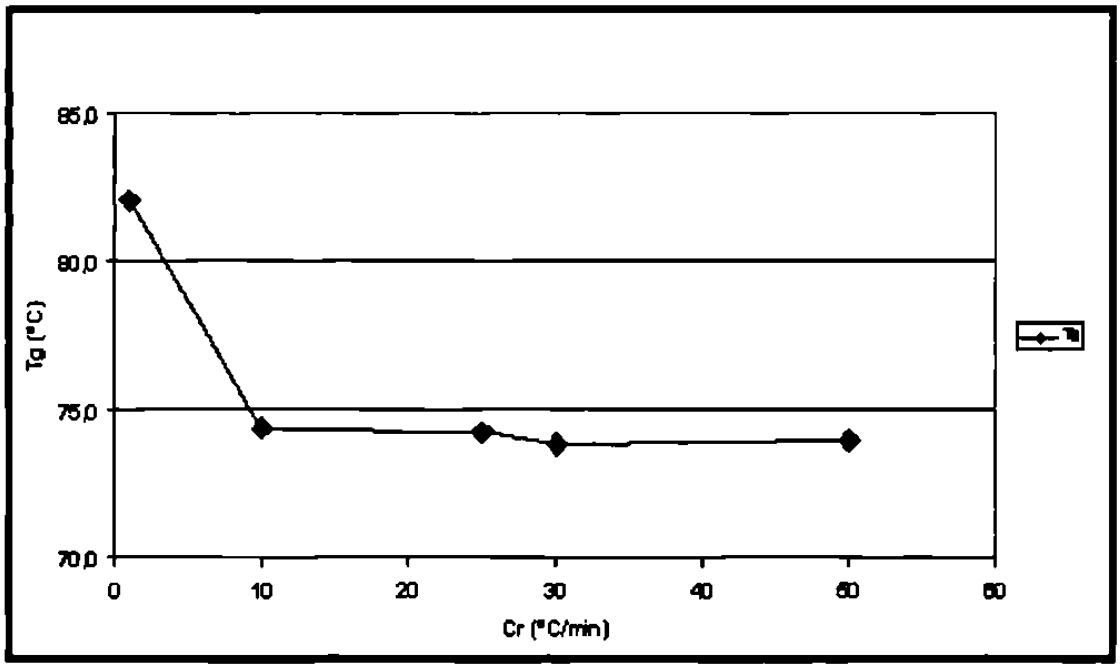


Figura 27 Temperatura de transición vítrea en función de la velocidad de enfriamiento

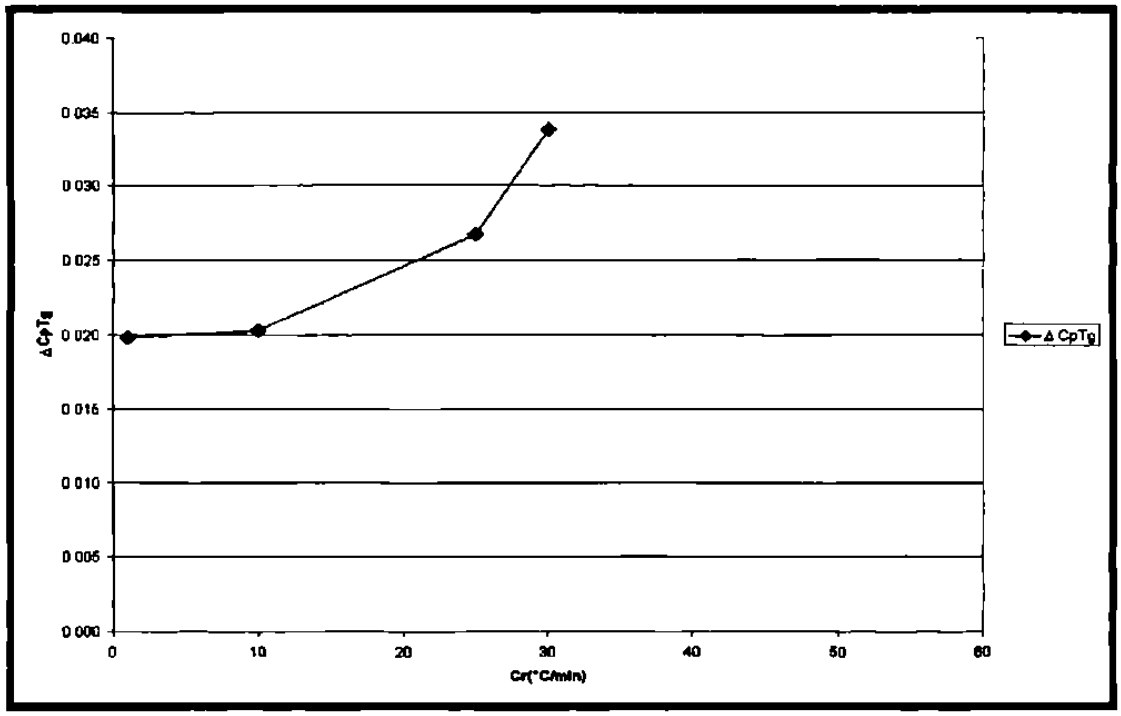


Figura 28 ΔCp durante la transición vítrea

El cambio en Cp durante la transición vítrea representa el cambio en movilidad molecular, entre mayor sea el ΔCp significa que una mayor cantidad de segmentos moleculares adquirieron un número mayor de grados de libertad, ya que el grado de cristalización disminuye al aumentar la rapidez de enfriamiento, por lo tanto es lógico pensar que el ΔCp sea menor entre menor sea la rapidez de enfriamiento.

4.3 Microscopía de Fuerza Atómica

4.3.1 Condiciones óptimas de operación

Para la obtención de las imágenes mostradas en este trabajo se encontró que las condiciones óptimas de operación del AFM fueron un rango de fuerza del orden de 1.3 disminuyendo hasta 0.3 nN conforme disminuía el barrido de 10 μm a 1.5 μm y una frecuencia de barrido del orden de 1.2 hasta 0.5 Hz. El AFM fue utilizado en la modalidad de contacto tal y como lo describe la sección 2.3.1 y las muestras utilizadas fueron en forma de película como lo detalla la sección 3.3.

4.3.2 Análisis de la superficie de películas de PET

De los resultados obtenidos en el análisis térmico se tiene que, durante el enfriamiento a 50 °C/min, se alcanza un grado de cristalinidad del orden de 2% (fig. 22, tabla 3), lo cual aunado a observaciones realizadas en i-pp[41], generaron las expectativas de observar en la superficie geometrías circulares con laminillas creciendo radialmente. Sin embargo, todas las imágenes presentadas en las figs. 29 a la 34, las cuales son distintas muestras a distintos tamaños de barrido, muestran una superficie semejante, a una región montañosa, con pequeños nódulos en desorden y de tamaño menor a .05 μm. Solamente en imágenes de barridos menores ó iguales a 3 μm (figs. 33,34), se observan protuberancias semiesféricas de menos de 1 μm de diámetro que pueden ser esferulitas cubiertas de material amorfo.

Las superficies de AFM de las muestras enfriadas a 30 °C/min, las cuales sabemos que contienen alrededor de 6% de material cristalizado (tabla 3), muestran también superficies "montañosas" a tamaños de barrido de 10 y 8 μm (figs. 35 y 36), a barridos de 7 y 5 μm se apreciaron las protuberancias esféricas en algunas de las muestras como la de la Fig. 38, sólo que el diámetro es mayor que 1 μm, llegando hasta más de 3 μm y otras en las que no se apreciaron estas (fig. 37). Tamaños menores de barrido (figs. 39 y 40), revelaron pliegues con cierta tendencia a ser paralelos entre sí, pero que difícilmente se pueden relacionar con las laminitas. De nuevo parece ser que el material cristalino está esencialmente en el interior de la muestra por lo que la superficie está compuesta de material amorfo.

Las muestras enfriadas a 25 °C/min contienen también aproximadamente 6% de material cristalino (tabla 3), y las superficies detectadas por AFM también hacen suponer esferulitas recubiertas de amorfo con diámetros aproximadamente de entre 1 y 2 μm (fig. 41 y 42). Los pliegues, igual que en las muestras enfriadas a 30 °C/min., se encuentran en imágenes de barridos pequeños (figs. 43 a 45), quizás siendo algunos de ellos más gruesos que en las muestras enfriadas a 30 °C/min.

Cuando las muestras fueron enfriadas a 10 °C/min, el contenido de fase cristalina fue de 13%, sin embargo las superficies obtenidas por AFM (figs. 46 a 49) mostraron una topografía semejante a la de las muestras enfriadas más rápidamente. Por lo que se puede afirmar que la topología de las superficies de PET enfriado a rapideces superiores a 10 °C/min es aproximadamente la misma.

Las muestras enfriadas a 1°C/min (figs. 50 a 54), con 19% de cristalinidad, tienen una diferencia marcada en relación a las obtenidas en muestras enfriadas más rápidamente, esta diferencia estriba en que las superficies no presentan ningún tipo de superficie semejante a

una región montañosa como se aprecia en la figuras 34 y 35 o en la 41 y 42, aunque con la misma apariencia nodular y de pliegues que las muestras anteriores. Es interesante notar que las muestras enfriadas súbitamente en N_2 líquido (figs. 55 a 58), tampoco presentan ningún tipo de superficie semejante a una región montañosa, pero adicionalmente se encuentran regiones aun más "lisas", sin pliegues, como las que se muestran en las figs. 55 y 56. Las observaciones anteriores, permiten plantear que independientemente de la rapidez con que se haya enfriado el PET, las esferulitas necesariamente presentes de acuerdo a los resultados de DSC, no se ven reflejadas en la superficie, así mismo la mayor uniformidad de las muestras enfriadas muy lentamente (1 °C/min) y las enfriadas en N_2 líquido indica que muy probablemente en las primeras, el tiempo durante el cual hay material amorfo a temperatura elevada es suficiente como para que la tensión superficial actue disminuyendo al máximo el área superficial y por lo tanto resultando en una superficie plana, mientras que en las muestras enfriadas con N_2 líquido, el bajo grado de cristalización no alcanza para deformar la superficie de la película, la cual originalmente, al ser tratada por 3 min. arriba de la Tm° adquirió una topología plana.

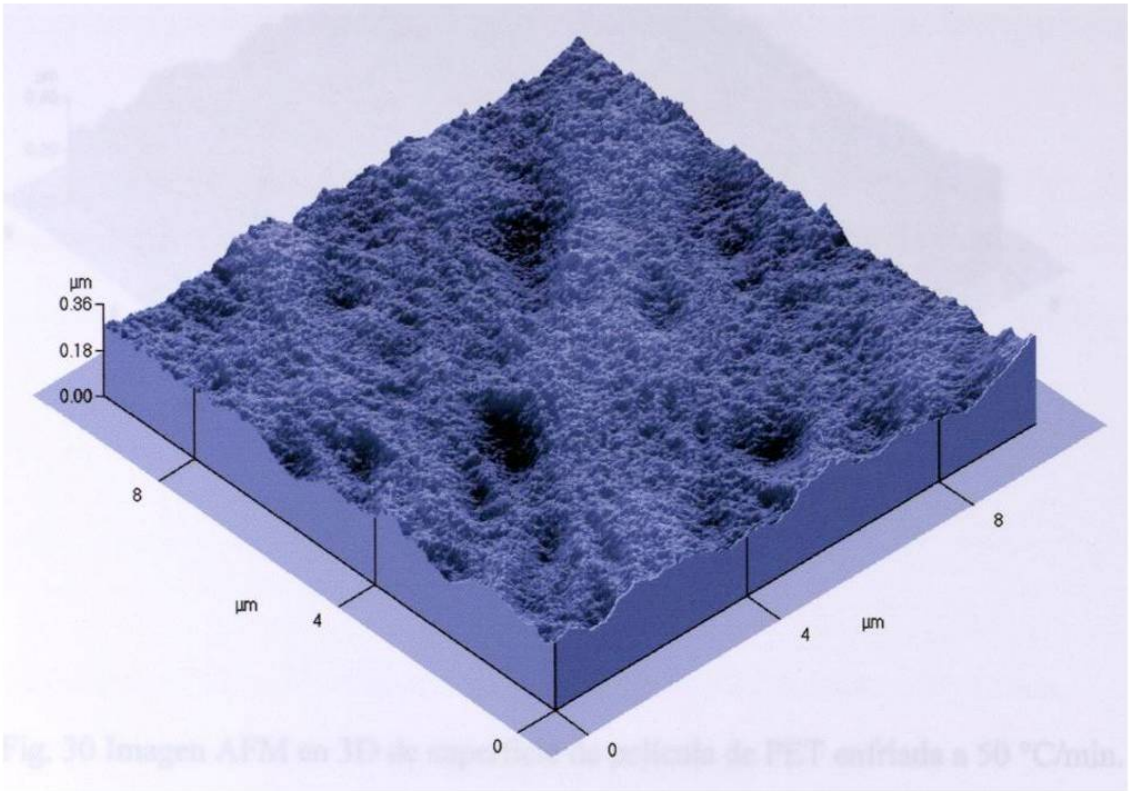


Fig. 29 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 10 µm

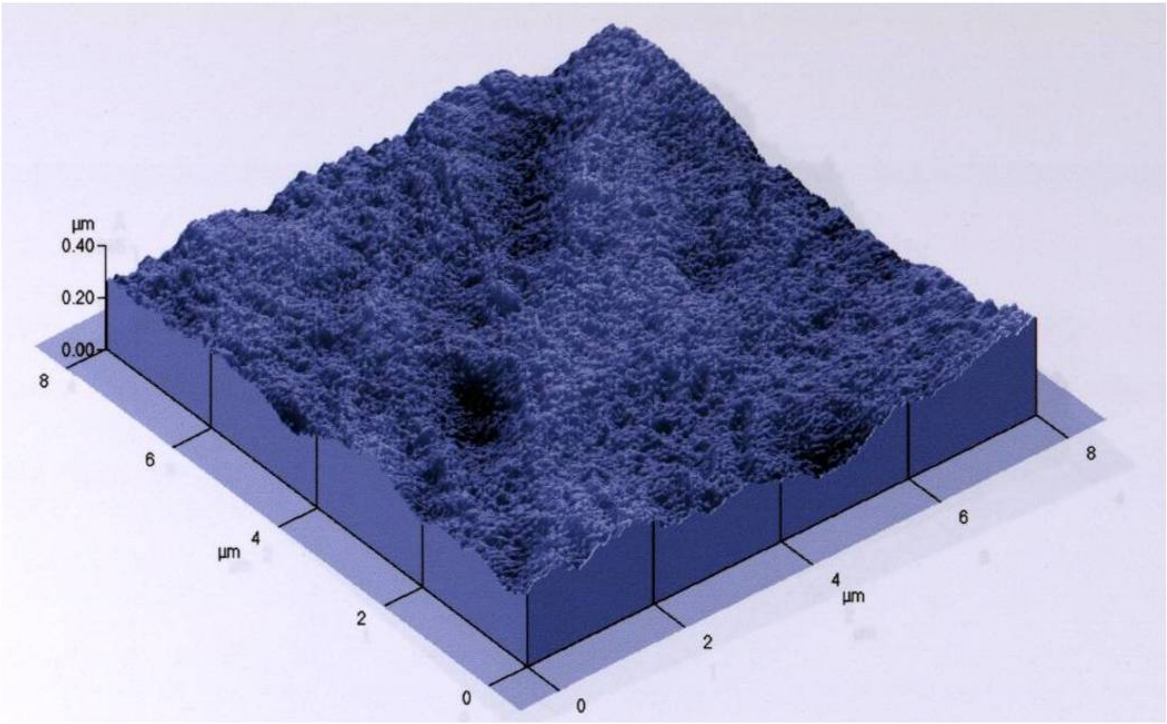


Fig. 30 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 8 µm

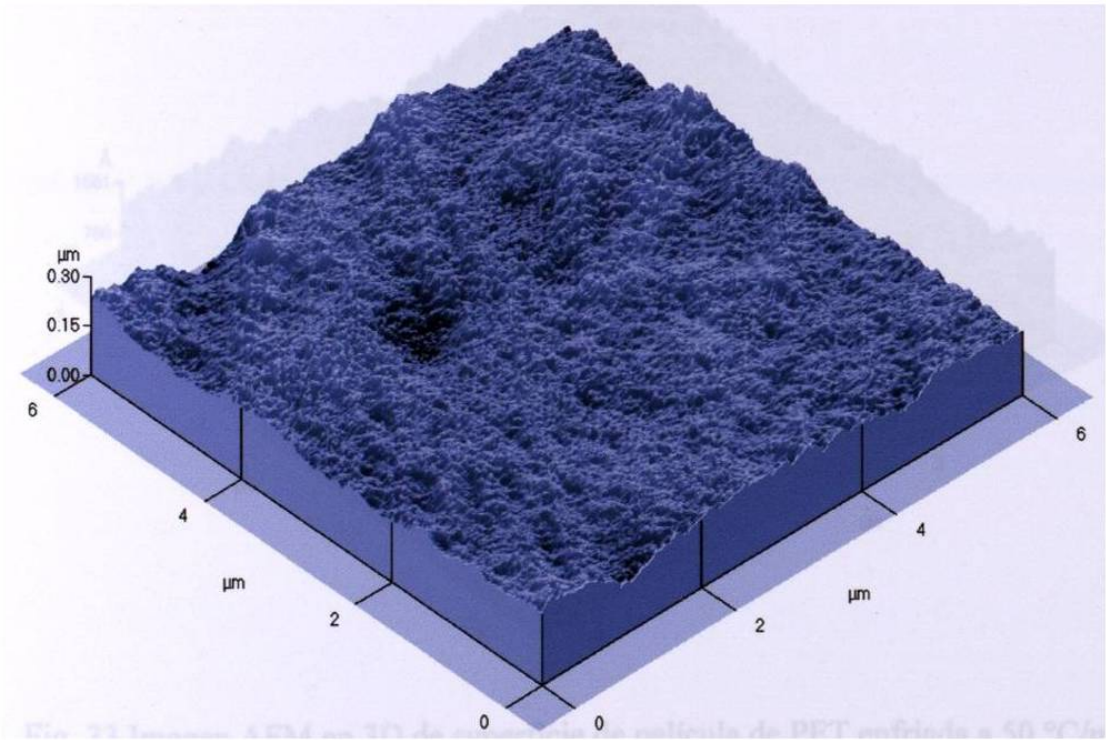


Fig. 31 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 6 µm

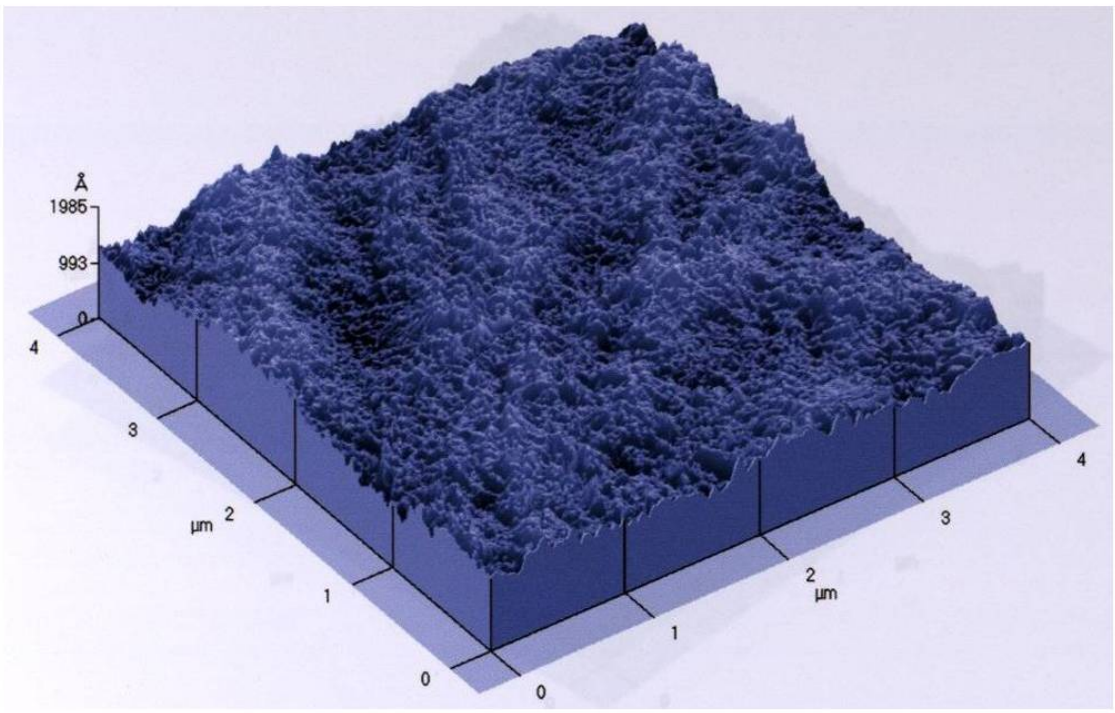


Fig. 32 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 4 µm

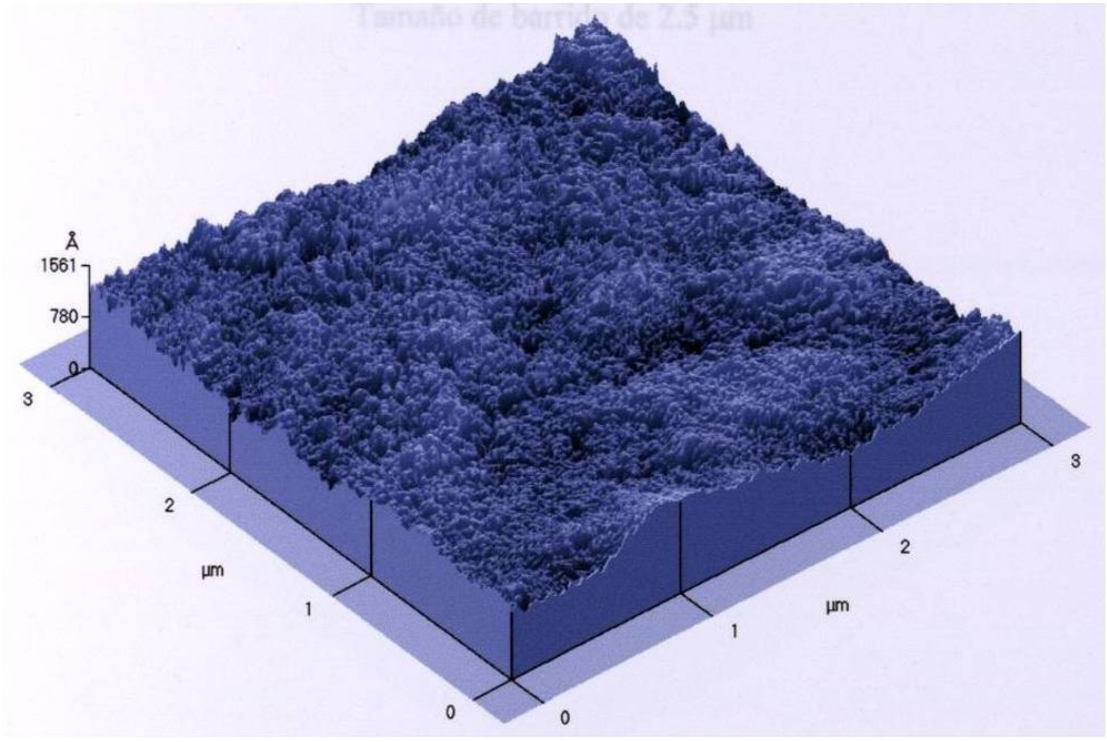


Fig. 33 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 3 µm

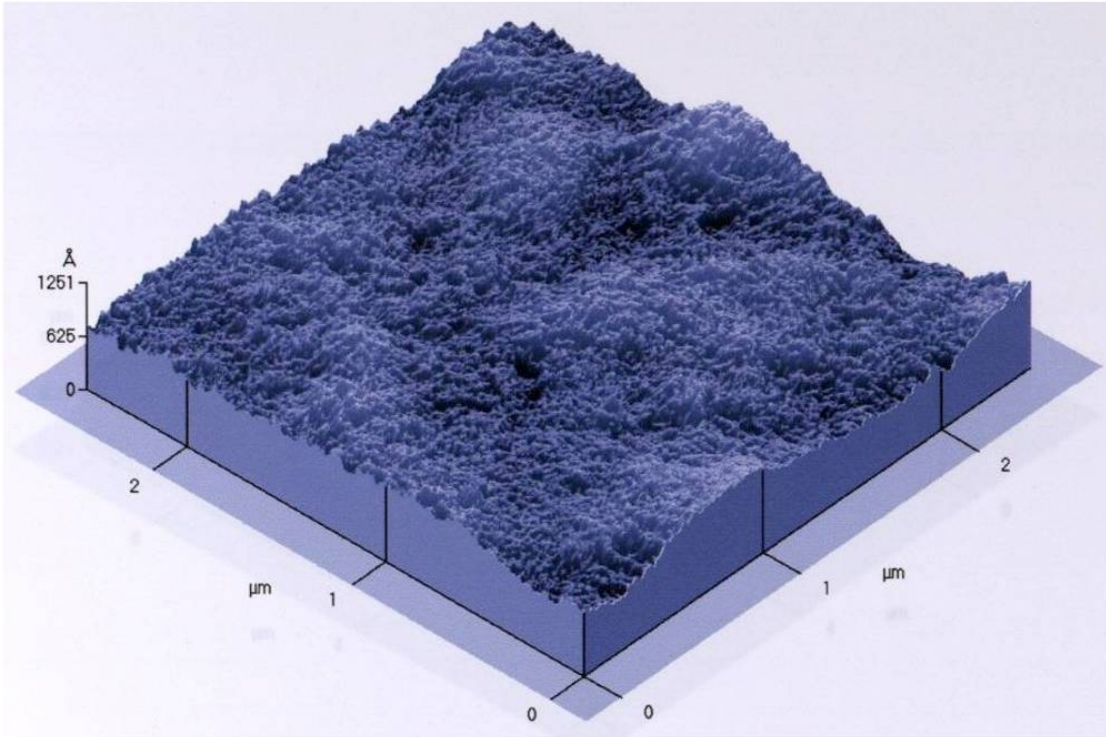


Fig. 34 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 50 °C/min.

Tamaño de barrido de 2.5 µm

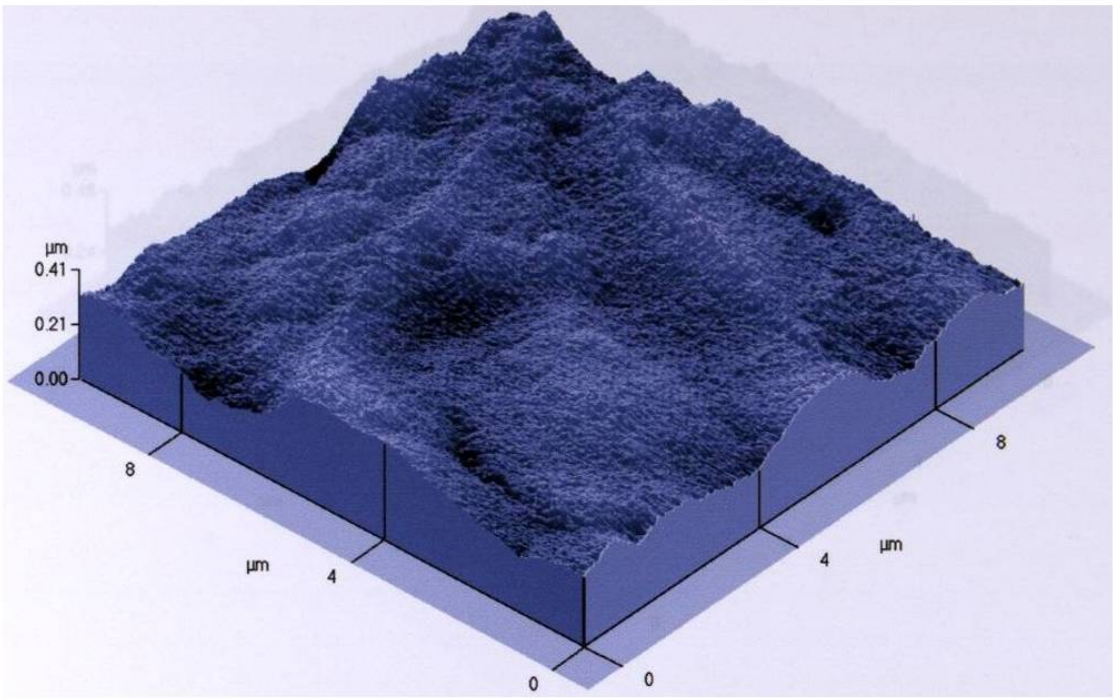


Fig. 35 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 10 µm

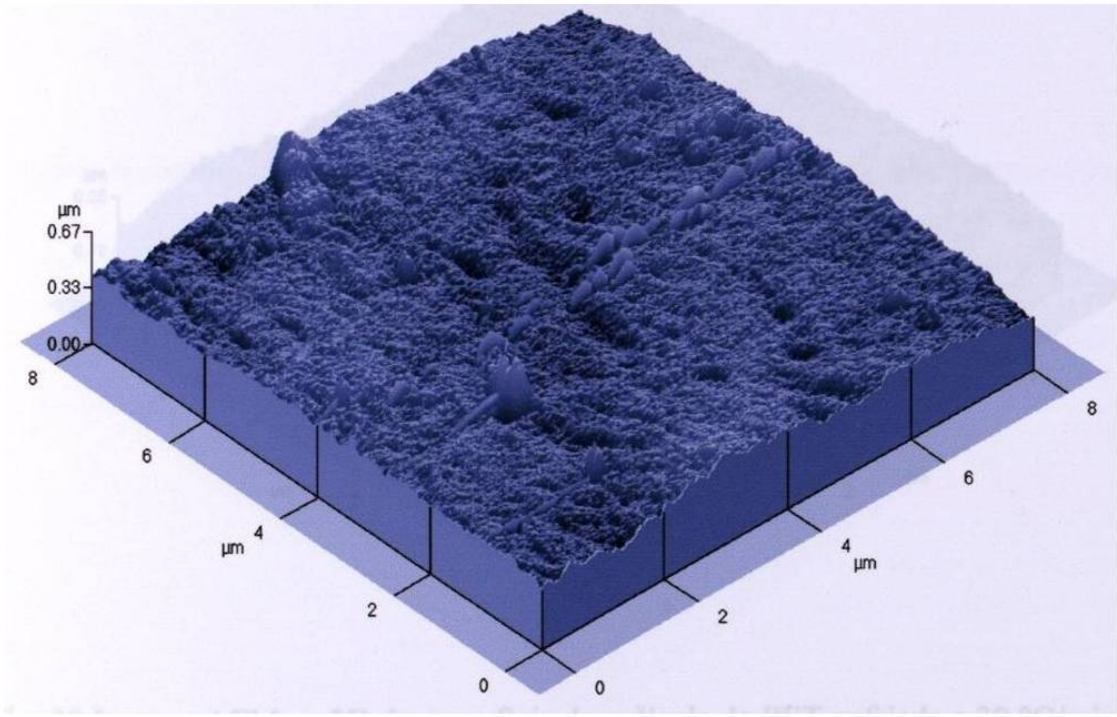


Fig. 36 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 8 µm

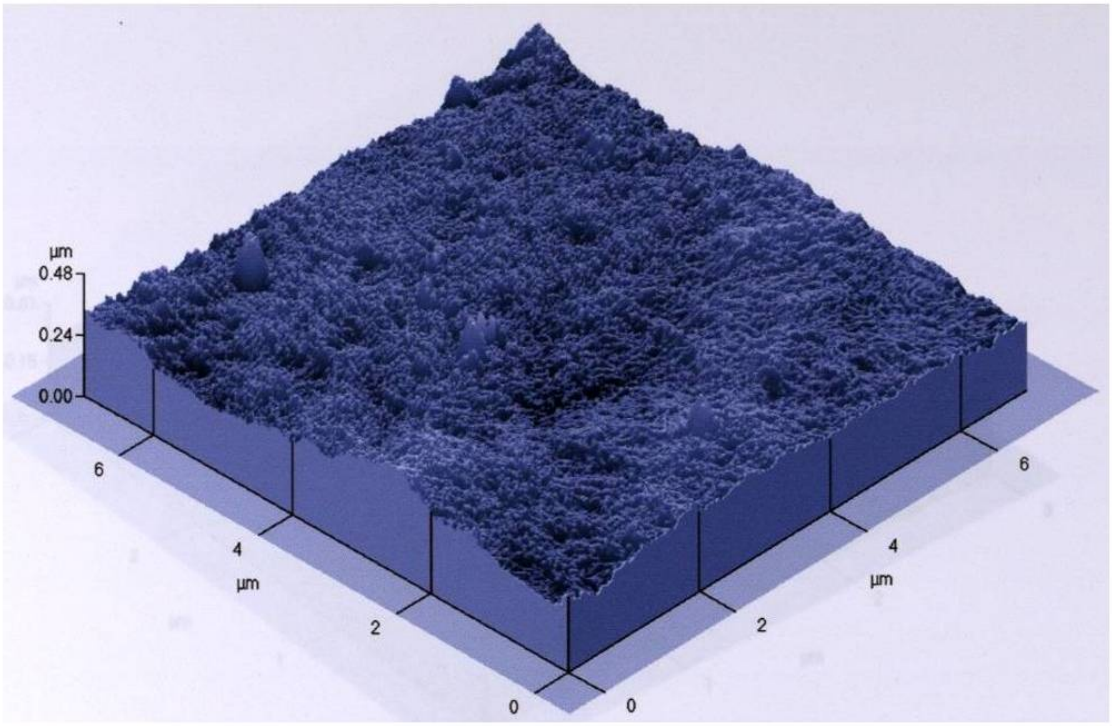


Fig. 37 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 7 µm

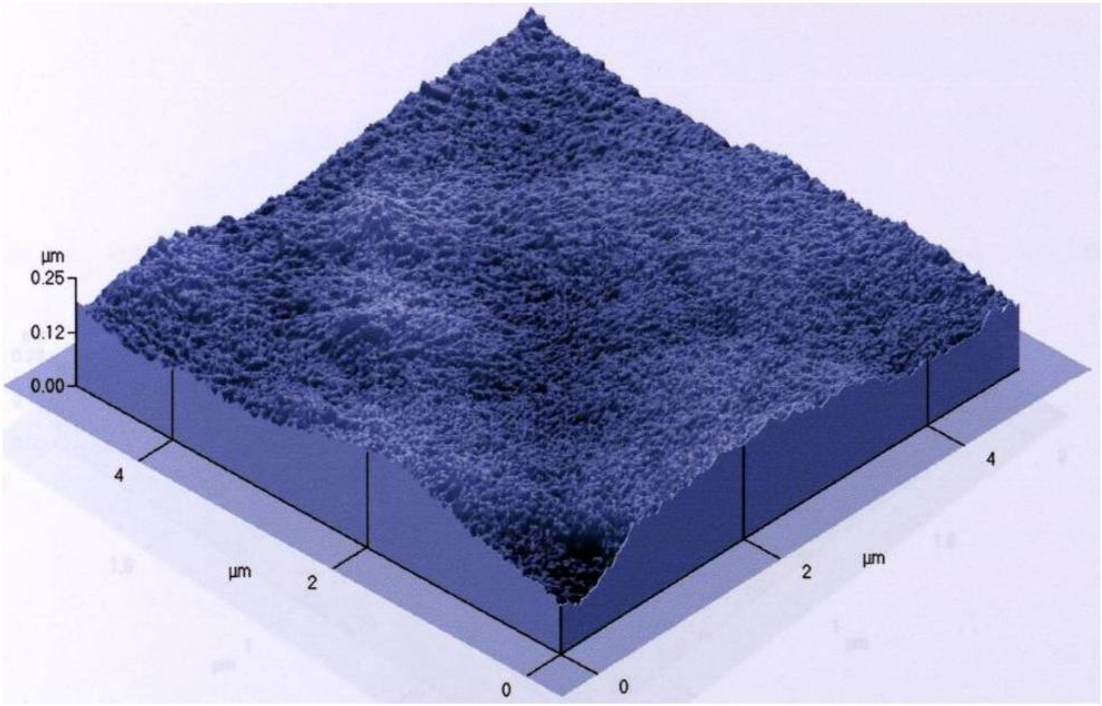


Fig. 38 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 5 µm

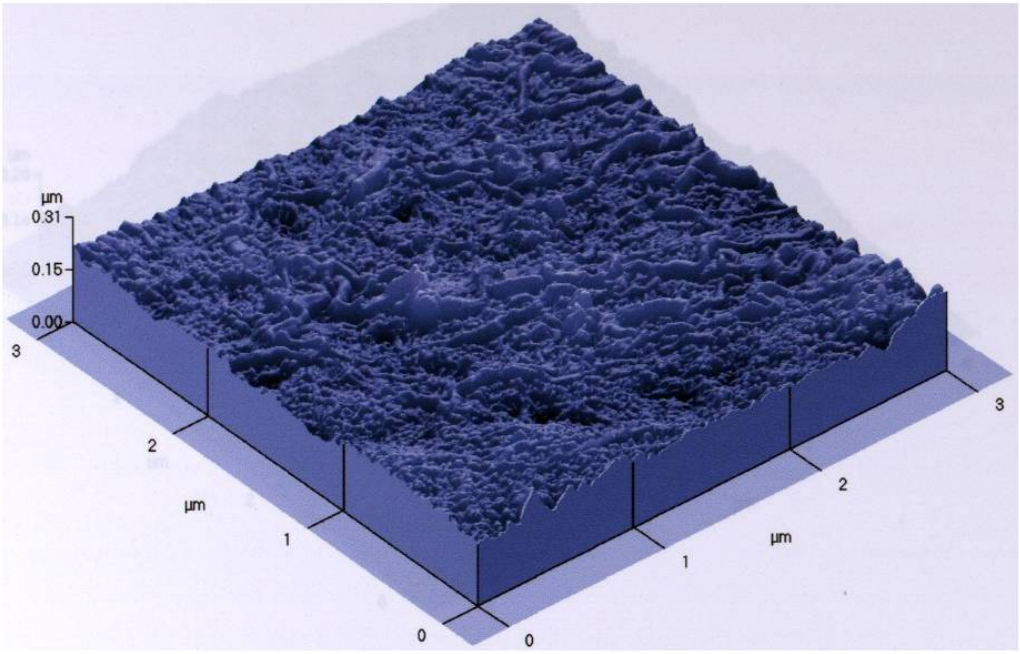


Fig. 39 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 3 µm

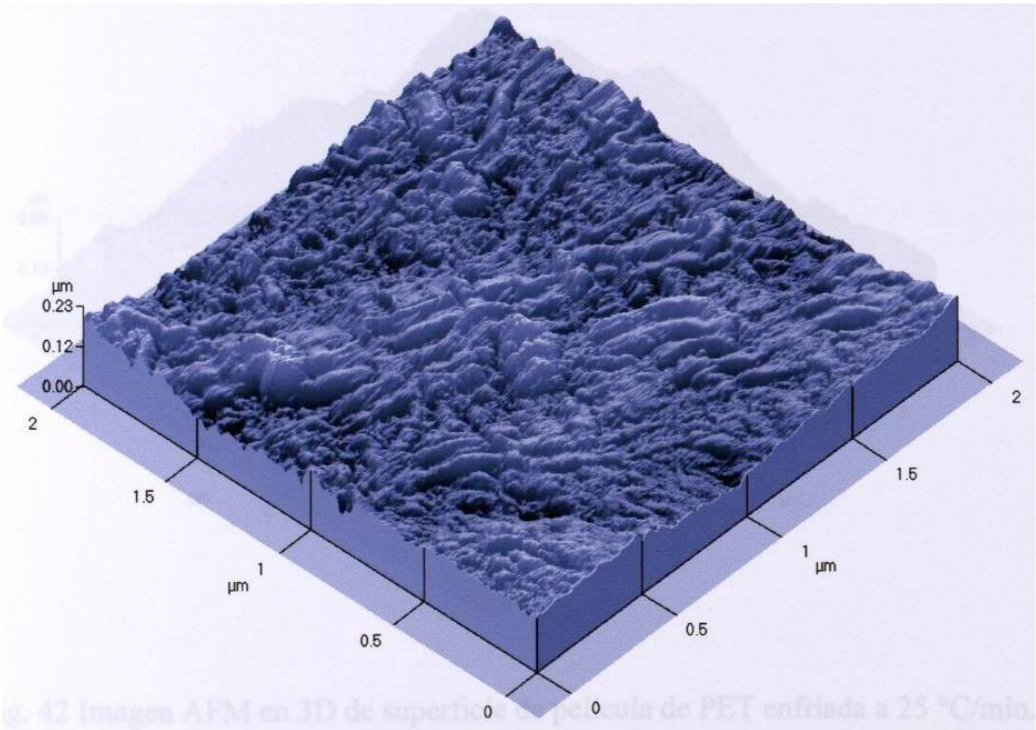


Fig. 40 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 30 °C/min.

Tamaño de barrido de 2 µm

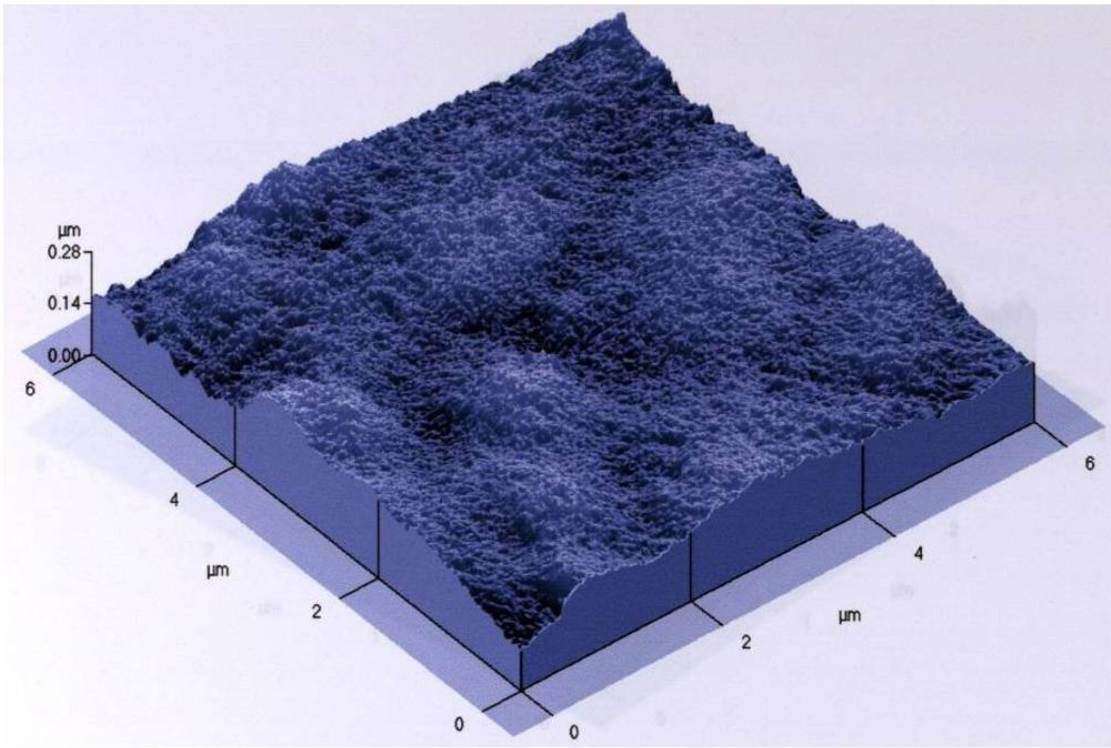


Fig. 41 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 25 °C/min.

tamaño de barrido de 6 µm

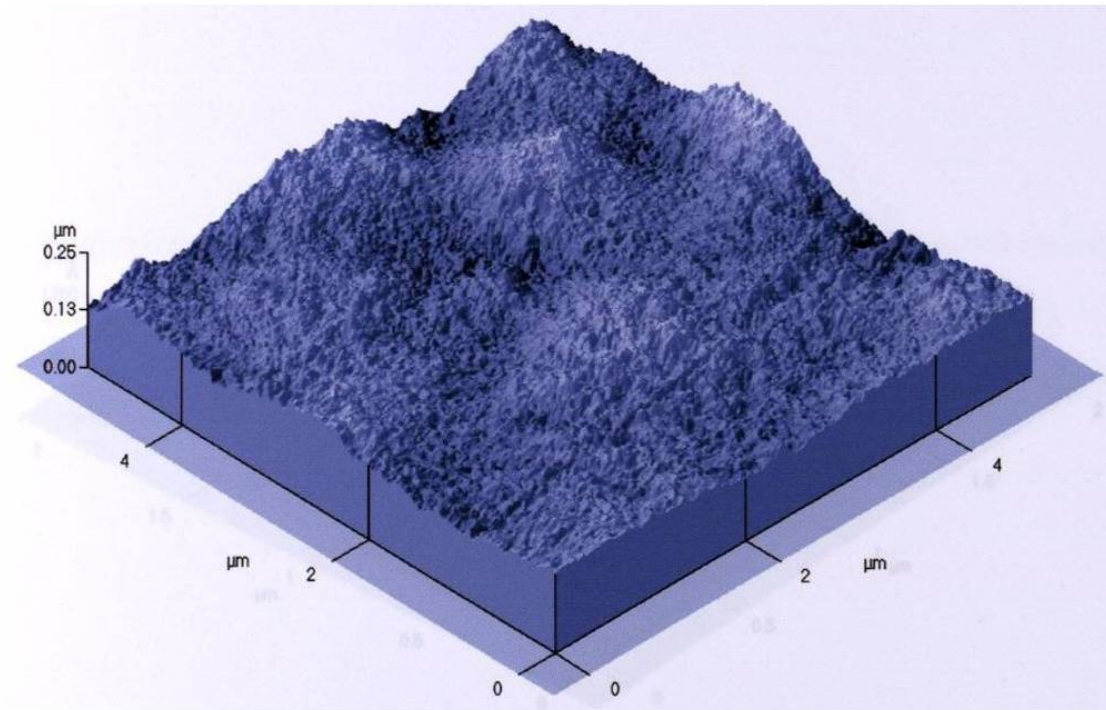


Fig. 42 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 25 °C/min.

Tamaño de barrido de 5 µm

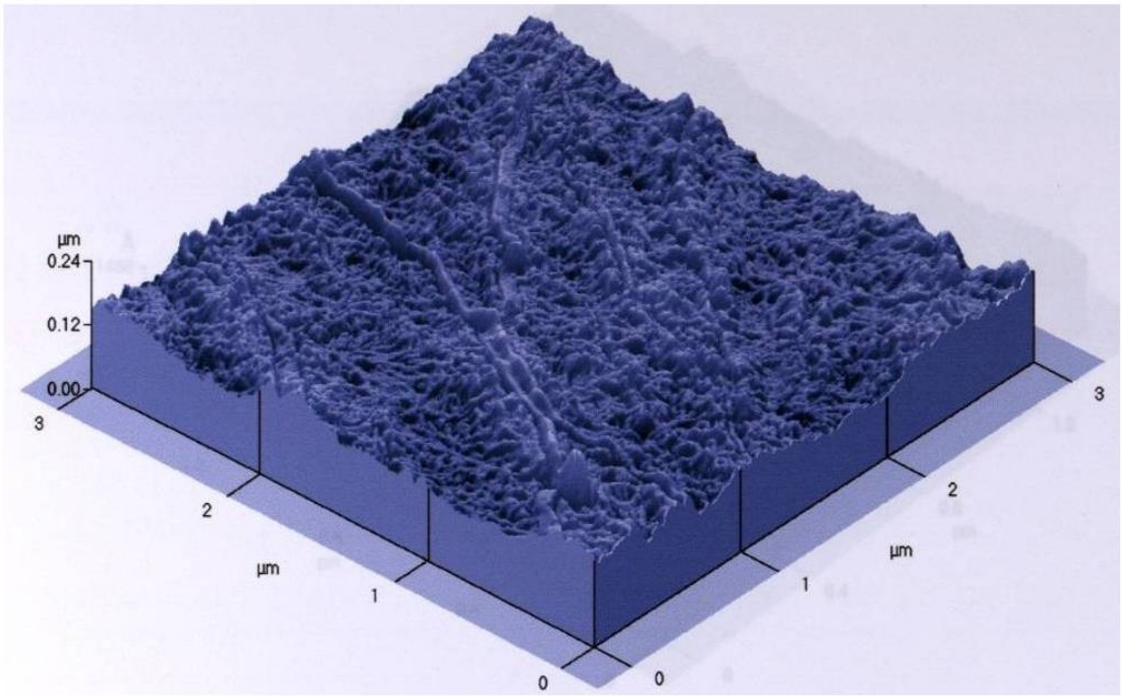


Fig. 43 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 25 °C/min.

Tamaño de barrido de 3 µm

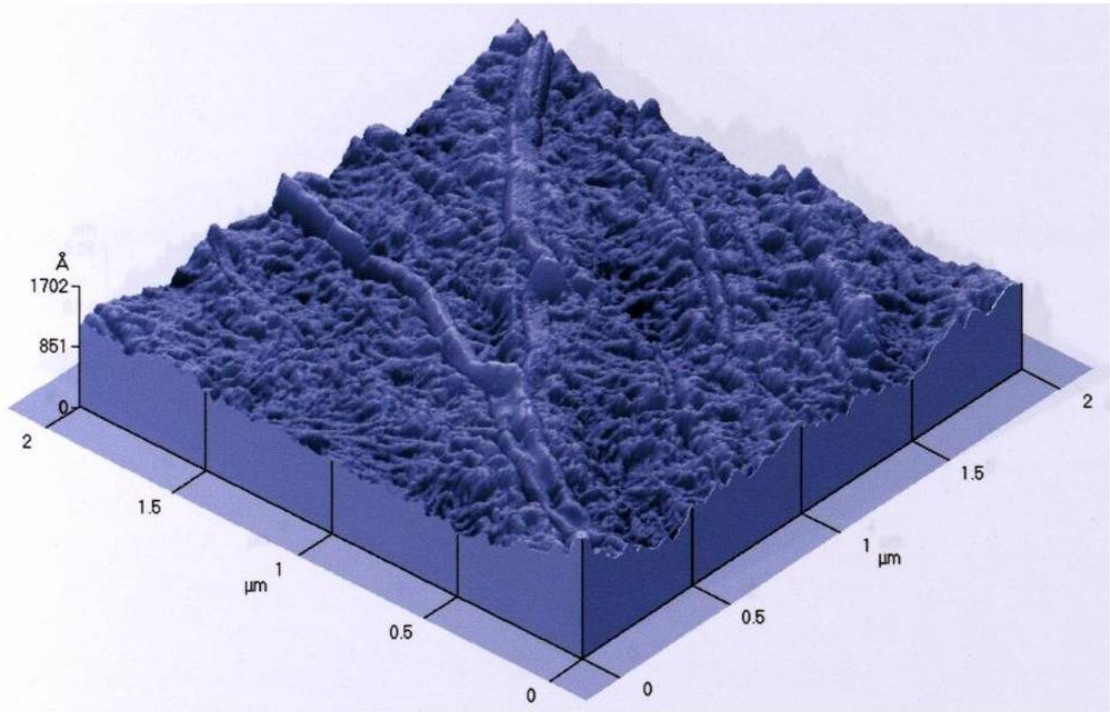


Fig. 44 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 25 °C/min.

Tamaño de barrido de 2 µm

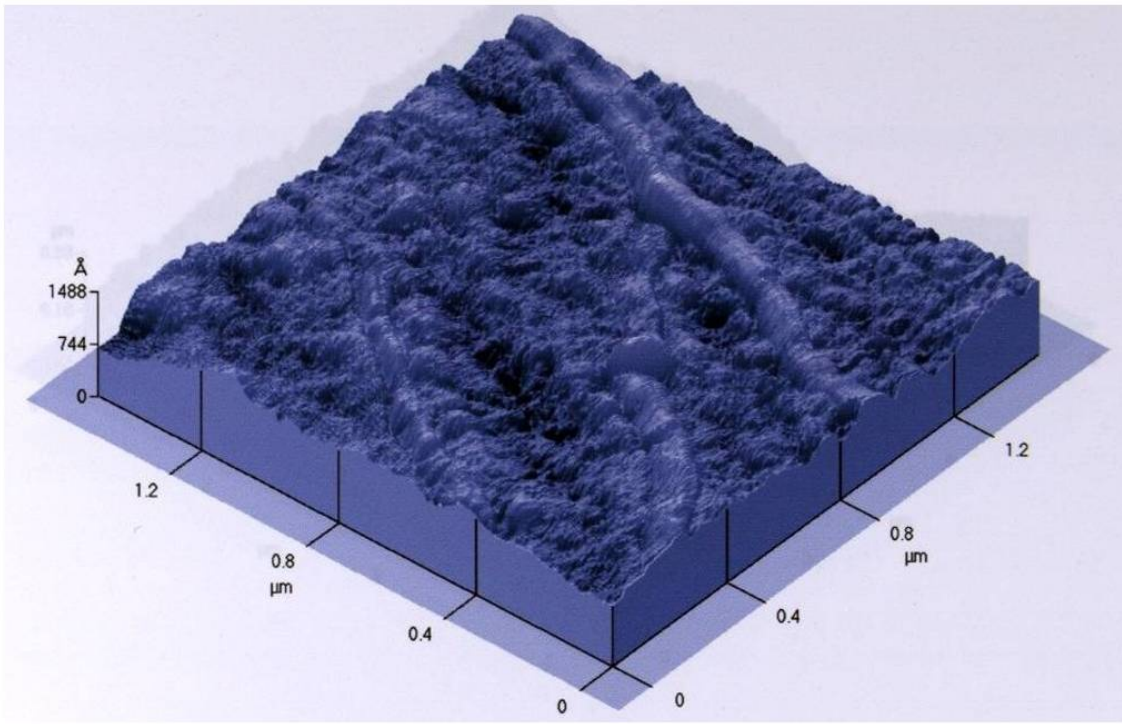


Fig. 45 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 25 °C/min.

Tamaño de barrido de 1.5 µm

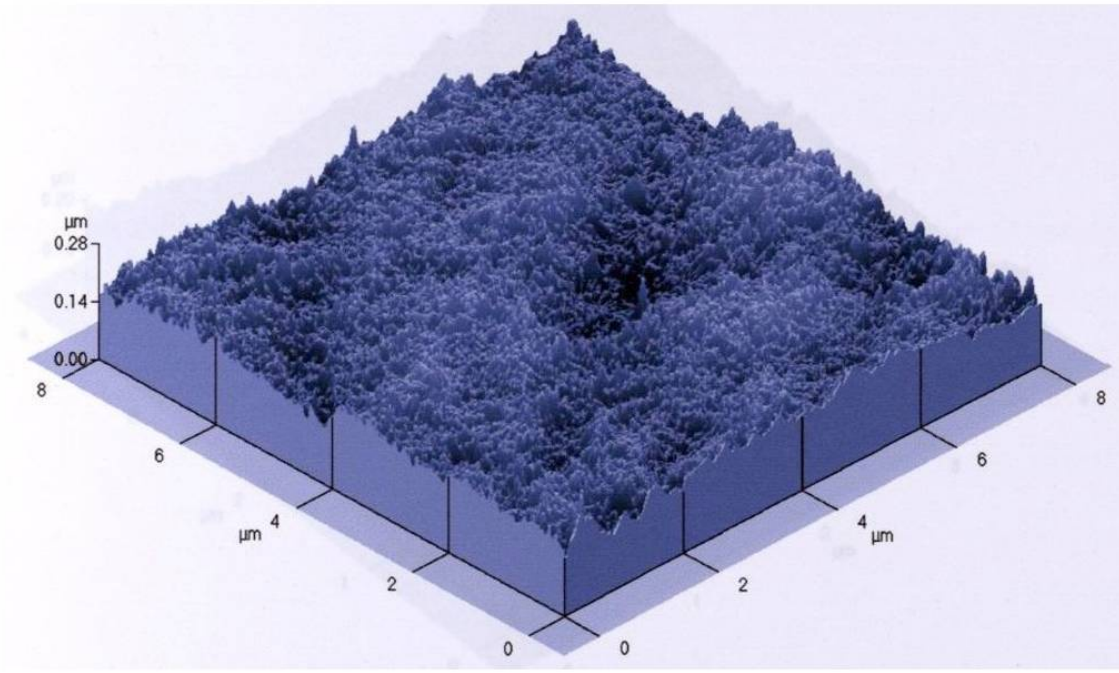


Fig. 46 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 10 °C/min.

Tamaño de barrido de 8 µm

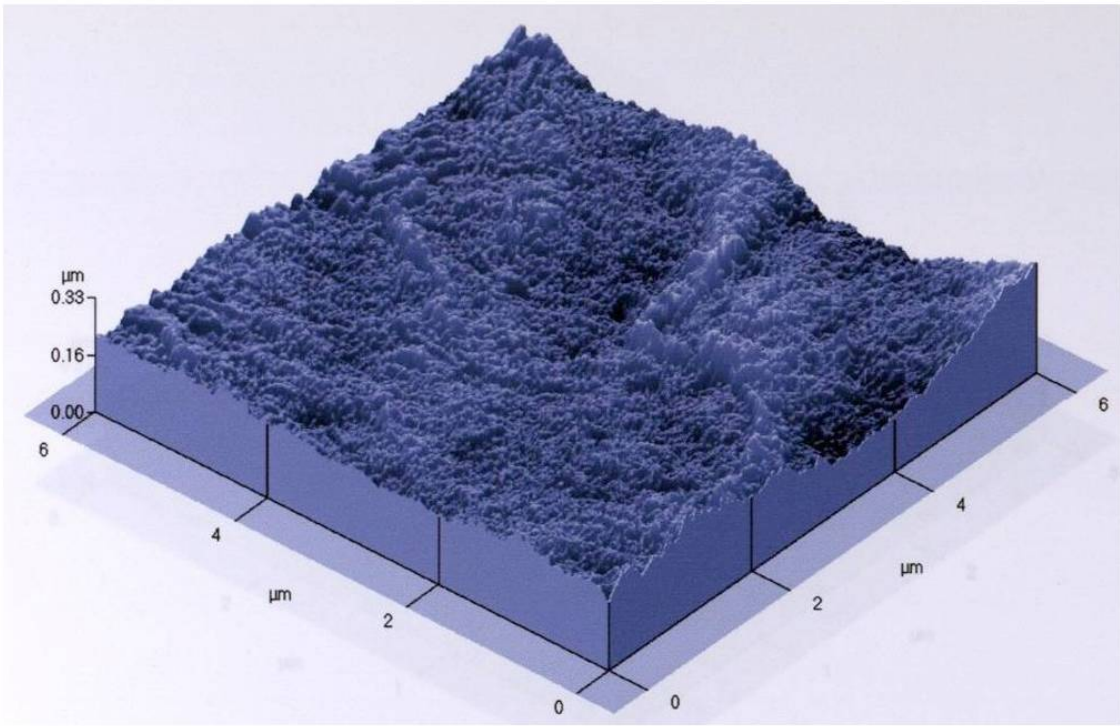


Fig. 47 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 10 °C/min.

Tamaño de barrido de 6 µm

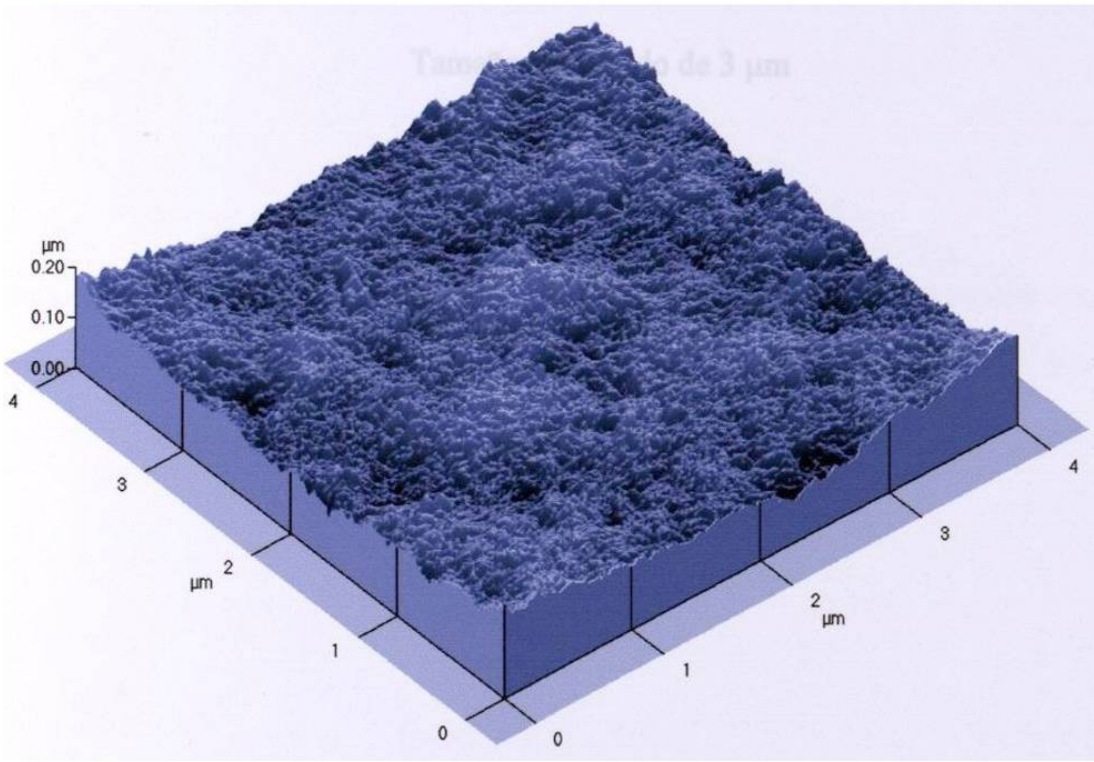


Fig. 48 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 10 °C/min.

Tamaño de barrido de 4 µm

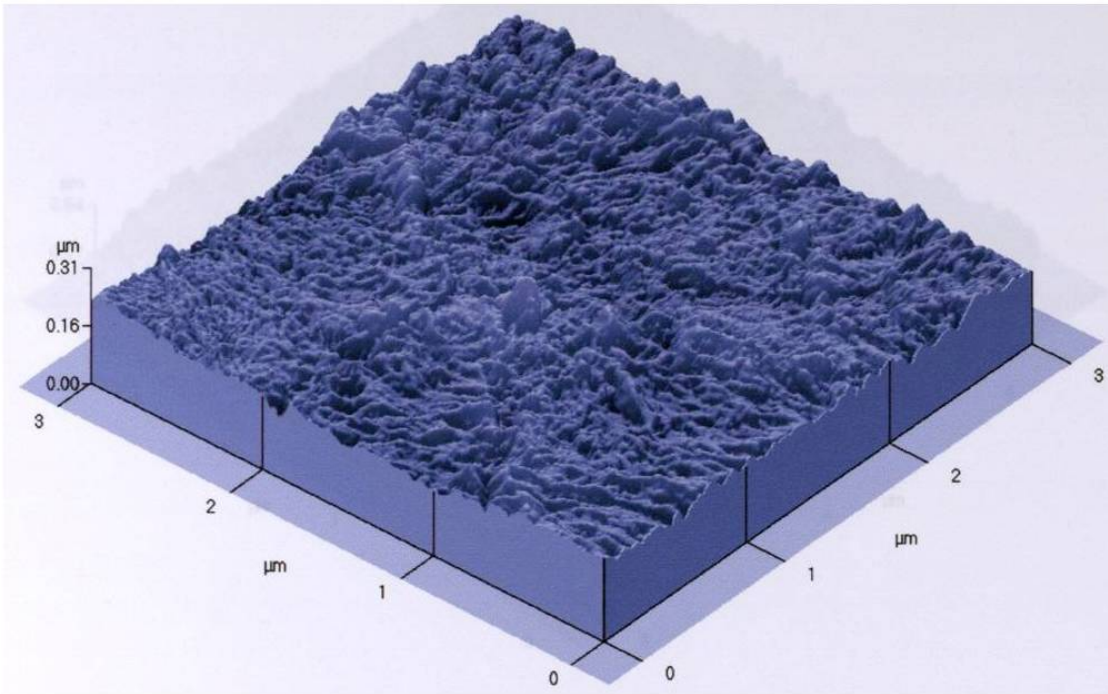


Fig. 49 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 10 °C/min.

Tamaño de barrido de 3 µm

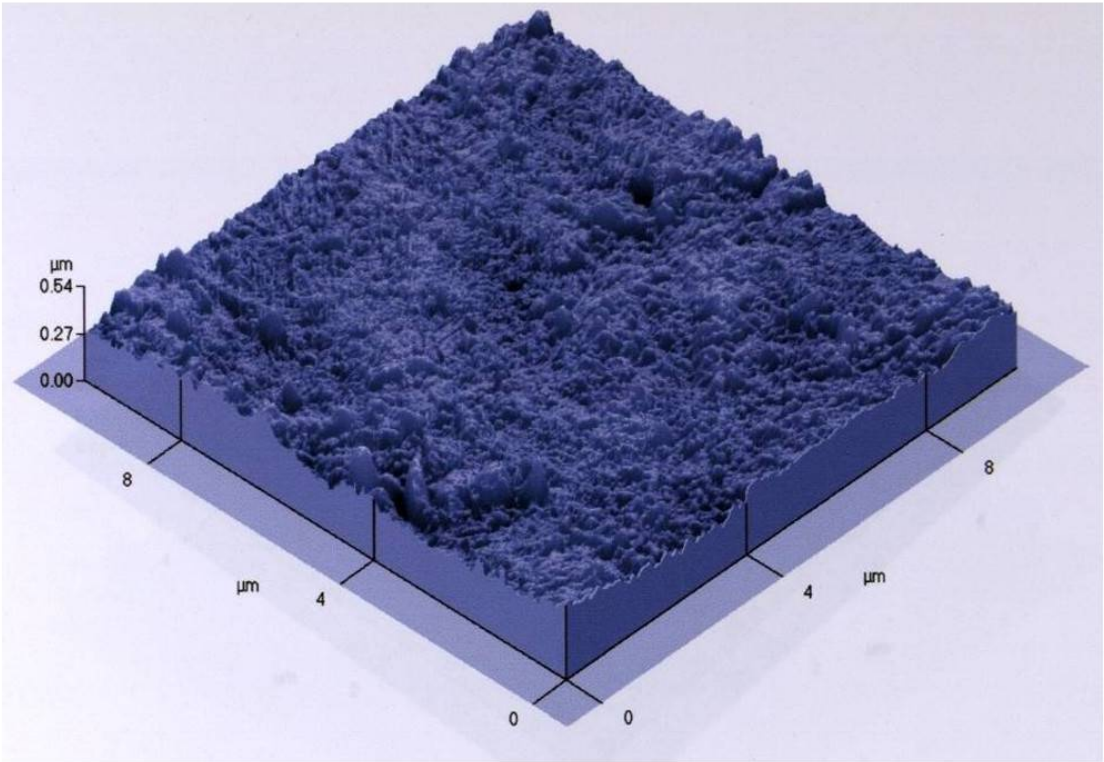


Fig. 50 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 1 °C/min.

Tamaño de barrido de 10 µm

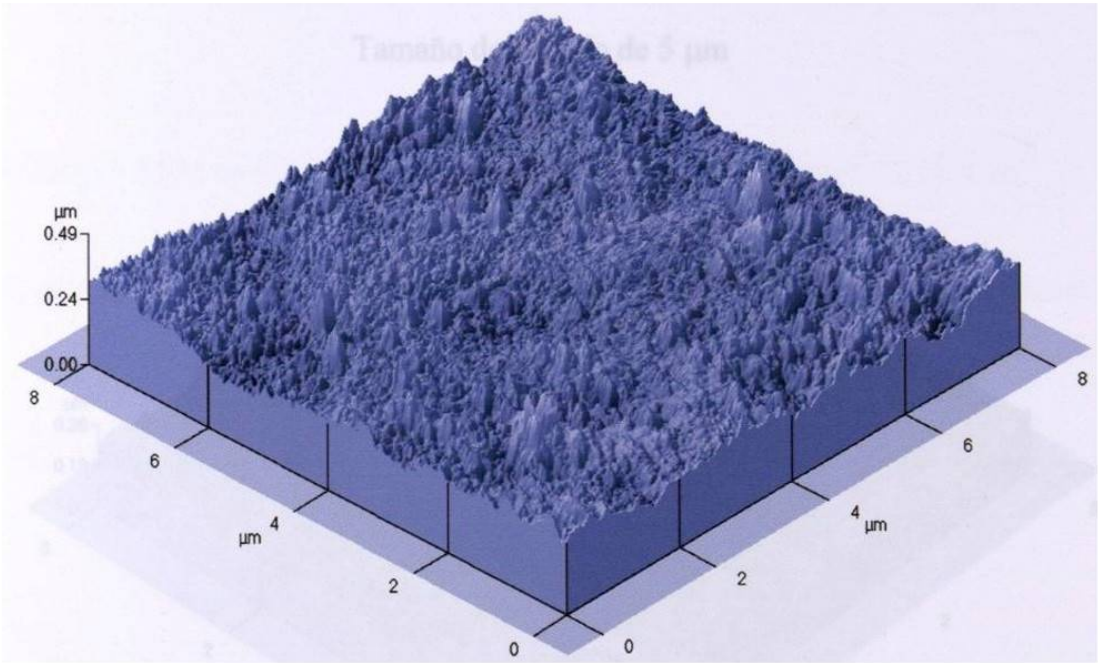


Fig. 51 Imagen AFM en 3D de superficie de película de PET enfriada a 1 °C/min.

Tamaño de barrido de 8 µm