

## FUSIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE MEZCLAS DE POLÍMEROS

**Issa A. Katime Amashta**

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Getxo. Vizcaya. España.  
Correo electrónico: [issa.katime@ehu.es](mailto:issa.katime@ehu.es)

*Recibido: Agosto 2017; Aceptado: Noviembre 2017*

### RESUMEN

En este artículo se presentan las bases científicas de los procesos de fusión y cristalización de las mezclas de polímeros utilizando la Termodinámica. Se utilizan algunos ejemplos para ilustrar los distintos procesos que ocurren cuando se mezclan dos polímeros, uno cristalino y otro amorfo.

**Palabras claves:** fusión, cristalización, mezclas de polímeros, inmiscibilidad, potencial químico, energía libre de *Gibbs*, entropía de mezcla

### ABSTRACT

This article presents the scientific basis of the processes of fusion and crystallization of mixtures of polymers using thermodynamics. Some examples are used to illustrate the different processes that occur when two polymers, crystalline one and other amorphous blend.

**Key words:** melting, crystallization, mixtures of polymers, immiscibility, chemical potential, mixing entropy, Gibbs free energy

### INTRODUCCIÓN

En los polímeros sólidos necesitamos distinguir entre el estado cristalino y el amorfo. El primero se caracteriza por poseer una disposición ordenada y regular de las cadenas macromoleculares mientras que en la segunda éstas están dispuestas de forma desordenada. Hay que indicar que en realidad se tratan de dos límites extremos, ya que los polímeros semicristalinos se encuentran en situaciones intermedias en los que existe un determinado grado de cristalinidad, que depende de su estructura química, del proceso de cristalización, tratamiento térmico, etc. El estudio y las aplicaciones de las mezclas de polímeros representan uno de los campos que se ha desarrollado más rápidamente en los últimos años [1]. La principal razón es porque las mezclas de polímeros presentan la posibilidad atrayente de obtener materiales con propiedades interesantes. Mezclar dos o más polímeros es relativamente más sencillo y menos costoso que sintetizar nuevas moléculas. Sin embargo, la principal dificultad con la que nos encontramos cuando intentamos hacerlo es la aparición del fenómeno de la inmiscibilidad [2–10] que generalmente provoca una separación de fases en el sistema.

Podríamos preguntarnos ¿Por qué se produce frecuentemente una separación de fases cuando se mezclan dos o más polímeros? La respuesta a esta pregunta hay que buscarla con la ayuda de la Termodinámica, que nos dice que

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

donde la variación de entropía,  $\Delta S$ , viene expresada por la ecuación

$$\Delta S = k \cdot \ln \Omega$$

siendo  $\Omega$  el número de configuraciones o estados igualmente probables del sistema, y que se puede calcular a partir de la expresión

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$$

Para que el sistema sea homogéneo entonces se debe cumplir que la variación de la energía libre de *Gibbs* sea negativa

$$\Delta G^M < 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 G^M}{\partial \Phi_2^2} \right)_{p,T} > 0$$

donde  $\phi_2$  es la fracción en volumen de uno de los componentes.

En general la mezcla de dos polímeros de naturaleza química diferente da lugar a la formación de un sistema heterogéneo debido al pequeño valor de la entropía de mezcla [11], al contrario de lo que sucede en el caso de mezcla de las moléculas pequeñas.

Nos podríamos preguntar ahora ¿Cuándo se pueden obtener mezclas de polímeros que den lugar a un sistema homogéneo? La separación de fases es un fenómeno general cuando en el sistema existen sólo fuerzas de dispersión (del tipo de fuerzas de *van der Waals*) [5,6,8,9,12]. Sin embargo, existen algunas excepciones para que se pueda obtener miscibilidad total o parcial de dos o más polímeros. Esto ocurre cuando: 1) Las cadenas son lo suficientemente pequeñas de forma que la entropía de mezcla no sea negativa, y 2) El calor de mezcla es positivo, pero pequeño.

Esta última situación es la más interesante y puede encontrarse cuando la estructura química de ambos monómeros es tal que la energía de intercambio debido a las fuerzas de *van der Waals* es muy pequeña. Pero sobre todo el calor de mezcla puede ser muy pequeño si se trata de copolímeros. El ejemplo clásico es el de una mezcla compuesta de un homopolímero A y un copolímero A–B de composiciones similares [6,13]. En el caso de mezclas de un homopolímero A con un copolímero B–C el calor de mezcla puede ser también muy pequeño o nulo dependiendo del número de unidades B y C en el copolímero.

Un caso muy interesante desde un punto de vista práctico es el de polímeros con calores de mezcla negativos y, por lo tanto, favorable a la miscibilidad. Esta situación es debida a la existencia de interacciones atractivas específicas que compensan los efectos de las fuerzas de dispersión [5,9]. Hay que indicar que actualmente se conoce muy mal la naturaleza exacta de estas interacciones, aunque con frecuencia se asocian con la presencia de enlaces del tipo de enlaces de hidrógeno o dipolo–dipolo.

Introducidos estos conceptos generales vamos a estudiar los procesos de fusión y cristalización que se dan en mezclas binarias en los que, al menos, uno de los dos componentes del sistema es semicristalino. Comenzaré por el proceso de fusión.

**Fusión.** A partir de consideraciones termodinámicas se puede demostrar que el potencial químico de un polímero disminuirá al adicionarle un diluyente miscible al mismo. Si el polímero es cristizable esta disminución del potencial químico hará que la temperatura de equilibrio de fusión disminuya también. *Scott* [14] y *Nishi y Wang* [15] dedujeron la siguiente ecuación capaz de relacionar estos factores

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \underbrace{\frac{RV_2}{\Delta H_f^0 \cdot V_1} \left[ \frac{\ln \Phi_2}{M_2} + \left( \frac{1}{M_2} - \frac{1}{M_1} \right) \Phi_1 \right]}_{\text{Contribucion entropica}} - \underbrace{\frac{RV_2}{\Delta H_f^0 \cdot V_1} (\chi_{12} \cdot \Phi_1^2)}_{\text{Contribucion entalpica}} \quad (1)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  representan el volumen molar de la unidad monomérica de los polímeros 1 y 2, respectivamente,  $\Phi_1$  es la fracción en volumen del polímero en la mezcla (polímero amorfo),  $\Delta H_f^0$  el calor de fusión del polímero cristalino,  $M$  el grado de polimerización,  $R$  la constante universal de los gases,  $T_m^0$  la temperatura de fusión de equilibrio del polímero cristalino,  $T_m$  la temperatura de fusión (experimental) del polímero cristalino en la mezcla, y  $\chi_{12}$  el parámetro de interacción polímero-polímero. El primer término de la derecha de la ecuación (1) refleja la contribución de la entropía de mezcla en el descenso del punto de fusión, mientras que el segundo término representa la contribución de la entalpía de mezcla.

En el caso de que el diluyente miscible sea polimérico, la entropía de mezcla se hace despreciable y el descenso de la temperatura de fusión será únicamente debida a la naturaleza entálpica del fenómeno. En este caso la ecuación anterior queda de la forma:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_2}{\Delta H_f^0 \cdot V_1} (\chi_{12} \cdot \Phi_1^2) = - \frac{RV_2}{\Delta H_f^0 \cdot V_1} \chi_{12} (1 - \Phi_1^2)^2 \quad (2)$$

Esta ecuación nos predice que cuando el parámetro de interacción polímero/polímero es cero, entonces no se observa ninguna depresión en la temperatura de fusión del componente cristalino de la mezcla. Cuanto más negativo sea el parámetro de interacción  $\chi_{12}$  más compatible será el sistema y mayor la depresión del punto de fusión. Igualmente se observa que  $T_m$  disminuye a medida que aumenta la fracción en volumen del componente amorfo,  $\Phi_1$ .

*Nishi y Wang* [15] han indicado que para mezclas de polímeros con valores del parámetro de interacción polímero/polímeros mayores que cero es posible observar un aumento en la temperatura

de fusión de la parte cristalizable del sistema. Se han reportado algunos sistemas en los que se ha observado un incremento de la temperatura de fusión pero para explicar este comportamiento se han empleado otros argumentos. Por otra parte, también se debe observar una separación de fase debido a la situación termodinámicamente desfavorable del sistema.

Si observamos detenidamente la ecuación (2) vemos que no es posible determinar simultáneamente el parámetro de interacción polímero/polímero,  $\chi_{12}$ , y el calor de fusión,  $\Delta H_f^0$ , a partir de medidas calorimétricas. *Nishi* y *Wang* han sugerido la siguiente modificación que consiste en suponer que el parámetro de interacción polímero-polímero,  $\chi_{12}$ , puede escribirse de la forma

$$\chi_{12} = \frac{B \cdot V_1}{R \cdot T_m} \quad (3)$$

donde B es un parámetro relacionado con el parámetro de interacción polímero-polímero,  $\chi_{12}$ . De esta forma la ecuación (2) puede escribirse

$$\frac{1}{\Phi_1} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = - \frac{B \cdot V_2}{\Delta H_f^0} \frac{\Phi_1}{T_m} \quad (4)$$

Esta ecuación nos permite, si conocemos previamente los valores del calor y la temperatura de fusión de equilibrio del polímero cristalino representar  $(1/\Phi_1) \cdot [(1/T_m) - (1/T_m^0)]$  en función de  $\Phi_1/T_m$ . De la pendiente de la recta podemos obtener el valor del parámetro B, y de ahí el del parámetro de interacción polímero-polímero,  $\chi_{12}$ . En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos para la mezcla binaria poli(fluoruro de vinilideno)/PMMA.

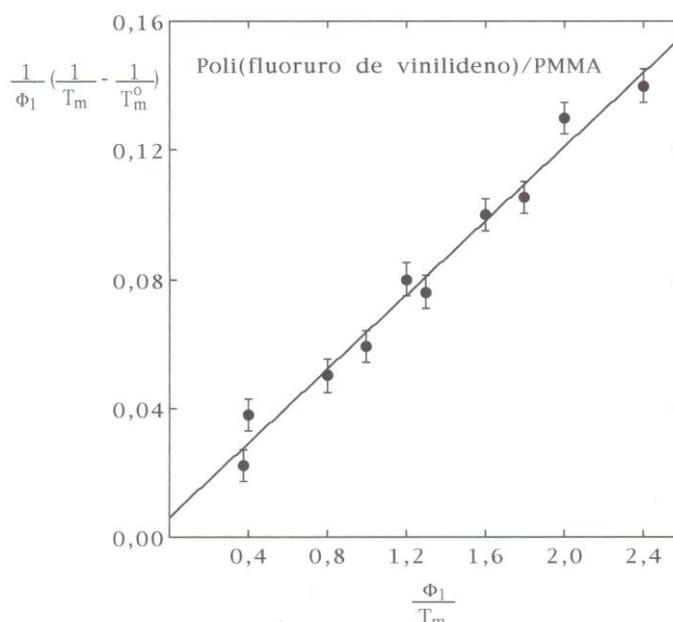


Figura 1. Cálculo del parámetro de interacción polímero/polímero,  $\chi_{12}$ , a partir de medidas del descenso del punto de fusión, obtenidas calorimétricamente, para el sistema poli(fluoruro de vinilideno)/PMMA.

Este análisis indica que una depresión del punto de fusión de un polímero cristalino en una mezcla binaria implica miscibilidad y permite el cálculo del parámetro de interacción polímero–polímero. Utilizando este procedimiento se ha calculado este parámetro para diversas mezclas binarias polímero cristalino–polímero amorfo. A modo de ejemplo en la Tabla 1 citamos algunos ejemplos [16].

Tabla 1. Parámetro de interacción polímero–polímero para algunas mezclas del tipo polímero cristalino/polímero amorfo.

<i>Sistema polímero/polímero</i>	$\chi_{12}$	<i>T/K</i>
Poli(fluoruro de vinilideno)/PMMA	–0,295	433
Poli(fluoruro de vinilideno)/PEMA	–0,340	433
Polióxido de etileno/PVCl	–0,106	303
Polióxido de etileno/PVCl	–0,103	313
Polióxido de etileno/PVCl	–0,099	323
Polióxido de etileno/PVCl	–0,096	333
Polióxido de etileno/PVCl	–0,094	343
Polióxido de etileno/PVCl	–0,091	353

Hay que tener en cuenta que los puntos de fusión pueden modificarse dependiendo del tamaño o espesor de las lamelas que forman las esferulitas, eso implica que será necesario corregir esta influencia para poder determinar los valores del parámetro de interacción polímero–polímero de forma más precisa.

Si se desea emplear la temperatura de fusión determinada experimentalmente para calcular el parámetro de interacción polímero–polímero es muy importante caracterizar cualquier cambio morfológico con la composición y determinar cómo estos cambios influirán en la temperatura de fusión del polímero semicristalino. La influencia morfológica más importante a tener en cuenta es la del espesor del cristal,  $L$ .

Por ejemplo, para el caso de un sistema compatible formado por un polímero semicristalino y uno amorfo, cabe esperar que la temperatura de fusión disminuya a medida que aumenta la composición del polímero amorfo. Esta variación del espesor del cristal,  $L$ , con la composición varía la temperatura de fusión del polímero cristalino de forma contraria a la prevista por la Termodinámica. Con el fin de explicar este comportamiento es útil emplear la relación de *Hoffman–Weeks* [17].

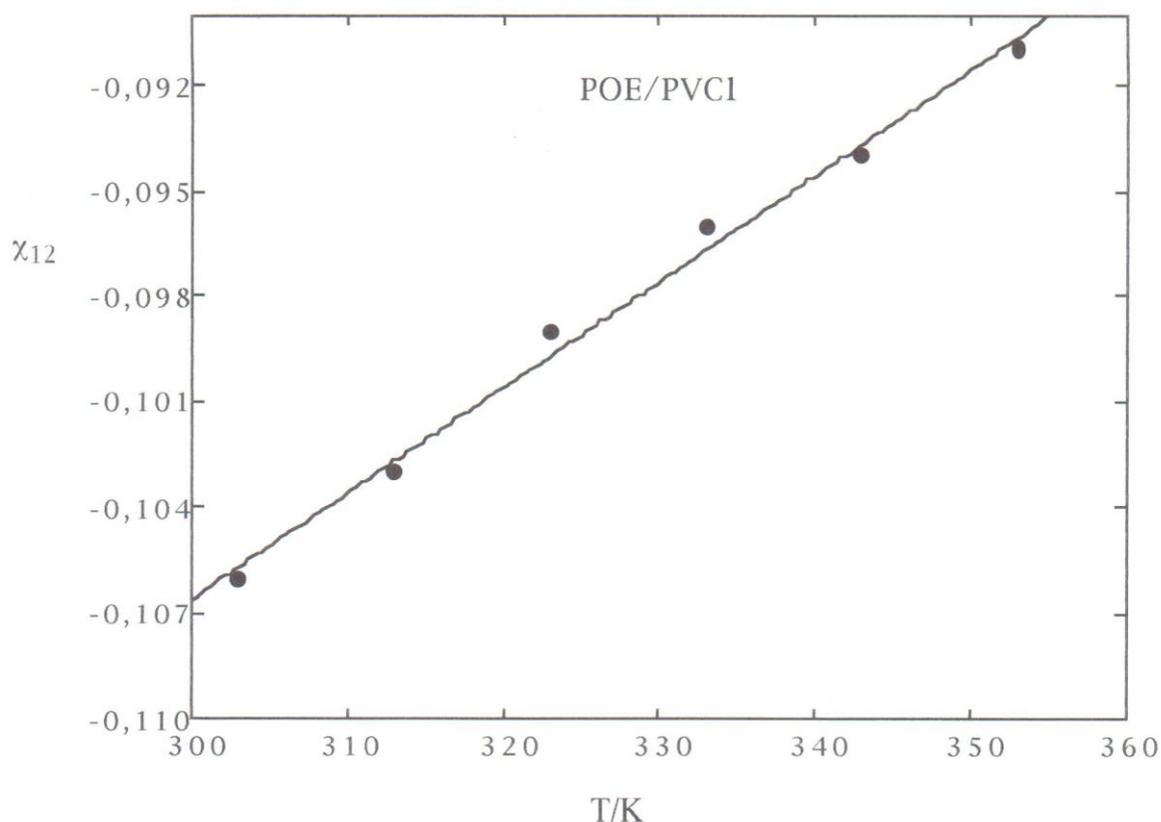


Figura 2. Variación del parámetro de interacción polímero-polímero con la temperatura para la mezcla binaria POE/PVCl.

La temperatura de fusión de un polímero semicristalino sólo y en presencia de un polímero amorfo viene dada por las expresiones

$$T_{mA} = T_{MA}^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_2}{\Delta H_f^0 \cdot L_A} \right) \quad (5)$$

$$T_{mB} = T_{MB}^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_2}{\Delta H_f^0 \cdot L_B} \right) \quad (6)$$

donde  $\sigma_e$  es la energía libre de plegamiento y  $L_A$  y  $L_B$  el espesor del cristal antes y después de la mezcla. Si suponemos que la energía libre de plegamiento no varía al pasar el polímero semicristalino a la mezcla binaria [18]. Combinando las ecuaciones (5) y (6) se obtiene fácilmente que

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 + \frac{2\sigma_2}{\Delta H_f^0} \left( \frac{1}{L_B} - \frac{T_{mA}^0}{L_A} \right) \quad (7)$$

donde  $\Delta T_m^0 = T_{mA}^0 - T_{mB}^0$ , siendo  $T_{mA}^0$  y  $T_{mB}^0$  la temperatura de fusión de equilibrio del polímero cristalino antes y después de mezclarlo. El análisis de esta ecuación nos indica que la variación de la temperatura de fusión depende de dos factores, uno debido al descenso de la temperatura de fusión de equilibrio del sistema,  $\Delta T_m^0$ , y otro que depende de la variación del tamaño de los cristales de

polímero. Para que esta ecuación sea útil es necesario expresar  $L$  en función de la temperatura de cristalización y otras constantes propias del sistema. Actualmente existen varios modelos para expresar el espesor lamelar inicial o crítico. *Hoffman, Davis y Lauritzen* [19] han propuesto la siguiente ecuación

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta G} + \delta \quad (8)$$

donde  $\Delta G$  es la variación de la energía libre entre las fases formadas cuando el polímero se encuentra en estado fundido y en forma cristalina y  $\delta$  es un parámetro que depende del espesor del cristal. La variación de energía libre puede expresarse de la forma

$$\Delta G = \left( \frac{T_m^0 - T_c}{T_m^0} \right) \cdot \Delta H_f^0 \quad (9)$$

Esta ecuación fue originalmente deducida para polímeros cristalinos pero también puede utilizarse en el caso de polímeros cristalinos en mezclas binarias. Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8) se obtiene fácilmente que el espesor lamelar crítico viene dado por

$$l^* = \frac{2\sigma_e \cdot T_m}{\Delta H_f^0 (T_m^0 - T_c)} \quad (10)$$

El segundo miembro de esta ecuación suele ser mucho menor que el primero, por lo que la teoría predice que  $l^* \approx (T_m^0 - T_c)^{-1}$ , es decir, inversamente proporcional al grado de subenfriamiento, hecho que está de acuerdo con las observaciones experimentales.

*Hoffman, Davis y Lauritzen* [19] han llegado a la conclusión, después de estudiar diversas mezclas compatibles, que el parámetro  $\delta$  es independiente de la composición de la mezcla binaria.

Teniendo esto en cuenta, sustituyendo la ecuación (10) en la ecuación (7) se obtiene que

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 + \left( \frac{T_{mB}^0}{\frac{T_{mB}^0}{T_{mB}^0 - T_c} + \frac{\Delta H_f^0 \cdot \delta_B}{2\sigma_e}} - \frac{T_{mA}^0}{\frac{T_{mA}^0}{T_{mA}^0 - T_c} + \frac{\Delta H_f^0 \cdot \delta_A}{2\sigma_e}} \right) \quad (11)$$

Obsérvese que para valores constantes de  $\delta$ ,  $\Delta H_f^0$  y  $\sigma_e$ , la ecuación (11) describe la variación de la temperatura de fusión,  $\Delta T_m$ , en función de  $T_{mA}^0$  y  $T_{mB}^0$ .

Empleando la relación de *Nishi y Wang* y los valores que se dan en la Tabla 2 para el sistema PVF2/PMMA se puede calcular con la ayuda de la ecuación anterior el descenso de la temperatura de fusión que cabría esperarse a varias composiciones para un valor del parámetro de interacción polímero-polímero  $\chi_{12} = -0,30$  y diferentes valores de  $T_c$  y  $\delta$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2. Parámetros de la mezcla binaria PVF<sub>2</sub>/PMMA.

$\chi_{12} = -0,30$	$\sigma_e = 47,5 \text{ erg/cm}^2$
$\Delta H_f^0 = 1.600 \text{ cal/mol}$	$\sigma = 9,8 \text{ erg/cm}^2$
$T_m^0 = 447 \text{ K}$	$a = 5,43 \text{ \AA}$

En la Tabla 3 también se da la variación del espesor lamelar crítico,  $\ell^*$ , con la composición, valores que se han calculado con la ayuda de la ecuación (10). Obsérvese que en todos los casos la depresión de la temperatura de fusión de equilibrio es considerablemente mayor que el calculado con la ecuación (1). Este resultado es consecuencia del aumento del espesor lamelar al hacerlo la composición del polímero amorfo. Por otra parte, a partir de la ecuación (11) se puede demostrar que el efecto del espesor lamelar nunca puede compensar la depresión de la temperatura de fusión, si se mantienen los otros factores constantes. Esto implica que si se utilizan los puntos de fusión experimentales para determinar el parámetro de interacción polímero-polímero los valores obtenidos están sobreestimados.

Tabla 3. Variación de  $\Delta T_m$ ,  $\Delta T_m^0$ , y  $\ell^*$  en función de la fracción en volumen del PMMA,  $\Phi_1$ , a 427 y 397 K.

	$\delta = 10 \text{ \AA}$			$\delta = 20 \text{ \AA}$		
$\Phi_1$	$\Delta T_m^0/\text{K}$	$\Delta T_m/\text{K}$	$\ell^*/\text{\AA}$	$\Delta T_m/\text{K}$	$\ell^*/\text{\AA}$	
<b>T<sub>c</sub> = 427 K</b>						
0	0	0	118	0	128	
0,1	0,3	< 0,1	120	< 0,1	130	
0,2	1,3	0,2	125	0,4	135	
0,3	2,9	0,4	135	0,8	145	
0,4	5,1	0,7	153	1,3	163	
0,5	7,8	1,0	185	1,9	195	
0,6	11,2	1,3	250	2,4	260	
0,7	15,1	1,6	438	2,9	448	
<b>T<sub>c</sub> = 397 K</b>						
0	0	0	53	0	63	
0,1	0,3	0,1	53	0,2	63	
0,2	1,3	0,4	54	0,6	64	
0,3	2,9	0,9	56	1,4	66	
0,4	5,1	1,6	57	2,5	67	
0,5	7,8	2,4	60	3,8	70	
0,6	11,2	3,4	64	5,4	74	
0,7	15,1	4,4	70	7,1	80	

También pueden surgir complicaciones adicionales cuando en el sistema se produce una reorganización de las lamelas.

En la actualidad existen pocos datos experimentales de la variación de  $L$  con la composición para mezclas de polímeros compatibles. *Warner et al.* [20] han determinado la variación de  $L$  con la composición para la mezcla poliestireno isotáctico/poliestireno atáctico y no han encontrado ninguna variación en este sistema. Sin embargo, este resultado no es muy sorprendente debido a que cabe esperar que para este sistema el parámetro de interacción polímero-polímero sea cero ( $\chi_{12} = 0$ ), lo que significaría que no se observaría ninguna variación de la temperatura de fusión. *Khambatta et al.* [21] estudiando el sistema poli( $\epsilon$ -caprolactona)/PVC si han encontrado una pequeña variación de  $L$  del PVC con la composición. *Wenig* en el sistema poliestireno isotáctico/PPO reportaron una apreciable disminución en el espesor de los cristales del poliestireno isotáctico al aumentar la composición de PPO. Este comportamiento es el opuesto al esperado y una explicación para este comportamiento no es fácil.

En el caso de que las lamelas disminuyan, por ejemplo, en un factor  $\beta$ , que suponemos que es independiente del grado de sobrefriamiento, vemos que a partir de las ecuaciones (7) y (8) se puede obtener la ecuación

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 + \frac{1}{\beta} \left( \frac{\frac{T_{mB}^0}{\frac{T_{mB}^0}{T_{mB}^0 - T_c} + \frac{\Delta H_f^0 \cdot \delta_B}{2\sigma_e}} - \frac{T_{mA}^0}{\frac{T_{mA}^0}{T_{mA}^0 - T_c} + \frac{\Delta H_f^0 \cdot \delta_A}{2\sigma_e}} \right) \quad (12)$$

Si volvemos a utilizar los valores de la Tabla 2 y calculamos la variación de  $\Delta T_m$  con la composición a la  $T_c = 427$  K para diferentes valores de  $\beta$  y  $\delta$ , obtenemos los valores de la Tabla 4.

Obsérvese que como en el caso de no variación del espesor de las lamelas, el descenso de la temperatura de fusión de equilibrio es también mayor que el calculado mediante la ecuación (12). Sin embargo, esta diferencia se hace menos significativa a medida que aumenta el factor  $\beta$ .

Se han calculado en esta tabla valores para  $\delta = 0$  para mostrar que para valores elevados del parámetro  $\beta$ , la contribución de  $\delta$  al incremento de la temperatura de fusión,  $\Delta T_m$ , no es significativa.

Para valores elevados del parámetro  $\beta$ , la ecuación (12) puede escribirse de la forma

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 \left( 1 - \frac{1}{\beta} \right) \quad (13)$$

Tabla 4. Variación de  $\Delta T_m$ ,  $\Delta T_m^0$ , y  $\ell^*$  en función de la fracción en volumen del PMMA,  $\Phi_1$ , a  $T_C = 427$  K.

$\delta = 0 \text{ \AA}$			$\delta = 20 \text{ \AA}$		
$\Phi_1$	$\Delta T_m^0/\text{K}$	$\Delta T_m/\text{K}$	$\ell^*/\text{\AA}$	$\Delta T_m/\text{K}$	$\ell^*/\text{\AA}$
<b><math>\beta = 2</math></b>					
0	0	0	216	0	256
0,1	0,3	0,2	219	0,2	259
0,2	1,3	0,6	230	0,8	270
0,3	2,9	1,4	250	1,8	290
0,4	5,1	2,5	286	3,2	326
0,5	7,8	3,9	349	4,9	389
0,6	11,2	5,6	479	6,8	519
0,7	15,1	7,6	856	9,0	896
<b><math>\beta = 3</math></b>					
0	0	0	324	0	384
0,1	0,3	0,2	329	0,2	389
0,2	1,3	0,8	345	1,0	405
0,3	2,9	1,9	375	2,2	435
0,4	5,1	3,4	428	3,8	488
0,5	7,8	5,2	524	5,9	584
0,6	11,2	7,5	719	8,3	779
0,7	15,1	10,1	1283	11,1	1343

Esta expresión muestra claramente que  $\Delta T_m$  es menor que  $\Delta T_m^0$  y que a medida que aumenta el valor del parámetro  $\beta$ , menor es la diferencia entre ellas. Sin embargo, hay que recordar que se ha supuesto que el parámetro  $\beta$  es independiente de la composición de la mezcla binaria y de la temperatura de cristalización,  $T_C$ . Esta suposición es problemática ya que se ha sugerido que el parámetro  $\beta$  debería aumentar al hacerlo la temperatura de cristalización,  $T_C$ . Hay que indicar que el valor de  $\Delta T_m^0$  es único para cada polímero, mientras que el valor de  $T_m$  para un polímero dado depende de varios factores, en el que el más importante es el espesor de los cristalitos. Como el espesor depende de la temperatura de cristalización y del tratamiento térmico (templado), todos estos factores contribuyen al valor final de  $T_m$ . Los resultados experimentales indican que  $T_m$  aumenta al hacerlo el espesor.

Se ha sugerido que otro factor morfológico que puede influir en los puntos de fusión es el grado de perfección de los cristales. Podemos suponer que la presencia del polímero amorfo podría influir en el empaquetamiento del polímero cristalino en la mezcla. Hasta lo que se conoce no existe ninguna evidencia experimental para sustentar esta cuestión en mezclas compatibles. Algunos investigadores han estudiado la perfección de la superestructura esferulítica en los sistemas

compatibles formados por un polímero cristalino y uno amorfo. En general, se ha observado que las esferulitas se hacen más imperfectas a medida que la concentración del polímero amorfo aumenta [22, 23]. Para el caso sencillo de un cristal cuadrado de espesor  $L$  y anchura  $x$  se tiene que

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 \left[ 1 - \frac{1}{\Delta H_f^0} \frac{2\sigma_e}{L} + \frac{4\sigma}{x} \right]$$

Ecuación que describe la temperatura de fusión del cristal en función de su espesor,  $L$ , y anchura  $x$ . Si suponemos que la anchura es mucho mayor que el espesor ( $x \gg L$ ), el término  $4\sigma/x$  se hace mucho menor que  $2\sigma_e/L$ , obteniéndose de nuevo la clásica expresión de *Hoffman y Weeks*.

**Cristalización.** La cinética de cristalización puede estudiarse utilizando la ecuación del crecimiento esferulítico [24] para predecir el efecto de una mezcla de polímeros miscibles en la velocidad de cristalización del otro componente. La velocidad de crecimiento esferulítico, que es la velocidad con que se produce el crecimiento de las dimensiones de la esferulita, depende del tiempo de cristalización (a temperatura constante). Por otra parte, esta velocidad de crecimiento radial (o longitudinal) depende de la temperatura de cristalización,  $T_C$ , y del peso molecular,  $M$ . Para cada peso molecular, la velocidad de crecimiento alcanza un valor máximo a una cierta temperatura, generalmente inferior a la temperatura de fusión del polímero cristalino,  $T_m$  (ya que a  $T_C = T_m$  es  $G = 0$ ). Para que se produzca crecimiento cristalino son necesarios dos procesos: a) formación de un núcleo cristalino, y b) transporte de los eslabones de la cadena al lugar de crecimiento. Cada uno de estos dos procesos (nucleación y transporte) tienen energías de activación diferentes, por lo que se puede escribir que

$$G = G^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT_C}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^{0'}}{RT_C}\right) \quad (14)$$

donde  $\Delta G^0$  y  $\Delta G^{0'}$  son las energías de *Gibbs* de los procesos de transporte y nucleación, respectivamente. La energía de *Gibbs* del proceso de nucleación vale

$$\Delta G^{0'} = \frac{\Phi^0 \cdot \Delta T_m^0}{T_m^0 - T_C} \quad (15)$$

donde  $\Phi^0$  es una constante igual a  $(4b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_m^0 / \Delta H_f^0 \cdot \Delta T_m^0)$  que representa la energía libre de formación de un núcleo de tamaño crítico.

Teniendo esto en cuenta, podemos escribir que **(Revisar)**

$$G = G^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT_C}\right) \cdot \exp\left[-\frac{\Phi^0 \cdot T_m^0}{RT_C (T_m^0 - T_C)}\right] = G^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT_C}\right) \cdot \exp\left[-\frac{4b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_m^0}{\Delta H_f^0 \cdot \Delta T_m^0 \cdot k \cdot T_C}\right] \quad (16)$$

Esta ecuación describe satisfactoriamente el comportamiento experimental de la velocidad de crecimiento  $G$ . Cuando se representa la velocidad de crecimiento en función de la temperatura de cristalización, se observa que a una determinada temperatura se alcanza un máximo, tal y como se muestra en la Figura 3.

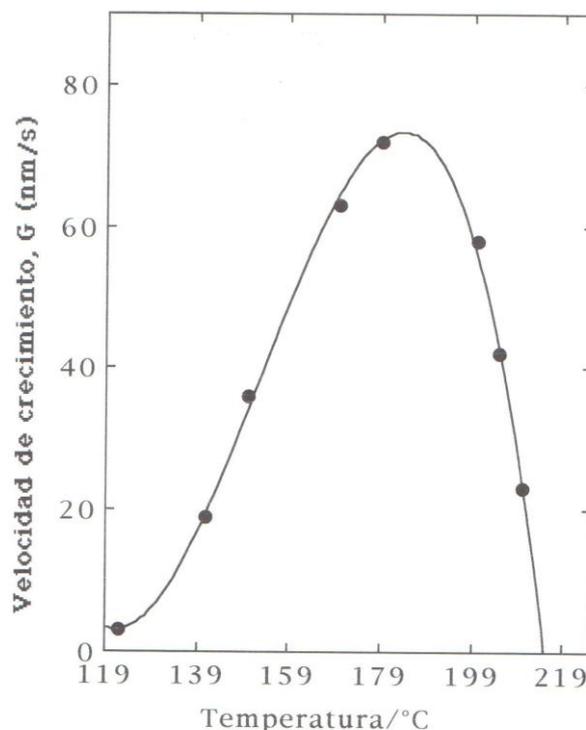


Figura 3. Velocidad de crecimiento en función de la temperatura de cristalización.

La primera de las exponenciales de la ecuación (16) describe la disminución de la velocidad a temperaturas inferiores al máximo y la segunda el descenso a temperaturas superiores.

El término  $\Delta G^0$  se toma del principio de superposición tiempo-temperatura de *Williams-Landel-Ferry* [25]

$$\Delta G^0 = G_{WLF} = \frac{C_1 \cdot T_C}{C_2 + T_C - T_g} \quad (17)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes ( $17,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $51,6 \text{ K}$ , respectivamente) y  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea. En el caso de que la temperatura de cristalización,  $T_C$ , sea mucho mayor que la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , entonces la energía libre de *Gibbs* puede considerarse constante. En el caso de mezclas binarias con un polímero cristalino, el crecimiento esferulítico  $G$  está muy influenciado por el tipo de estructura de la fase que existe a la  $T_C$  de la mezcla.

Durante la cristalización, el grado de cristalinidad o fracción de polímero total en estado cristalino, X, aumenta con el tiempo. El aumento de X con t puede describirse mediante una ecuación del tipo

$$X = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad (18)$$

que es la ecuación de *Avrami* y que suele escribirse frecuentemente de la forma

$$\ln(1 - X) = -K \cdot t^n \quad (19)$$

donde K es la constante de velocidad para la cristalización y n un exponente, cuyo valor está relacionado con el tipo de nucleación y la forma de crecimiento. Si el crecimiento es esférico, como sucede en las esferulitas, la teoría predice que los valores de n deben valer 3 ó 4, dependiendo que la neutralización sea homogénea o heterogénea, respectivamente. La cristalización de muchos polímeros puede describirse bien mediante la ecuación anterior con n = 3 ó 4. Sin embargo, este no es siempre el caso, y también se encuentran exponentes más bajos (n = 1 ó 2, e incluso valores fraccionarios). Este hecho parece indicar que la cristalización no sigue un mecanismo único.

En la práctica el cálculo de la constante de velocidad de cristalización, K, y del exponente n de la ecuación de *Avrami* se lleva a cabo tomando logaritmo en la ecuación (19), con lo que se obtiene

$$\ln[\ln(1 - X)] = \ln K + n \cdot \ln t \quad (20)$$

representando el primer término de esta ecuación en función de ln t, la pendiente de la recta obtenida nos permite calcular el valor de n y de la ordenada en el origen la constante de velocidad de cristalización, K. En la Tabla 5 se dan algunos valores del exponente n de la ecuación de *Avrami* para varios polímeros cristalinos. Como puede verse existe un amplio intervalo de valores de n para un mismo polímero, lo que indica la dificultad de su cálculo correcto.

Tabla 5. Valores del exponente n de la ecuación de *Avrami* para algunos polímeros.

<i>Polímero</i>	<i>Intervalo de n</i>	<i>Autores</i>
Polietileno	2,6–4,0	<i>Banks, Gordon y Sharples</i>
Polióxido de etileno	2,0–4,0	<i>Hay, Sabin y Stevens; Banks y Sharples</i>
Polipropileno	2,8–4,1	<i>Parrini y Corrieri</i>
Politereftalato de decametileno	2,7–4,0	<i>Sharples y Swinton</i>
Poliestireno isotáctico	2,0–4,0	<i>Hiller; Hay</i>

## BIBLIOGRAFÍA

1. Horta A “Macromoléculas”. UNED, Madrid, 1982. Volumen 2.
2. Mason JA, Sperling LH “*Polymer Blends and Composites*”. Plenum, Nueva York 1976
3. Klempner D, Frisch (Editores) “*Blends, Block Copolymers and Interpenetrating Networks*”. Plenum, Nueva York 1977 (Volumen I) y 1980 (Volumen II)

4. Paul DR, Newman S (Editores) "Polymer Blends". Academic Press, Nueva York 1978
5. Olabisi O, Olabisi LM, Shaw MT "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press, Nueva York 1979
6. de Gennes PG "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell University Press, Ithaca, Nueva York 1979
7. Solc K (Editor) "Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice". Harwood, Cooper Station, Nueva York 1981
8. Sanchez IC, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**, 387 (1983)
9. Walsh DH, Rostami S, *Adv. Polymer Sci.*, **70**, 119(1985)
10. Joanny JF. Thesis de la Université Pierre et Marie Curie. Francia 1978
11. Flory PJ "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca, Nueva York 1953
12. Krause S, *J. Macromol. Sci., Revs Macromol. Chem.*, **C7**, 251 (1972)
13. Leibler L, *J. Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 393 (1981)
14. Scott RL, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949)
15. Nishi T, Wang TT, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975)
16. Katime I, Anasagasti M, Peleteiro M, Valenciano R, *Eur. Polym. J.*, 907 (1987)
17. Hoffman JD, Weeks JJ, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A66*, 13 (1962)
18. Wang TT y Nishi T, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977)
19. Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI "Treatise on Solid State Chemistry". NB Hanay (Editor), Volumen 3, Plenum Press, Nueva York 1975
20. Warner FP, MacKnight WJ, Stein RS, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2113 (1977)
21. Khambatta FB, Warner FP, Stein R.S, Russell TP "Small Angle Light Scattering Studies of the Morphology of Blends of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) with Poly(vinyl chloride)", *J. Polym. Sci., Phys. E*, **14**, 1391 (1976)
22. Martuscelli E "Relations between Morphology, Structure, Composition and Properties in Isotactic Polypropylene based Blends" en "Polymer Blends and Mixtures". Walsh DJ, Higgins JS, Maconnachie A (Editores), Martinus Nijhoff Publishers, Boston 1985
23. Martuscelli E, Silvestre C, Abate G, *Polymer*, **23**, 229 (1982)
24. Elias H-G "Macromolecules. Structure and Properties". Plenum Press, Nueva York 1984
25. Williams ML, Landel RF, Ferry JD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)