

CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ETILENO/ÁCIDO ACRÍLICO

Juan Diego Sierra Muñeton¹ e Issa Katime²

1) Area de materiales ICIPC (Colombia)

2) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco (UPV/EHU) Bilbao. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

RESUMEN

Los copolímeros de etileno y ácido acrílico son materiales ampliamente utilizados para la fabricación de películas plásticas como resinas modificadores de las propiedades de sellado al calor o como adhesivos de laminación de diversos sustratos. A pesar de su extensiva utilización industrial se dispone de escasa información sobre su cristalización y particularmente sobre su cinética de cristalización. Lo anterior motivó la realización del presente trabajo de investigación donde se pretende evaluar la cinética de cristalización utilizando la calorimetría diferencial de barrido DSC. Se estudia igualmente la validez de diversos modelos de cristalización isotérmica y no isotérmica. Se efectuarán evaluaciones por difracción de rayos X de la celdilla unitaria de cristalización y se evaluarán algunos parámetros termodinámicos de los cristales.

INTRODUCCIÓN

Cristalización Isotérmica. La teoría general de la transición de fase por cristalización fue desarrollada inicialmente por *Gibbs*, y ampliada posteriormente por *Becker* y *Doring* (1935), *Avrami* (1941), *Turnbull* y *Fisher* (1949) y *Hoffman* y *Lauritzen* (1966). La teoría más acertada hoy día se basa en la suposición de que en el fundido en fase súper enfriada, se producen fluctuaciones conducentes a la formación de partículas muy pequeñas de una nueva fase (*nucleación*). Para estas pequeñas partículas se genera una disminución en la energía libre (característica de la transición de fase) incrementando como es lógico la energía libre interfacial.

El crecimiento de esta nueva fase depende de la relación entre superficie y área. Hay un tamaño crítico por debajo del cual se disolvería en el polímero, mientras que por encima se tendería al crecimiento del mismo.

Gracias a estudios cristalográficos cuyos pioneros fueron los investigadores *Schlesinger* (1953) y *Keller* (1957), se han establecido diferentes modelos para indicar la estructura básica de los polímeros, que dependiendo de la estructura macromolecular y las condiciones de cristalización puede ser muy diversa. Para polímeros con cadena flexible y bajo cristalización libre (es decir sin restricciones que puedan inducir alguna orientación), se acepta que la cristalización ocurre de manera espontánea por doblamiento de cadenas en la dirección perpendicular al plano basal. La construcción de estas lamellas (con zonas amorfas en medio) a escala macroscópica conduce a la formación de supraestructuras llamadas *esferulitas*.

La nucleación y el crecimiento de los cristales están gobernados por dos fenómenos:

$$\text{Velocidadde cristalización} = \\ = \text{probabilidad de nucleación} * \text{Autodifusión de las cadenas de los segmentos de las cadenas}$$

La anterior deberá ser válido tanto en la fase inicial de nucleación, como en la fase de crecimiento de los cristales. Experimentalmente se ha observado que la cristalización inicialmente es muy lenta, luego de un tiempo de inducción se acelera hasta un máximo para luego hacerse más lenta. La mayoría de los polímeros cristalizan a velocidades medibles, dentro de un intervalo característico de temperaturas (típicamente desde unos 30°C encima de la T_g hasta 10°C debajo del punto de fusión).

La velocidad de cristalización incrementa conforme la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0), alcanzando una temperatura de máxima velocidad de cristalización, usualmente denominada, $T_{Cmáx}$. *Gandica y Magill* (1972) encontraron que la temperatura de máxima velocidad de cristalización para un gran número de polímeros es 0,825 veces T_m^0 .

Avrami (4), experimentalmente observó que los datos de cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas, se podrían modelar con la ecuación:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

donde n y k son constantes obtenidas empíricamente que dependen del tipo, velocidad de nucleación y de la cinética de cristalización. Según *Avrami*, el exponente n debería adoptar valores enteros con el siguiente significado:

n	Número constante de Núcleos por unidad de volumen (Nucleación instantánea)	Velocidad de nucleación constante (Nucleación esporádica)
4	-	Crecimiento tridimensional (esferulitas)
3	Crecimiento tridimensional (esferulitas)	Crecimiento bidimensional (plaquetas)
2	Crecimiento bidimensional (plaquetas)	Crecimiento unidimensional (Fibrilas)
1	Crecimiento unidimensional (Fibrilas)	-

En realidad se ha encontrado que los valores del exponente n rara vez alcanza un valor entero, siendo más común encontrar valores intermedios. Se ha hallado también que la dependencia de la constante k con la temperatura se puede modelar utilizando la teoría de *Arrhenius* según la siguiente ecuación:

$$k^{1/n} = k_o \cdot \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2)$$

Como era de esperar la velocidad de cristalización debe tener un máximo en función de la temperatura de cristalización. Por debajo de $T_{Ccm\acute{a}x}$, el fenómeno está controlado por la alta viscosidad del medio que disminuye la velocidad de cristalización. Por el contrario, por encima de $T_{Ccm\acute{a}x}$, la velocidad disminuye como consecuencia de un menor grado de súper saturación (potencial que mueve la cristalización). Se han hecho múltiples intentos para obtener una teoría unificada de cristalización que permita modelar todos los polímeros, sin embargo, las profundas diferencias entre la estructura macromolecular y la dependencia de la cristalización con la historia térmica previa han hecho que esto no sea posible.

No obstante algunos investigadores como *Turnbull* (1950) y *Lauritzen y Hoffman* (1966) (3) han logrado encadenar los modelos puramente fenomenológicos con la teoría termodinámica de las macromoléculas, encontrando una explicación para las constantes n y k, y una forma de estimar la dependencia de la constante k con la temperatura. Según estos autores la velocidad de nucleación se puede predecir mediante la siguiente correlación matemática:

$$N = N_o \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{kT}\right) \quad (3)$$

Factor de Transporte
Factor de Nucleación

Según estos autores la velocidad de crecimiento de los cristales se puede predecir mediante la siguiente correlación matemática:

$$G' = G_o \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R(T_c - T_\infty)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right) \quad (4)$$

Factor de Transporte
Factor de Nucleación

$$f = \frac{2T_c}{T_c + T_m^o} \quad (5)$$

Al tomar logaritmo neperiano a ambos lados de la ecuación (4) y reubicando términos se suele obtener la ecuación (6), que representa una línea recta cuya ordenada en el origen es igual a $\ln(G_o)$, siendo la pendiente igual a $-K_g$:

$$\ln(G') + \ln\left(\frac{E_D}{R(T_c - T_\infty)}\right) = \ln(G_o) - \left(\frac{K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right) \quad (6)$$

E_D es la energía de activación del proceso de salto elemental, que gobierna la movilidad del polímero con respecto a la temperatura y suele tomar un valor universal de $6,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (3, 11-13).

La constante de nucleación, K_g , se ha correlacionado con la termodinámica del cambio de fase a través de la ecuación:

$$K_g = \frac{m \cdot b_o \cdot s \cdot s_e \cdot T_m^o}{\Delta H_f \cdot k} \quad (8)$$

ó

$$K_g = \frac{C_3 T_m^o}{T_c (T_m^o - T_c)} \quad (9)$$

De acuerdo con *Thomas y Stavely* (5), σ se puede estimar con la siguiente ecuación:

$$s = a \cdot (a_0 \times b_0)^{0.5} \cdot H_f \quad (10)$$

Finalmente, el valor m de la ecuación (8), depende del régimen de cristalización que presente el polímero bajo las condiciones de enfriamiento particulares. Se ha encontrado que para la mayoría de los polímeros se pueden establecer tres regímenes de cristalización, a saber:

- **Régimen I:** A muy altas temperaturas (bajo valor de súper enfriamiento) cada ocurrencia de superficie de nucleación crece y termina de crecer antes de próximo evento de nucleación. Bajo este régimen $m = 4$.
- **Régimen II:** A menores temperaturas (alto valor de súper enfriamiento) ocurre la formación de múltiples núcleos en el sustrato. Bajo este régimen $m = 2$.
- **Régimen III:** A todavía menores temperaturas, caracterizada por la separación entre los múltiples núcleos característicos del régimen II. Bajo este régimen $m = 4$.

Para comprobar el régimen de cristalización se han propuesto dos alternativas:

Prueba Z propuesta por Lauritzen: Según la cual se debe calcular:

$$Z = 10^3 \times \left(\frac{L}{2a_0} \right)^2 \exp\left(\frac{-X}{T_c \cdot T} \right) \quad (11)$$

donde:

Si $0,01 \geq Z$ Régimen I, trabajar con $m = 4$.

Si $1 > Z > 0,01$ Régimen III, trabajar con $m = 4$.

Si $Z \geq 1$ Régimen II, trabajar con $m = 2$, en vez de $m = 4$.

Método propuesto por Hoffman y Nishi. Obtener el valor de L utilizando la ecuación (11) y comparar con los datos cristalográficos de la celda cristalina unitaria.

Temperatura de fusión de equilibrio. La limitada movilidad macromolecular hace que el equilibrio termodinámico se alcance sólo para tiempos relativamente grandes y, por lo tanto, no es fácil describir todas las observaciones experimentales en términos del equilibrio termodinámico. A pesar de las limitaciones se han postulado ecuaciones que se apoyan en la

termodinámica clásica. Según esta teoría el equilibrio se alcanza cuando la energía libre de *Gibbs* es mínima:

$$G = H - T \times S \quad (12)$$

o lo que es lo mismo:

$$dG = dH - T dS = 0 \quad (13)$$

Existen entonces dos posibilidades para alcanzar el equilibrio maximizar la entropía o minimizar la energía interna (o la entalpía). En el caso de los sólidos lo más corriente es minimizar la energía interna, mientras que en el caso de los líquidos maximizar la entropía. Entonces al representar la energía libre en función de la temperatura para los cristales estables (*sólido*) y para el fundido (*líquido*), existirá un punto de corte o de equilibrio a una temperatura T_m^0 , que se suele denominar temperatura de equilibrio correspondiente a la transición de fase de un cristal de tamaño infinito. Sin embargo, en sistemas reales las dimensiones son finitas y se deben considerar las energías de superficie. *Thompson* modificando la ecuación de la energía libre de *Gibbs* (ecuación (12)) con la energía superficial derivó una ecuación para estimar la temperatura de fusión en función del espesor de las *lamellas*.

$$T_m = \frac{\Delta H_o - \gamma H_{superficie}}{\Delta S_o} \quad (14)$$

La energía superficial por mol asumiendo un cristal cúbico de longitud a , podrá estimarse como:

$$\gamma H_{superficie} = \frac{6a^2 \gamma_s}{a^3} \frac{M}{\rho_c} \quad (15)$$

Reemplazando la ecuación (15) en la (14) e igualando $\Delta H_o/\Delta S_o$ por T_m^0 tendremos:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{6\gamma_s}{a \rho_c \Delta H_o} \frac{M}{\rho_c} \right) \quad (16)$$

Para la estimación de la temperatura de fusión de equilibrio, T_m^0 , puede utilizarse el método sugerido por *Hoffman* y *Weeks* (6), de representar T_m en función de T_C y encontrar el punto de corte con la línea de T_C vs. T_C .

Cristalización no Isotérmica. Hasta el momento solo hemos considerado la cristalización isotérmica, cosa que rara vez sucede en la práctica. Se presentan a continuación algunos modelos basados en la ecuación de *Avrami* y que consideran no una temperatura de cristalización isotérmica de cristalización, sino una velocidad de enfriamiento.

Todos los modelos parten de la base de que:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t k(T)dt\right)^n\right] \quad (17)$$

Algunos modelos que se han propuesto para resolver la ecuación (17) son los siguientes:

* **Ozawa (1971) (1):**

$$q = 1 - \exp\left(-\frac{K(T)}{a^n}\right) \quad (18)$$

Los valores de $K(T)$ y n deberán evaluarse a partir de los datos experimentales. De acuerdo con la ecuación (18) al representar $\ln(-\ln(1-\theta))$ en función de $\ln(\alpha)$ para diferentes temperaturas, se deberá obtener una línea recta con pendiente n y una ordenada en el origen igual a $\ln(k(T))$. Este modelo es válido para correlacionar la cristalización primaria, pero es incapaz de modelar la cristalización secundaria ó la cinética de cristalización no isotérmica de materiales con una alta cristalización secundaria.

Douillard y Kim (1995) (7, 10):

$$X(T) = \frac{\text{Exp}[f(T)]}{[1 - \text{Exp}[f(T)]]} \quad (19)$$

$$f(T) = a(T)(T - T_{cMAX}) \quad (20)$$

El parámetro $\alpha(T)$ de la ecuación (19) se puede evaluar de la pendiente de la recta $\ln(X(T)/(1-X(T)))$ en función de $\ln(\alpha)$ para diferentes temperaturas. La dependencia de $\alpha(T)$ con la temperatura puede modelarse con una ecuación del tipo:

$$a(T) = C_1 + C_2 \times \ln a \quad (21)$$

$T_{c\ MAX}$ se puede modelar en función de la temperatura con una línea recta, un polinomio o una función exponencial. Este modelo correlaciona un poco mejor la cristalización secundaria que el modelo de *Ozawa*.

Dietz (1981) (2, 10):

$$\int_0^t n.k.t^{n-1} (1 - X) \exp\left(\frac{-a_1 X}{1-X}\right) dt \quad (19)$$

El término $\exp[-a_1 X/(1-X)]$ fue introducido para corregir por cristalización secundaria.

1. Modelo. Para el modelamiento de la cinética de cristalización isotérmica se utilizó el modelo de *Avrami*, plasmado en la ecuación (20):

$$X(t) = 1 - \exp(-k.t^n) \quad (20)$$

Para el modelamiento de la cinética de cristalización no isotérmica se utilizó el modelo de *Douillard y Kim*, plasmado en las ecuaciones (21) a (23):

$$X(T) = \frac{\exp[f(T)]}{[1 - \exp[f(T)]]} \quad (21)$$

$$f(T) = a(T)(T - T_{c\ MAX}) \quad (22)$$

$$a(T) = C_1 + C_2.Lna \quad (23)$$

METODOLOGÍA

Materiales. En la presente investigación se evaluaron copolímeros de etileno/ácido acrílico sintetizados por DOW CHEMICALS bajo el nombre comercial PRIMACOR. Los datos más relevantes de estos materiales se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos de los copolímeros de etileno/ácido acrílico.

Polímero	MFI g/10 min (190°C/2,16 kg)	M _w g/mol	Densidad g/cm ³	T _g °C	% comonomero (ácido acrílico)
PRIMACOR 3330	5,8	95.000	0,932	13,0	6,5
PRIMACOR 3440	10,0	80.000	0,940	18,0	9,7

Calorimetría Diferencial de Barrido DSC. Para el desarrollo de las mediciones de cinética de cristalización isotérmica y no isotérmica se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de la firma METTLER TOLEDO DSC-30, dotado de un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido. El calorímetro fue calibrado previamente utilizando estándares de Indio, Plomo y cinc. Para la muestra y la referencia se utilizaron cápsulas de aluminio de 40 µL perforadas para garantizar un adecuado intercambio de los gases con la atmósfera inerte de nitrógeno. Para compensar la capacidad específica de la muestra, en la celda de referencia se colocó α -Al₂O₃ con un peso muy similar al de la muestra de polímero. Alrededor de 10 mg de muestra se calentaron en atmósfera inerte hasta una temperatura suficiente para fundir todos los cristales y se enfriaron a la velocidad más alta permitida por el equipo, hasta la temperatura de cristalización isotérmica. El método seguido es el registrado en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones para la medición de la cristalización Isotérmica.

Segmento	Descripción	
1	Borrado térmico	Dinámico: -20 a 150°C a 10°C/min
2		Isotérmico: 150°C por 5 min
3		Dinámico: 150°C a T _c a -30°C/min
4		Isotérmico: T _c por 10 min
5	Fusión	Dinámico: -20 a 150°C a 10°C/min
6		Isotérmico: 150°C por 5 min

Para realizar la cristalización no isotérmica, alrededor de 10 mg de muestra se calentaron en atmósfera inerte hasta una temperatura suficiente para fundir todos los cristales y se enfriaron a una velocidad predeterminada (5, 10, 20 ó 30°C/min) hasta una temperatura de -20°C. El método seguido es el indicado en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones para la medición de la cristalización no isotérmica.

Segmento	Descripción	
1	Borrado térmico	Dinámico: -20 a 150°C a 10°C/min
2		Isotérmico: 150°C por 5 min
3	Cristalización no Isotérmica	Dinámico: 150 a -20°C a α °C/min
5	Fusión	Dinámico: -20 a 150°C a 10°C/min
6		Isotérmico: 150°C por 5 min

α : 5, 10, 20 ó 30°C/min

Difracción de Rayos X. Para las medidas de difracción de rayos X se utilizó un equipo ENRAF NONIUS con las siguientes especificaciones:

- Fuente: Cu 1,54060
- Generador: 40 kV, 25 mA
- Monocromador: Curved Germanium (111)
- Detector: Lineal PSD
- Modo de Barrido: Transmisión
- Intervalo de medida: 2θ (5,000 – 88,980°)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fusión del copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440). Luego de la cristalización isotérmica a cada una de las temperaturas programadas, se calentó el polímero para registrar su comportamiento en fusión. Las curvas de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440) aparecen en la Figura 1.

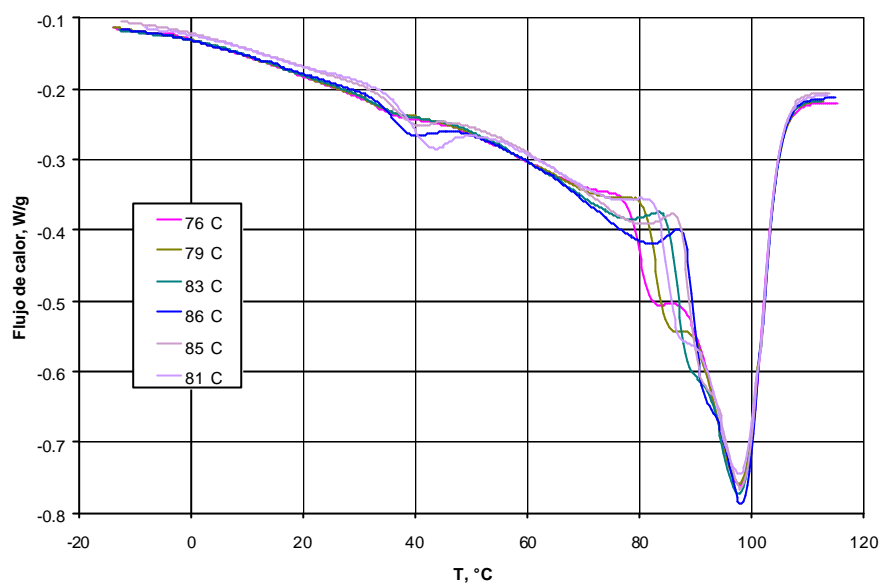


Figura 1. Curvas de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Este material muestra un comportamiento complejo y que depende de la temperatura a la cual se realizó la cristalización isotérmica (véase la Tabla 4). Se registraron múltiples picos de fusión como sigue:

- Un primer pico de fusión alrededor de 40°C independiente de la temperatura de cristalización isotérmica.
- Un segundo pico de fusión en el intervalo de 72 a 82,5°C, cuya temperatura aumenta conforme aumenta la temperatura de cristalización isotérmica.
- Un tercer pico de fusión en el intervalo de 84 a 93,5°C, cuya temperatura aumenta conforme aumenta la temperatura de cristalización isotérmica.
- Un cuarto pico de fusión alrededor de 98°C prácticamente independiente de la temperatura de cristalización isotérmica.

El comportamiento complejo observado en la fusión indica que al cristalizar isotérmicamente se están generando cristales con diferentes espesores de ‘lamella’ y diferente ordenamiento macromolecular. Mientras mayor sea la temperatura de cristalización isotérmica mayores espesores de lamella y mayor ordenamiento de los cristales formados (mayores temperaturas de fusión de los picos 2 y 3).

Tabla 4. Datos de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Tc	Tm1	Tm2	Tm3	Tm4	Hf, J/g
76	40.00	72.00	84.00	98.08	98.97
79	40.00	76.00	86.00	97.76	96.25
81	44.00	77.00	88.00	97.61	95.23
83	39.00	78.00	90.00	97.58	94.59
85	41.00	81.50	92.00	97.92	96.36
86	40.00	82.50	93.50	98.06	97.92

Utilizando el método sugerido por Hoffman y Weeks (6), se calculó la temperatura de fusión de equilibrio (véase la Figura 2). El valor calculado para la temperatura de fusión de equilibrio es de 98°C.

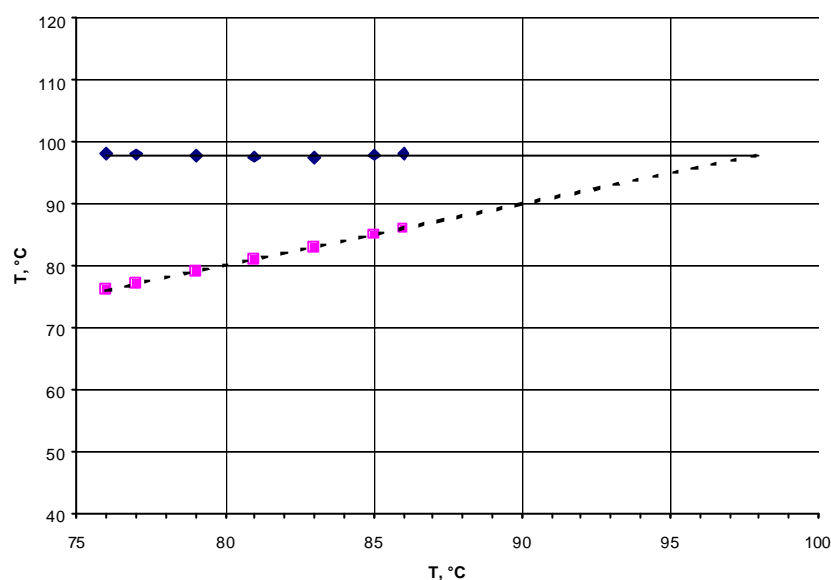


Figura 2. Temperatura de fusión de equilibrio para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Difracción de rayos X del copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440). El análisis de difracción de rayos X de gran ángulo, aparece en la Figura 3 y los picos de difracción más importantes aparecen en la Tabla 5. Se observan las difracciones típicas de cristales con celdilla unitaria ortorrómbica con dimensiones: $a = 8,962 \text{ \AA}$, $b = 8,306 \text{ \AA}$ y $c = 6,396 \text{ \AA}$.

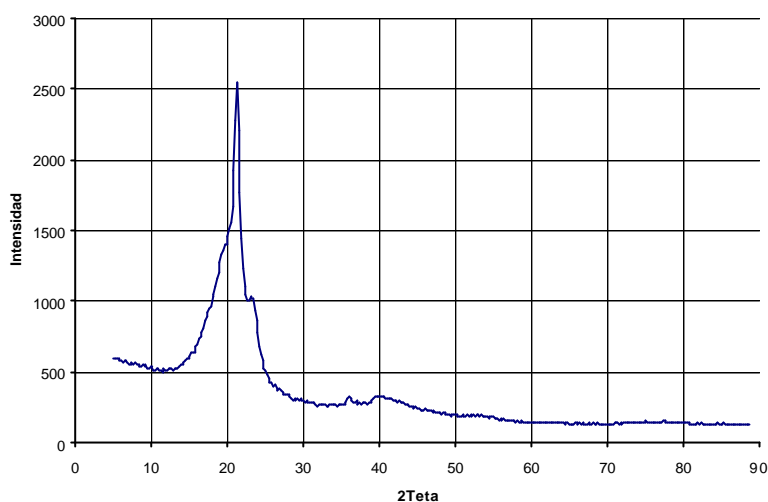


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Tabla 5. Picos de difracción de rayos X para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

I	D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L	
4.413501		20.1029	47.09	3537	0	0.1200	1	1	1	
4.144503		21.4226	100.00	7511	0	0.3600	0	2	0	
3.773437		23.5580	34.55	2595	0	0.3600	1	2	0	
2.989734		29.8611	10.00	751	0	0.1200	3	0	0	
2.483557		36.1377	11.16	838	0	0.3600	2	1	2	
2.239013		40.2458	11.54	867	0	0.1200	4	0	0	
2.093312		43.1823	9.76	733	0	0.1200	0	3	2	
1.930541		47.0322	7.12	535	0	0.1200	1	4	1	M
1.726120		53.0080	6.82	512	0	0.1200	5	0	1	
1.607201		57.2768	5.49	412	0	0.1636				
1.209169		79.1442	4.97	373	0	0.1636				

Tabla 6. Celdilla unitaria de cristalización para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Celda Unitaria:	Ortorrónica	
Dimensiones:	A	8.962
	B	8.306
	C	6.396
	Volumen	476.11

La celdilla unitaria encontrada para la cristalización del copolímero de etileno/ácido acrílico es comparable con la del polietileno, que cristaliza el sistema ortorrómbico dimensiones de celdilla unitaria de $a = 7,418 \text{ \AA}$, $b = 4,946 \text{ \AA}$ y $c = 2,546 \text{ \AA}$. Sin embargo, las dimensiones de la celdilla unitaria son mayores por la presencia de los grupos laterales del comonomero ácido acrílico. En la Figura 4 se compara la celdilla unitaria de cristalización para el polietileno (figuras 4 (a) y 4 (b)) y para el copolímero de etileno/ácido acrílico (véase la Figura 4 (c)).

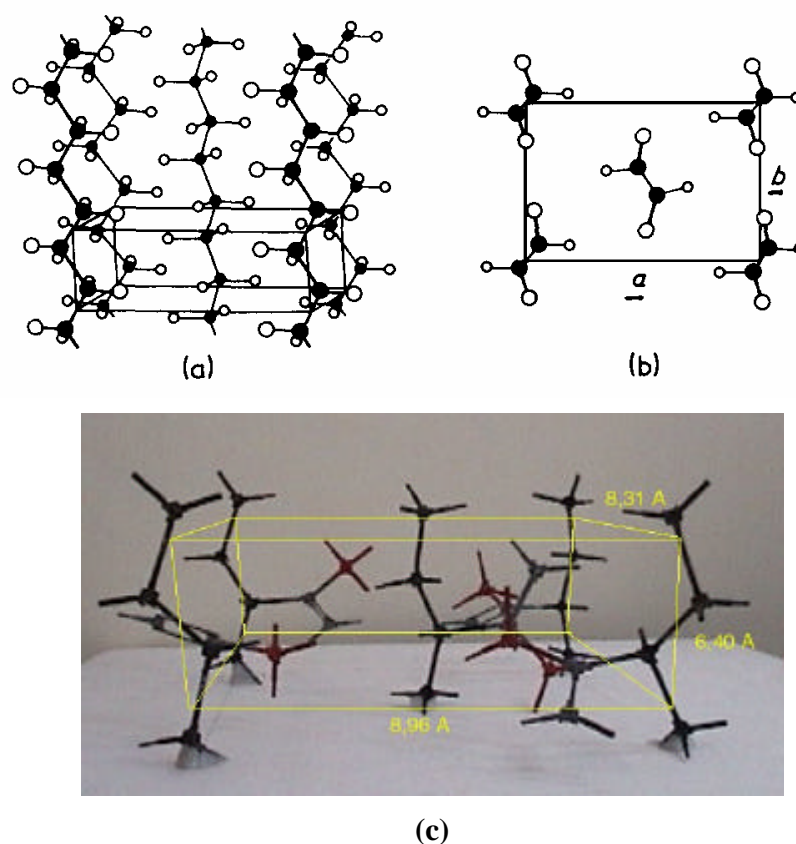


Figura 4. Celdilla unitaria de cristalización para el polietileno (figuras 4 (a) y 4 (b)) (8) y para el copolímero de etileno/ácido acrílico (figura 4 (c)).

Cristalización isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440). Los termogramas obtenidos durante la cristalización isotérmica a cada una de las temperaturas evaluadas, aparecen en la figura 5. Al integrar la curva de cristalización isotérmica para cada temperatura en función del tiempo, se obtiene la cristalinidad relativa $X(t)$ (véase la Figura 6).

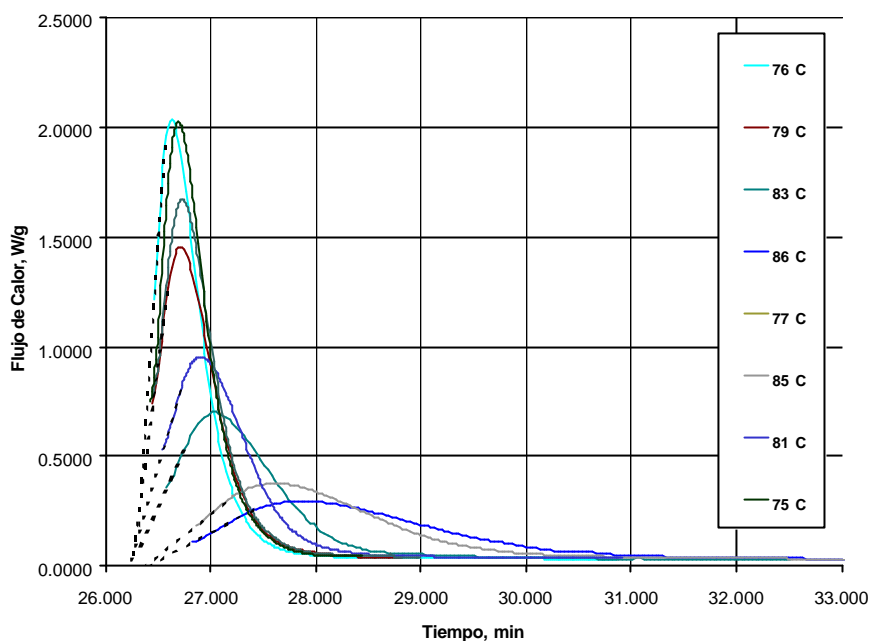


Figura 5. Cristalización isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

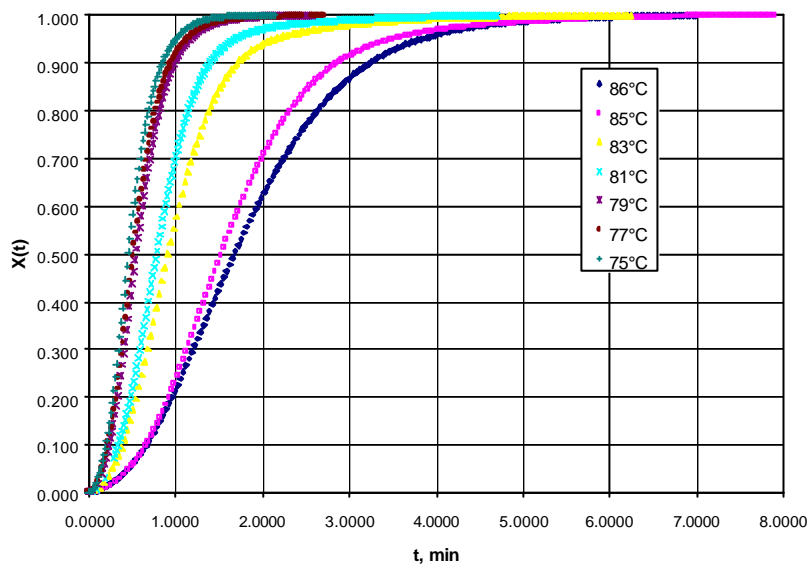


Figura 6. Cinética de cristalización del copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Al representar $\ln(-\ln(1 - X(t)))$ en función de $\ln(t)$ se obtienen líneas rectas, con lo cual se ratifica que la cinética de cristalización isotérmica para este polímero sigue el modelo de

Avrami (véase la figura 7). La pendiente de las líneas es n , el exponente de Avrami, y el intercepto es el $\ln k$. Los valores de n , k , el tiempo medio de cristalización y el coeficiente de correlación para cada una de las temperaturas de cristalización isotérmica aparecen en la Tabla 7. El valor del exponente de Avrami está entre 2,00 y 2,26, lo que indica un proceso de cristalización controlado por la difusión y con crecimiento tridimensional truncado. La baja dispersión de los valores de n indica que el proceso de nucleación es simultáneo (9).

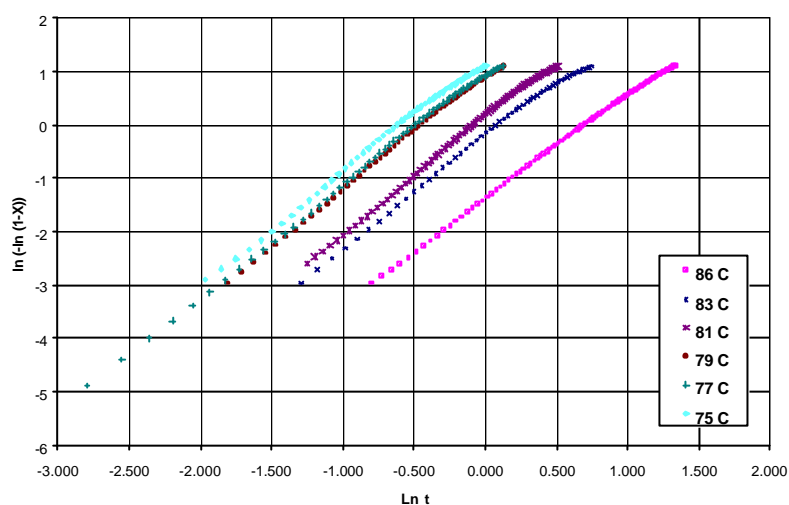


Figura 7 Representación de Avrami para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Tabla 7. Datos correlaciones de Avrami para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Tc	n	K	Coef. Correlación	t0.5
75	2.24	3.953	0.9997	0.46
76	2.22	3.995	0.9997	0.46
77	2.19	2.717	0.9998	0.51
79	2.20	2.624	0.9998	0.54
81	2.26	1.209	0.9998	0.78
83	2.17	0.838	0.9998	0.91
85	2.20	0.266	0.9996	1.52
86	2.00	0.244	0.9998	1.69

La dependencia de la constante k con la temperatura se puede modelar utilizando la teoría de Arrhenius, ya que al representar $k^{1/n}$ en función de $1/T$ se obtiene una línea recta con pendiente igual a la energía de activación E_D , y una ordenada en el origen igual al logaritmo natural de un pre-exponencial K_0 (véase la figura 8). La energía de activación, E_D , calculada de la figura 8 es de $16,354 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y el valor del pre-exponencial k_0 es de $2,74 \cdot 10^{-20}$.

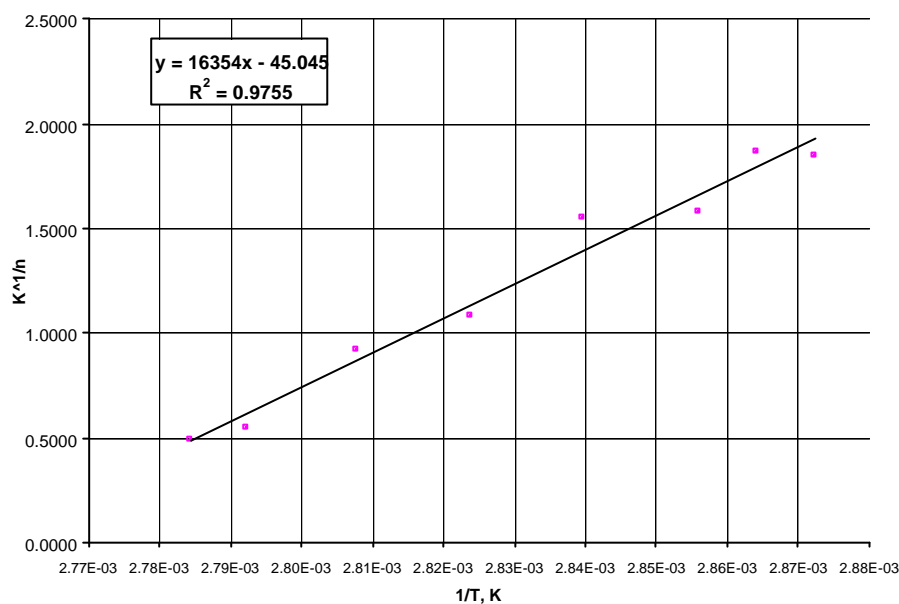


Figura 8. dependencia de la constante k con la temperatura para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

De acuerdo con la teoría de Lauritzen y Hoffman al representar $\ln(G) + E_D/R(T_C - T_\infty)$ en función de $1/(f \cdot T_c \cdot \Delta T)$ se deberá obtener una línea recta con pendiente $-K_g$ y una ordenada en el origen igual a $\ln(G_0)$. Como se muestra en la figura 9, la cristalización isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico puede modelarse según la teoría de Lauritzen y Hoffman. El valor encontrado para la constante de nucleación K_g es de 22.057 K^2 y para el factor pre-exponencial G_0 es de 213.203. En la figura 10 se registra el comportamiento de la velocidad de crecimiento de los cristales en función de la temperatura de cristalización isotérmica y tal como lo predice la teoría de Lauritzen/Hoffman y Gandica/Magill, la velocidad de cristalización incrementa conforme la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0), alcanzando una temperatura de máxima velocidad de cristalización de 74°C . Como puede verse los datos experimentales se ajustan bastante bien al modelo de

Lauritzen/Hoffman. No se efectuaron medidas de las temperaturas de cristalización isotérmica menores a 76°C, por la imposibilidad de extrapolar el inicio de cristalización de las termogramas.

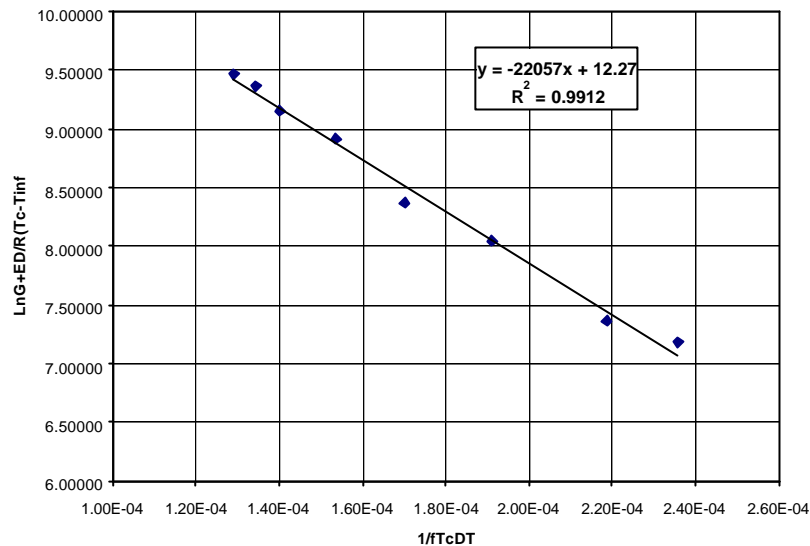


Figura 9. Correlación de Lauritzen para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

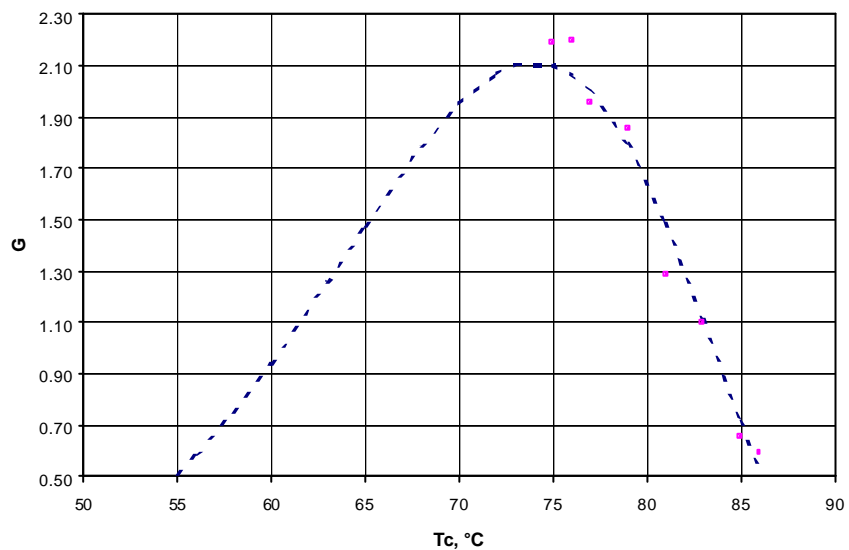


Figura 10. Representación de Lauritzen/Hoffman para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Fusión del copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). Luego de la cristalización isotérmica a cada una de las temperaturas programadas, se calentó el polímero para registrar su comportamiento en fusión. Las curvas de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330) aparecen en la figura 11. La temperatura de fusión del PRIMACOR 3330 es mayor debido a un menor contenido de comonómero acrílico y un mayor contenido de monómero Etileno.

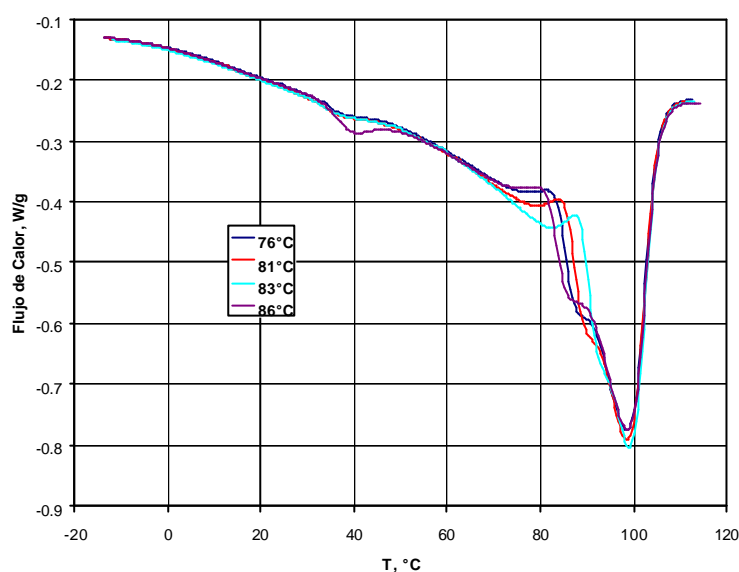


Figura 11. Curvas de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Este material muestra un comportamiento complejo y que depende de la temperatura a la cual se realizó la cristalización isotérmica (véase la Tabla 8). Se registraron múltiples picos de fusión como sigue:

- Un primer pico de fusión alrededor de 40°C independiente de la temperatura de cristalización isotérmica.
- Un segundo pico de fusión en el intervalo de 76 a 82,8°C, cuya temperatura aumenta conforme aumenta la temperatura de cristalización isotérmica, para volver disminuir a una temperatura de cristalización isotérmica de 86°C.
- Un tercer pico de fusión en el intervalo de 88,5 a 94,2°C, cuya temperatura aumenta conforme aumenta la temperatura de cristalización isotérmica, para volver disminuir a una temperatura de cristalización isotérmica de 86°C.

- Un cuarto pico de fusión alrededor de 98°C que aumenta levemente con la temperatura de cristalización isotérmica.

El complejo comportamiento observado en la fusión indica que al cristalizar isotérmicamente se están generando cristales con diferentes espesores de *lamella* y diferente ordenamiento macromolecular. Mientras mayor sea la temperatura de cristalización isotérmica mayores espesores de lamella y mayor ordenamiento de los cristales formados (mayores temperaturas de fusión de los picos 2 y 3).

Tabla 8. Datos de fusión para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

T _c	T _{m1}	T _{m2}	T _{m3}	T _{m4}	H _f . J/g
76	42.50	78.20	90.10	98.80	96.09
81	40.00	79.70	91.30	99.00	97.82
83	40.80	82.80	94.20	99.50	96.75
86	41.00	76.00	88.50	99.20	98.12

Utilizando el método sugerido por Hoffman y Weeks (6), se calculó la temperatura de fusión de equilibrio (véase la figura 12). El valor calculado para la temperatura de fusión de equilibrio es de 100°C.

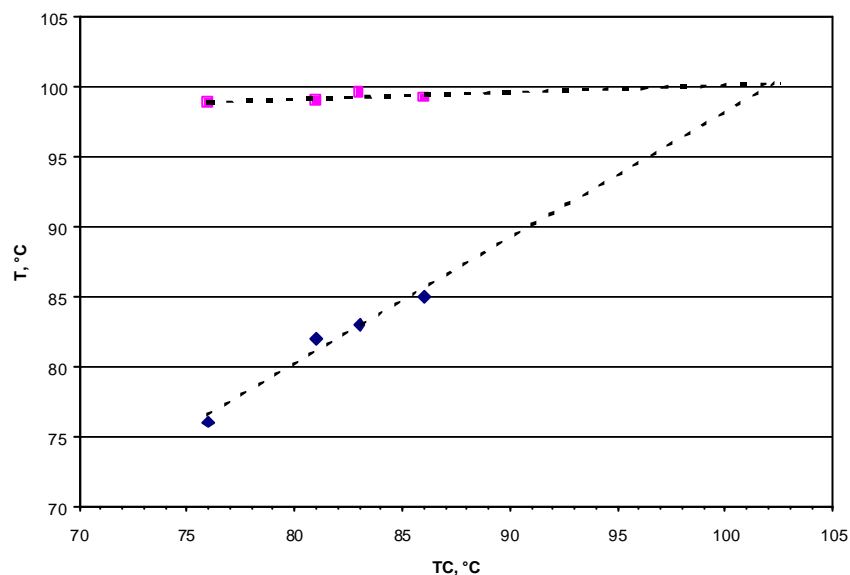


Figura 12. Temperatura de fusión de equilibrio para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Difracción de rayos X copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). El análisis de difracción de rayos X de gran ángulo, aparece en la *figura 13*. El espectro de difracción de rayos X se superpone con el obtenido para el PRIMACOR 3440. Se observan las difracciones típicas de cristales con celdilla unitaria ortorrómbica con dimensiones: $a = 8,962 \text{ \AA}$, $b = 8,306 \text{ \AA}$ y $c = 6,396 \text{ \AA}$. La celdilla unitaria encontrada para la cristalización del copolímero de etileno/ácido acrílico es comparable con la del polietileno, que cristaliza el sistema ortorrómbico dimensiones de celdilla unitaria de $a = 7,418 \text{ \AA}$, $b = 4,946 \text{ \AA}$ y $c = 2,546 \text{ \AA}$. Sin embargo, las dimensiones de la celdilla unitaria son mayores por la presencia de los grupos laterales del comonomero ácido acrílico.

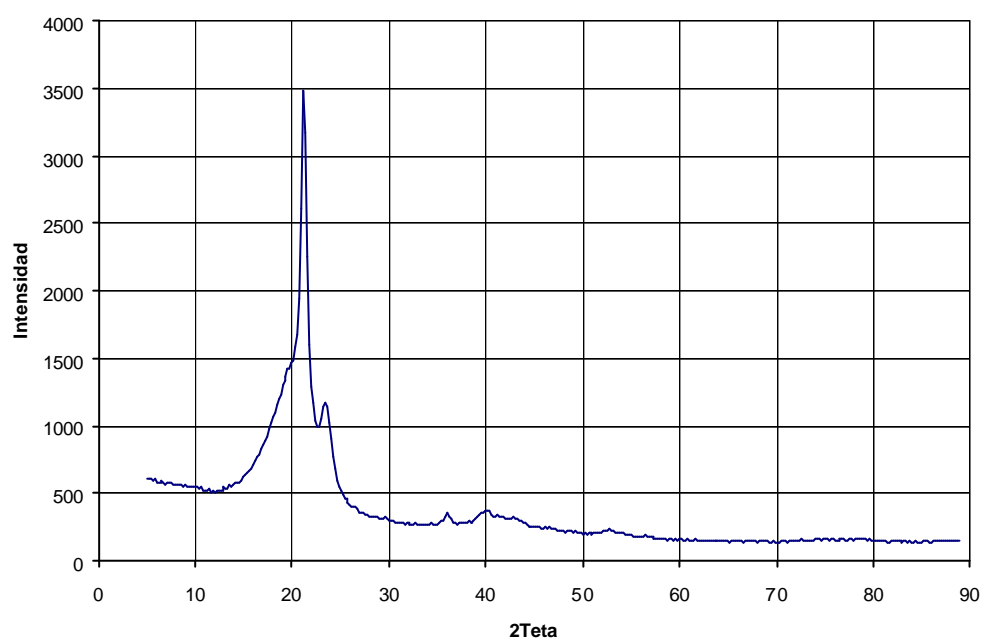


Figura 13. Espectro de difracción de rayos X para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Cristalización isotérmica copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). Los termogramas obtenidos durante la cristalización isotérmica a cada una de las temperaturas evaluadas, aparecen en la *figura 14*. Al integrar la curva de cristalización isotérmica para cada temperatura en función del tiempo, se obtiene la cristalinidad relativa $X(t)$ (ver *figura 15*).

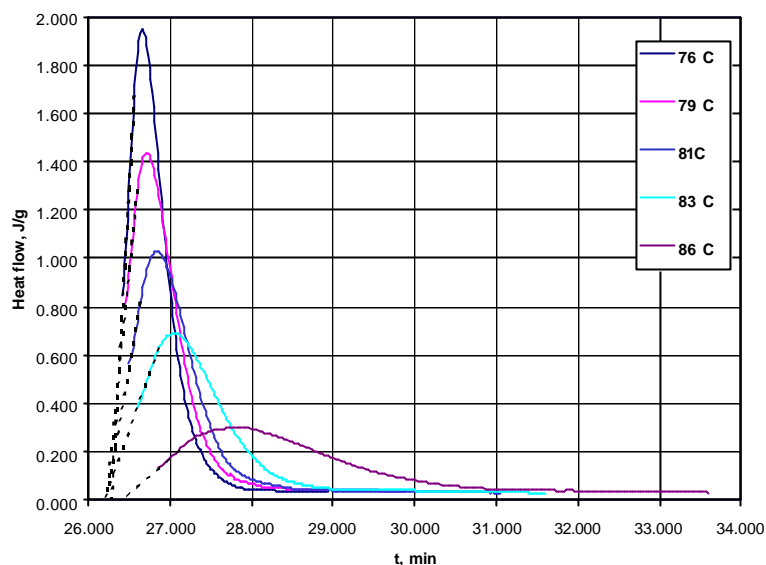


Figura 14. Cristalización isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

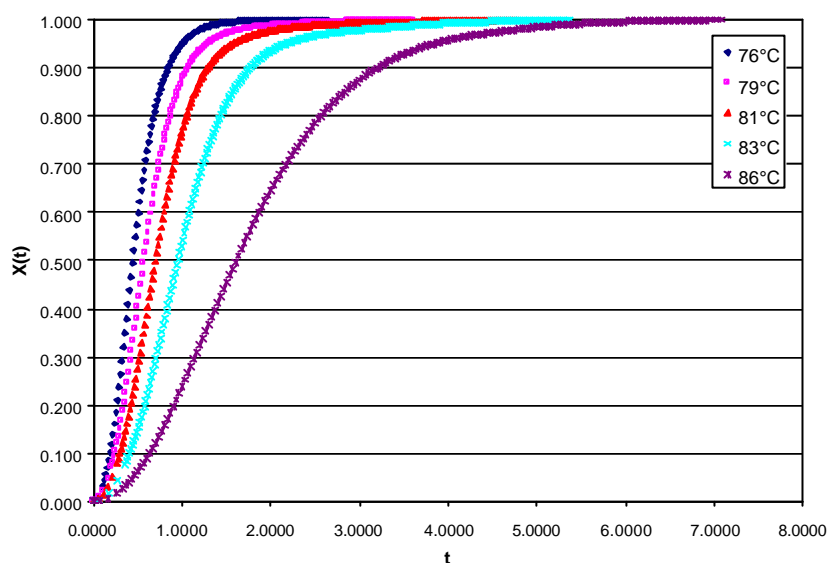


Figura 15. Cinética de cristalización del copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Al representar $\ln(-\ln(1 - X(t)))$ vs $\ln(t)$ se obtienen líneas rectas, con lo cual se ratifica que la cinética de cristalización isotérmica para este polímero sigue el modelo de Avrami (ver Figura 16). La pendiente de las líneas es igual a n , el exponente de Avrami, y la ordenada en el origen es igual a $\ln K$. Los valores de n , k , el tiempo medio de cristalización y el coeficiente de correlación para cada una de las temperaturas de cristalización isotérmica aparecen en la Tabla 9.

El valor del exponente de Avrami está entre 2,00 y 2,14, lo que indica un proceso de cristalización controlado por la difusión y con crecimiento tridimensional truncado. La baja dispersión de los valores de n indica que el proceso de nucleación es simultáneo (9).

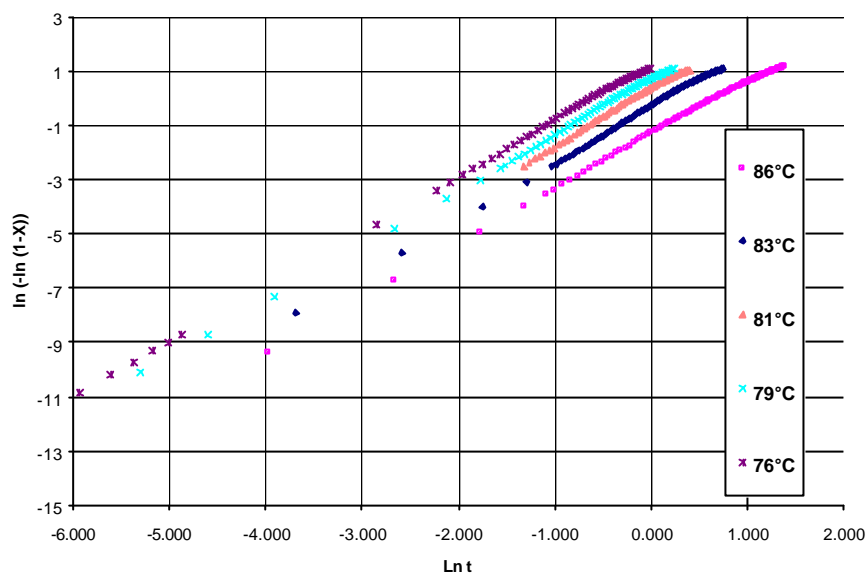


Figura 16. Gráfico de Avrami para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Tabla 9. Datos correlaciones de Avrami para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Tc	n	K	Coef. Correlación	t0.5
76	2.05	3.456	0.9998	0.44
79	2.08	2.107	0.9997	0.57
81	2.14	1.432	0.9992	0.70
83	2.13	0.742	0.9995	0.96
86	2.00	0.260	0.9998	1.60

La dependencia de la constante k con la temperatura se puede modelar utilizando la teoría de Arrhenius, ya que al representar $k^{1/n}$ en función de $1/T$ se obtiene una línea recta con pendiente igual a la energía de activación E_D , cuya ordenada en el origen es igual al logaritmo natural de un pre-exponencial K_0 (véase la Figura 17). La energía de activación E_D calculada de la Figura 17 es $16,711 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ y el valor del pre-exponencial K_0 es $4,14.10^{-18}$.

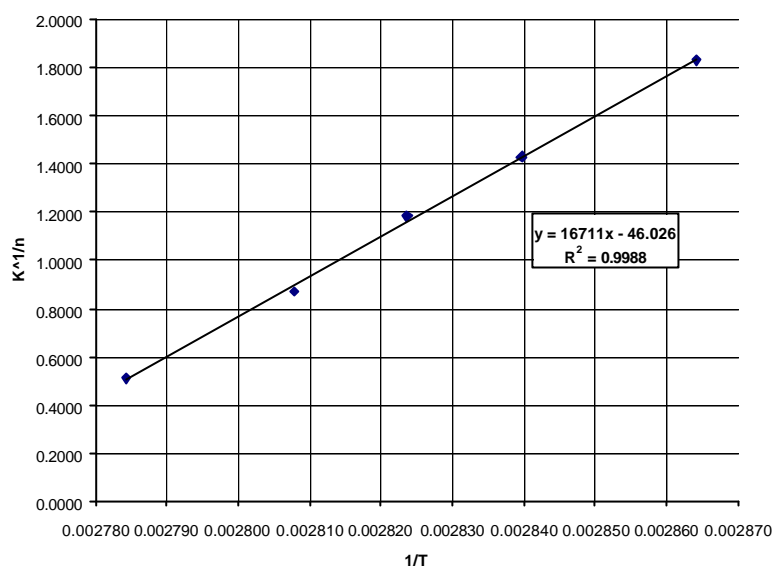


Figura 17. dependencia de la constante K con la temperatura para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330)

De acuerdo con la teoría de Lauritzen y Hoffman al representar $\ln(G) + E_D/R(T_c - T_\infty)$ en función de $1/(f \cdot T_c \cdot \Delta T)$ se deberá obtener una línea recta con pendiente $-K_g$ y ordenada en el origen igual a $\ln(G_0)$. Como puede verse en la Figura 18, la cristalización isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico puede modelarse según la teoría de Lauritzen y Hoffman. El valor encontrado para la constante de nucleación K_g es de 23.071 K^2 y para el factor pre-exponencial G_0 es de 136.216. En la figura 19 se registra el comportamiento de la velocidad de crecimiento de los cristales en función de la temperatura de cristalización isotérmica y tal como lo predice la teoría de Lauritzen/Hoffman y Gandica/Magill, la velocidad de cristalización incrementa conforme la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0), alcanzando una temperatura de máxima velocidad de cristalización de 73°C . Como puede verse los datos experimentales se ajustan bastante bien al modelo de Lauritzen/Hoffman.

La velocidad de cristalización del copolímero de etileno/ácido acrílico con un contenido de 6,5% de ácido acrílico (PRIMACOR 3330) es mayor que la obtenida con el mismo copolímero pero con un contenido de 9,7% de ácido acrílico (PRIMACOR 3440), tal como lo ilustra los valores de cinética de cristalización.

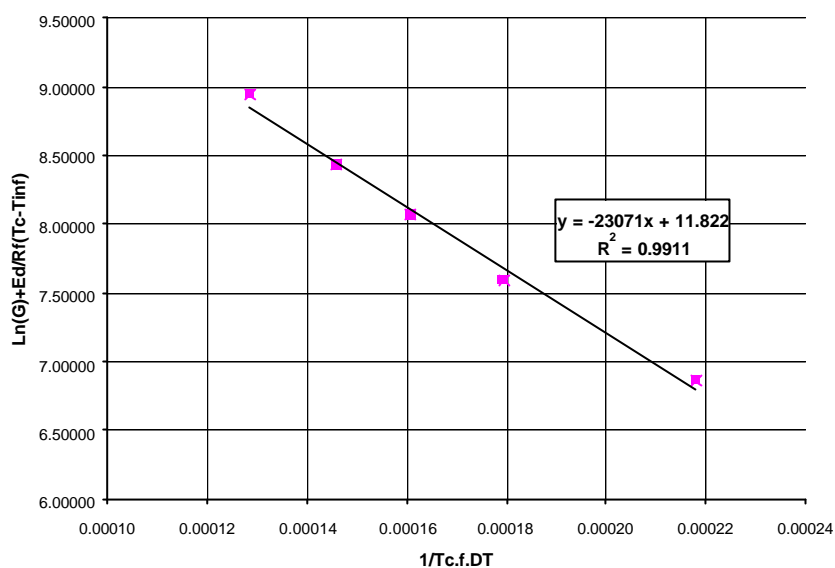


Figura 18. Correlación de Lauritzen para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

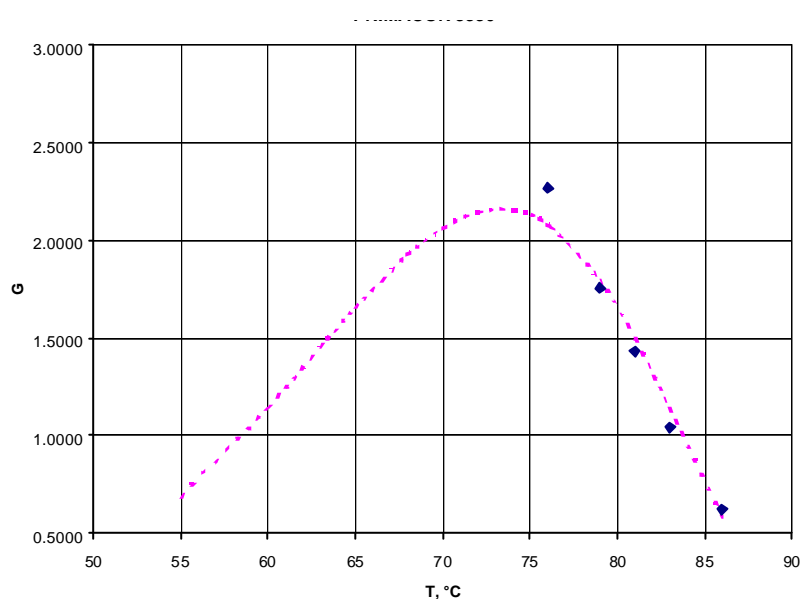


Figura 19. Representación de Lauritzen/Hoffman para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Cristalización no isotérmica copolímero de Etileno/ácido Acrílico (9,7% ácido Acrílico, PRIMACOR 3440). Se evaluó también la cinética de cristalización bajo condiciones no isotérmicas para el copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440). Se estudiaron velocidades de enfriamiento de 5, 10, 20 y 30°C/min, sin embargo la última

velocidad de enfriamiento no fue considerada porque durante el tiempo de medición no se pudo establecer la línea base. La Figura 20 muestra que la cinética de cristalización de este material es compleja, presentándose dos picos de cristalización uno de mayor intensidad y otro de menor intensidad que afecta notoriamente la cristalización secundaria. La Figura 21 muestra gráfico de cinética de cristalización no isotérmica y correlación de *Douillard/Kim* para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

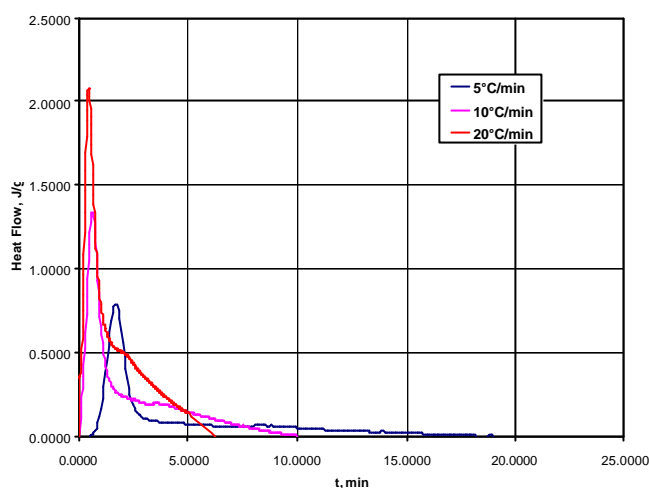


Figura 20. Cinética de cristalización no isotérmica para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

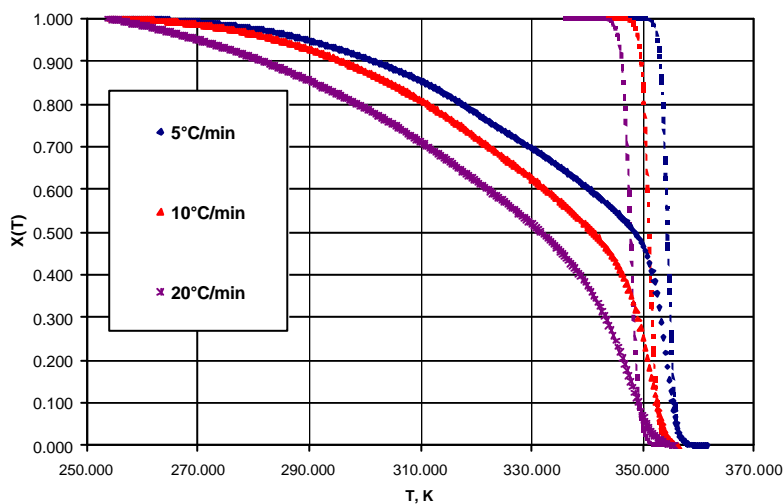


Figura 21. Cinética de cristalización no isotérmica y correlación de Douillard/Kim para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Para modelar los datos de cinética de cristalización no isotérmica se utilizó la correlación del gráfico del parámetro alfa del modelo de Douillard/Kim (7) para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440). Este modelo requiere de dos funciones para correlacionar los datos experimentales:

- Una correlación para la temperatura pico de cristalización no isotérmica ($T_{C \text{ máx.}}$) en función del logaritmo natural de la velocidad de enfriamiento (véase la Figura 22).
- Una correlación para el parámetro α en función logaritmo natural de la velocidad de enfriamiento, véase las Figuras 23 y 24. Las representaciones de $\ln(X(T)/(1-X(T)))$ en función de la temperatura, para las tres velocidades de enfriamiento, muestran dos regiones claramente definidas, que corresponden a la cristalización primaria y secundaria. En este caso se utilizó la pendiente de la cristalización primaria para correlacionar los datos experimentales.

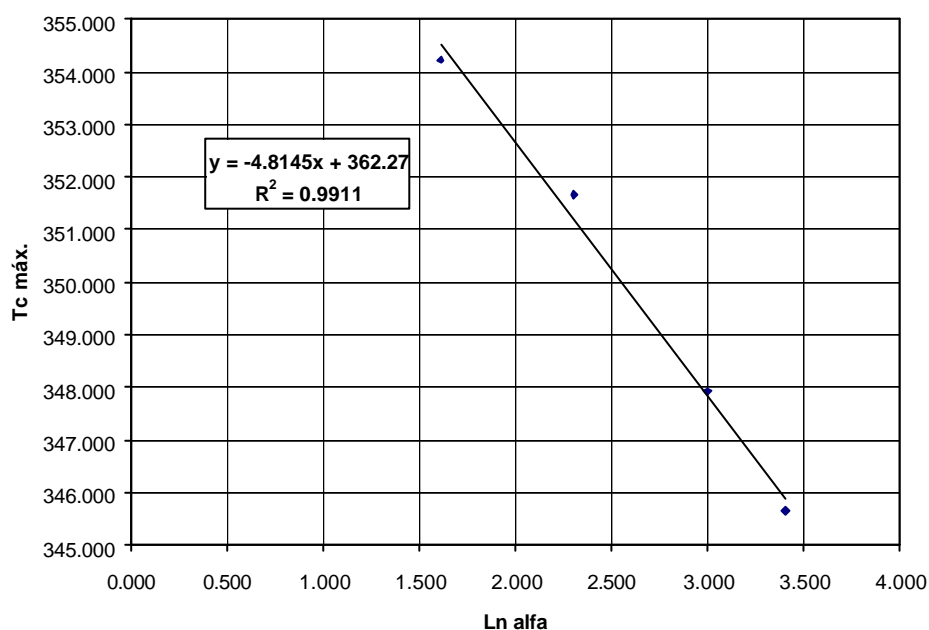


Figura 22. Temperatura máxima de cristalización no isotérmica para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

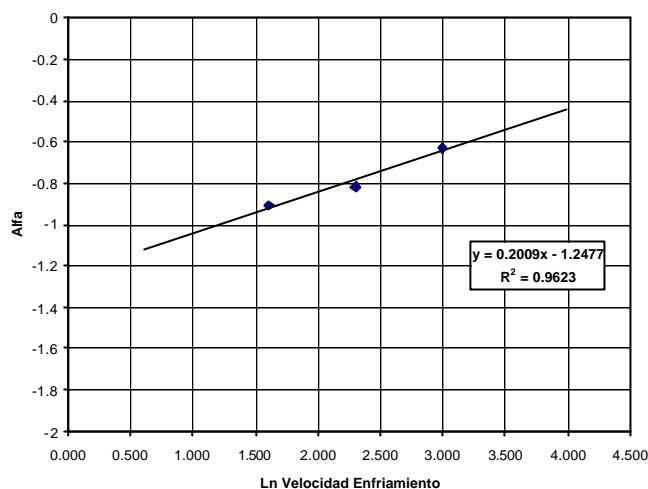


Figura 23: Parámetro α del modelo de Douillard/Kim para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

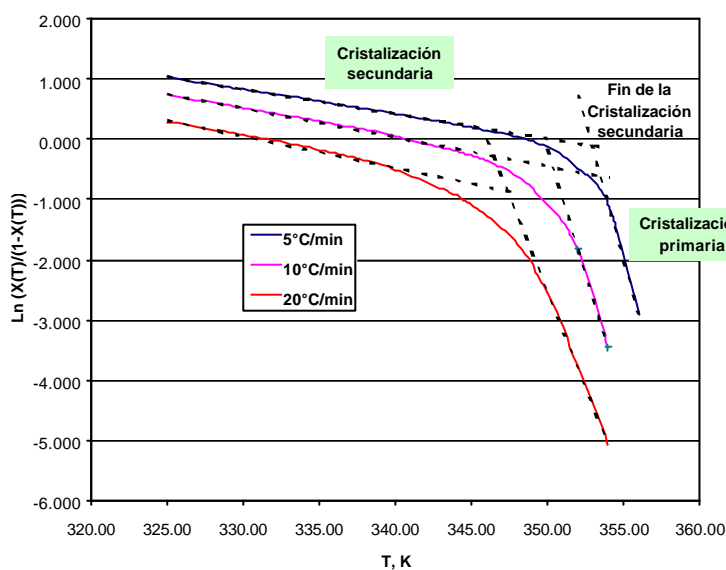


Figura 24. Evolución de $\ln(X(T)/(1-X(T)))$ para diferentes velocidades de enfriamiento y para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

La Tabla 10 resume los parámetros encontrados para el modelo de Douillard/Kim. Como puede verse en la Figura 21, el modelo de *Douillard/Kim* correlaciona los datos en el rango de baja cristalinidad relativa (menor al 25%), debido al fenómeno de cristalización secundaria tan pronunciado que muestran estas curvas. El ajuste de este modelo es mejor para velocidades de enfriamiento bajas.

Tabla 10. Datos correlación de *Douillard/Kim* para copolímero de etileno/ácido acrílico (9,7% ácido acrílico, PRIMACOR 3440).

Velocidad de enfriamiento, °C/min	ln alfa	Tc máx. °C	Tc máx. K	Pendiente alfa modelo de Duillard/Kim
3.401	3.401	72.507	345.657	
2.996	2.996	74.776	347.926	-0.630
2.303	2.303	78.517	351.667	-0.817
1.609	1.609	81.066	354.216	-0.909

Cristalización no isotérmica copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). Se evaluó también la cinética de cristalización bajo condiciones no isotérmicas para el copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). Se estudiaron velocidades de enfriamiento de 5, 10, 20 y 30°C/min, sin embargo la última velocidad de enfriamiento no fue considerada porque durante el tiempo de medición no se pudo establecer la línea base. La *figura 25* muestra que la cinética de cristalización de este material es compleja, presentándose dos picos de cristalización uno de mayor intensidad y otro de menor intensidad que afecta notoriamente la cristalización secundaria. La *figura 26* muestra gráfico de cinética de cristalización no isotérmica y correlación de *Douillard/Kim* para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330)

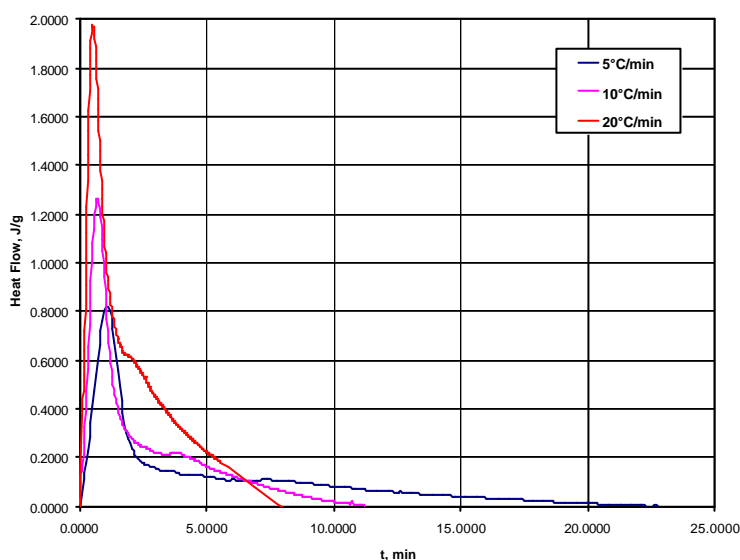


Figura 25. Cinética de cristalización no isotérmica para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

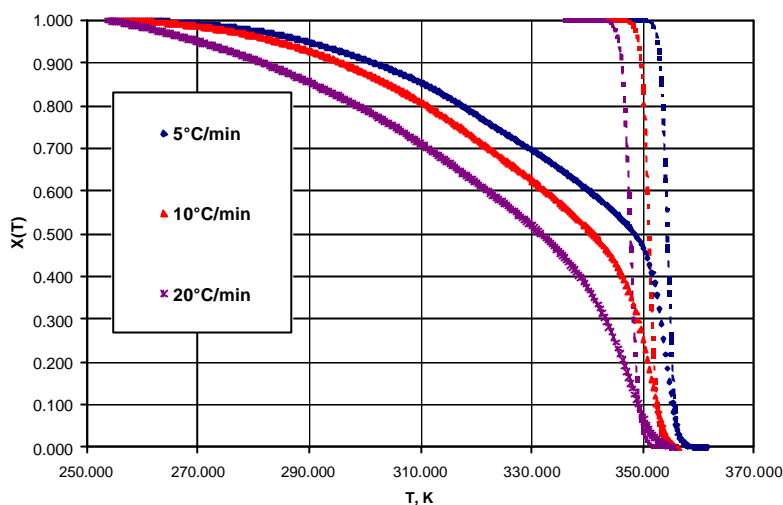


Figura 26. Cinética de cristalización no isotérmica y correlación de Douillard/Kim para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

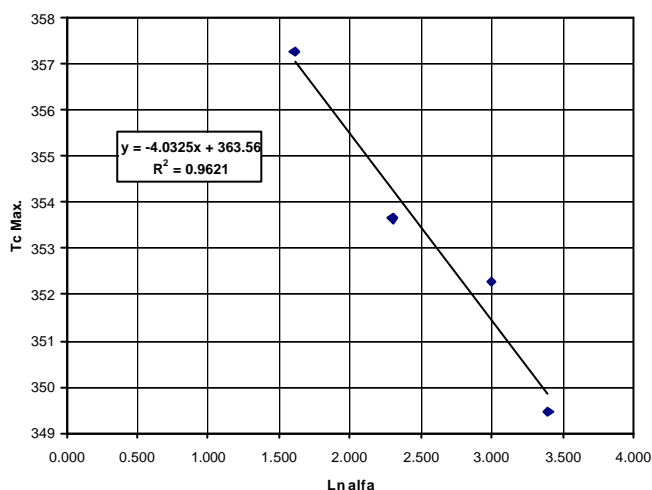


Figura 27. Temperatura máxima de cristalización no isotérmica para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Para modelar los datos de cinética de cristalización no isotérmica se utilizó la correlación de gráfico del parámetro alfa del modelo de *Douillard/Kim* para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330). Este modelo requiere de dos funciones para correlacionar los datos experimentales:

- Una correlación para la temperatura pico de cristalización no isotérmica ($T_{Cmax.}$) en función del logaritmo natural de la velocidad de enfriamiento, ver Figura 27.

- Una correlación para el parámetro α en función logaritmo natural de la velocidad de enfriamiento (véase la Figura 28). Las representaciones de $\ln(X(T)/(1-X(T)))$ en función de la temperatura para las tres velocidades de enfriamiento muestran dos regiones claramente definidas, que corresponden a la cristalización primaria y secundaria. En este caso se utilizó la pendiente de la cristalización primaria para correlacionar los datos experimentales.

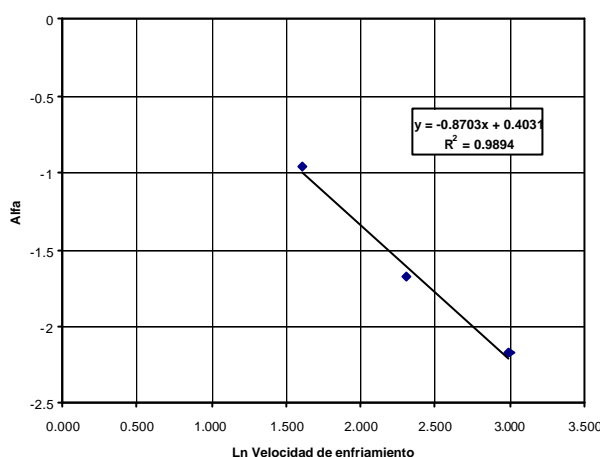


Figura 28. gráfico del parámetro alfa del modelo de *Douillard/Kim* para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330)

La Tabla 11 resume los parámetros encontrados para el modelo de Douillard/Kim. Como puede verse en la Figura 26, el modelo de *Douillard/Kim* correlaciona los datos en el rango de baja cristalinidad relativa (menor al 25%), debido al fenómeno de cristalización secundaria tan pronunciado que muestran estas curvas. El ajuste de este modelo es mejor para velocidades de enfriamiento bajas.

Tabla 11. Datos correlación de Douillard/Kim para copolímero de etileno/ácido acrílico (6,5% ácido acrílico, PRIMACOR 3330).

Velocidad de enfriamiento, °C/min	ln alfa	Tc máx, °C	Tc máx, K	Pendiente alfa modelo de Duillard/Kim
3.401	3.401	76.320	349.470	
2.996	2.996	79.120	352.270	-2.168
2.303	2.303	80.500	353.650	-1.673
1.609	1.609	84.120	357.270	-0.962

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- De acuerdo con las evaluaciones de difracción de rayos X da ángulo amplio, el copolímero de etileno/ácido acrílico cristaliza en el sistema ortorrómbico con una celdilla unitaria de dimensiones $a = 8,962 \text{ \AA}$, $b = 8,306 \text{ \AA}$ y $c = 6,396 \text{ \AA}$. Se conservan los rasgos de la cristalización del polietileno (celdilla unitaria de $a = 7,418 \text{ \AA}$, $b = 4,946 \text{ \AA}$ y $c = 2,546 \text{ \AA}$), pero la presencia de grupos laterales de ácido acrílico hacen que las dimensiones de la celdilla unitaria sean mayores.
- La cristalización isotérmica del éste copolímero puede describirse bastante bien utilizando los modelos de Avrami. El valor de exponente de Avrami está entre 2,00 y 2,26 para el copolímero de etileno/ácido acrílico con 9,7% ácido acrílico y 2,00 y 2,14 para el copolímero de etileno/ácido acrílico con 6,5% ácido acrílico. Los valores encontrados para el exponente de Avrami indican que se está presentando un proceso de cristalización controlado por la difusión y con crecimiento tridimensional truncado. La baja dispersión de los valores del exponente de Avrami indica que el proceso de nucleación es simultáneo.
- El fenómeno de cristalización isotérmica está activado térmicamente, por lo que el valor de K de la ecuación de Avrami puede modelarse utilizando la teoría de Arrhenius. En efecto, al representar $K^{1/n}$ en función de $1/T$ se obtiene una línea recta con muy buena correlación. Para el copolímero de etileno/ácido acrílico con 9,7% ácido acrílico se encontraron unos valores de energía de activación E_D de $16,354 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y del pre-exponencial K_0 de $2,74 \cdot 10^{-20}$, en tanto que para el copolímero con 6,5% ácido acrílico la energía de activación E_D es de $16,711 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y el valor del pre-exponencial K_0 es de $4,14 \cdot 10^{-18}$.
- La rata de crecimiento de los cristales bajo régimen isotérmico se puede modelar utilizando la teoría de Lauritzen y Hoffman, ya que al representar $\ln(G) + E_D/R(T_c - T_\infty)$ en función de $1/(f \cdot T_c \cdot \Delta T)$ se obtiene una línea recta con muy buena correlación. Los valores encontrados para la constante de nucleación K_g es de 23071 K^{-2} y para el factor pre-exponencial G_0 es de 136.216 para el copolímero de etileno/ácido acrílico con 6,5% ácido acrílico, en tanto que para

el copolímero con 9,7% el valor K_g es de 22.057 K^{-2} y para el factor pre-exponencial G_0 es de 213.203.

- De acuerdo con los resultados de la cinética de cristalización isotérmica, al disminuir el contenido de ácido acrílico aumenta la velocidad de cristalización.
- El comportamiento complejo observado en la fusión indica que al cristalizar isotérmicamente se están generando cristales con diferentes espesores de "lamella" y diferente ordenamiento macromolecular. Mientras mayor sea la temperatura de cristalización isotérmica mayores espesores de lamella y mayor ordenamiento de los cristales formados. Al disminuir el contenido de ácido acrílico aumenta la temperatura de fusión, ya que el copolímero tiende a parecerse más al polietileno.
- La cristalización no isotérmica del copolímero de etileno/ácido acrílico es bastante compleja por lo que el modelo Douillard/Kim solamente correlaciona los datos en el rango de baja cristalinidad relativa (menor al 25%) y a velocidades de enfriamiento bajas. La explicación para este fenómeno está en la prominente cristalización secundaria que muestran estos materiales, sobretodo a altas velocidades de enfriamiento.

1. Símbolos y abreviaturas

a: Dimensión de un cristal cúbico

a_0 : Ancho de la estructura macromolecular (normalmente se toma como el ancho de la celda cristalina unitaria)

a_1 : Constante experimental del modelo de *Dietz*

b_0 : Espesor de la estructura macromolecular (normalmente se toma como el espesor de la celda cristalina unitaria)

C_3 : Constante aproximadamente igual a 265 K.

DSC: Calorimetría diferencial de Barrido

dG: Diferencial de energía libre de *Gibbs*

dH: Diferencial de entalpía

dS: Diferencial de entropía

E: Energía de activación de transporte (autodifusión)

E_D : Energía de activación de transporte de los segmentos de cadena hasta el sitio de cristalización (autodifusión).

G: Energía libre de *Gibbs*

G': Velocidad de crecimiento (suele determinarse midiendo en el microscopio bajo luz polarizada la velocidad de crecimiento de los cristales o indirectamente a través del inverso del tiempo medio de cristalización)

G₀: Factor pre-exponencial del modelo de *Lauritzen* y *Hoffman*

H: Entalpía

k: Constante de *Boltzmann* ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

K_g: Constante de nucleación.

K: Constante empírica del modelo de cristalización isotérmico de *Avrami*

K(T): Constante empírica del modelo de cristalización no isotérmico como función de la temperatura

K₀: Factor pre-exponencial pero el modelo de *Arrhenius* para la dependencia de la constante K con la temperatura

L: Espesor de la estructura macromolecular (normalmente se toma como el espesor de la celda cristalina unitaria)

m: Valor que depende del régimen de cristalización

M: Peso molecular

n: Exponente empírico del modelo de cristalización isotérmico de *Avrami*

\dot{N} : Velocidad de Nucleación

\dot{N}_0 : Constante para condiciones cero (energía de activación y energía libre de *Gibbs* de formación de núcleos igual a cero)

R: Constante universal de los gases ideales ($8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ó $1,9872 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

S: Entropía

t: Tiempo

T: Temperatura absoluta

T_c: Temperatura absoluta de cristalización

T_{Cmax}: Temperatura absoluta del pico de cristalización dependiente de la velocidad de enfriamiento

T_∞: T_g – 30 K

T_m: Temperatura de fusión

T_m^0 : Temperatura de fusión de equilibrio.

$X(t)$: Fracción cristalina en un instante de tiempo t

X : Valor de K_g encontrado en la correlación de *Lauritzen y Hoffman*

2. Símbolos del alfabeto griego

α : Constante experimental de la ecuación de *Thomas y Stavely* (empíricamente se ha encontrado que su valor es de 0,1)

α : Velocidad de enfriamiento

$\alpha(T)$: Constante dependiente de la velocidad de enfriamiento.

θ : Cristalinidad relativa como función de la temperatura

σ : Energía libre superficial

σ, σ_e : Energías libres superficiales de doblamiento de cadenas en la dirección paralela y perpendicular a las cadenas macromoleculares.

ρ_c : Densidad cristalina

$^* DG_n$: Energía libre de formación de un núcleo que tenga el tamaño crítico.

ΔT : Grado de super enfriamiento, diferencia entre T_m^0 y T_c

ΔH_f : Calor de fusión volumétrico

ΔH_0 : Cambio de entalpía para un cristal de dimensiones infinitas

$\Delta H_{superficie}$: Cambio de entalpía superficial

ΔS_0 : Cambio de entropía para un cristal de dimensiones infinitas

BIBLIOGRAFÍA

- 1 T. Ozawa, *Polymer*, **12**, 150 (1971)
- 2 W. Dietz, *Colloid Polym Sci.*, **259**, 413 (1981)
- 3 J. Hoffman, J Lauritzen, "Treatise on solid State Chemistry", Chap. 7, pag. 3 (1976)
- 4 M. Avrami, *J. Chem Phys.*, **9**, 177 (1941)
- 5 D. Thomas, L. Stavely, *J. Chem Soc.*, 1952, 4569 (1952)
- 6 J. Hoffman, J. Weeks, *J. Chem Phys.*, **37**, 1723 (1962)
- 7 J.C. Won, F. Fulchiron, A. Douillard, B. Chambert, J. Valert y D. Chomier. "The

- crystallization kinetics of Polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions: effect of nucleating agent and pressure”, *Polym. Eng. and Sci.*, **40**, 9, 2058 (2000)
- 8 R.J. Young y P.A. Lovell. “Introduction to Polymers”. pag. 251
 - 9 Y. Li, X. Zhu y D. Yan. “Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of Nylon 10,12”, *Polym. Eng. and Sci.*, **40**, 9, 1989 (2000)
 - 10 Z. Ding y J. E. Spruiell “Interpretation of the nonisothermal crystallization kinetics of PP using a power law nucleation rate function”, *J. Polym. Sci B.*, **35**, 1077 (1997)
 - 11 B. Carvalho y R. Bretas “Quiescent crystallization kinetics and morphology of iPP resins for injection moulding. I isothermal crystallization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1159 (1998)
 - 12 B. Carvalho y R. Bretas. “Quiescent crystallization kinetics and morphology of iPP resins for injection moulding. II nonisothermal crystallization as a function of molecular weight”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1740 (1999)
 - 13 P. Supaphol y J. Spruiell “Thermal properties and isothermal crystallization of s-PP: differential scanning calorimetry an overall crystallization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 44 (2000)