



**Centro de Investigación Científica de
Yucatán, A.C.**

Posgrado en Materiales Poliméricos

***"ESTUDIO DE LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES
EN FIBRAS DE POLIESTER
POR EFECTO DE LAS CONDICIONES
TERMICAS"***

Tesis que presenta

LUIS HUMBERTO MAY HERNANDEZ

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS

Mérida, Yucatán, Diciembre de 2004



Este trabajo fue realizado en las instalaciones y laboratorios de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. bajo la asesoría del Dr. Pedro Iván González Chi. El autor agradece a la Institución las facilidades brindadas durante su realización.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca proporcionada, con número de registro 170305, para el desarrollo del presente trabajo.

A mi asesor, Dr. Pedro Iván González Chi, por sus valiosos comentarios y el apoyo brindado durante la realización del presente trabajo.

A mi coasesor, Dr. Fernando Hernández Sánchez, por sus comentarios y consejos que ayudaron a realizar este trabajo.

A la Dra. Patricia Quintana Owen, por el apoyo brindado en la realización del presente trabajo

A todos mis compañeros y amigos de la Unidad de Materiales, por su valiosa amistad.

DEDICATORIA

A **Dios**, por todo lo que me ha dado.

A mi madre, **Genny**, por darme la vida, por su amor y por todo su apoyo a lo largo de todos estos años.

A mis hermanos, **Guadalupe, Araceli y David**, por su cariño y estímulo brindado en todo momento.

A mi esposa, **Maria José**, que es la razón de mi vida, por su amor y por su paciencia en momentos difíciles.

INDICE

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	V
RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII
INTRODUCCION	VIII
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	
1.1 Cristalización en polímeros.	1
1.1.1 Procesos de nucleación y crecimiento.	4
1.1.2 Crecimiento esferulítico.	7
1.2 Cristalización inducida.	8
1.2.1 Cristalización durante la polimerización.	8
1.2.2 Cristalización inducida por orientación.	9
1.2.3 Cristalización bajo condiciones fijas.	11
1.3 Cinética de cristalización.	12
1.3.1 Cristalización isotérmica.	14
1.3.2 Cristalización no isotérmica.	18
1.4 Cristalografía.	19
1.4.1 Clasificación de cristales.	20
1.4.2 Difracción de rayos X.	24
1.4.2.1 Difracción de rayos X con geometría de haz rasante.	25

1.5	Propiedades mecánicas de polímeros.	26
1.6	Poliéster termoplástico.	27
1.6.1	Estructura del PET.	28
1.6.2	Avances en el estudio de PET orientado.	30

CAPITULO 2 METODO EXPERIMENTAL

2.1	Material.	33
2.2	Análisis térmico.	33
2.2.1	Borrado de historia térmica.	33
2.2.2	Cinética de cristalización.	34
2.2.2.1	Cristalización isotérmica en fundido.	34
2.2.2.2	Cristalización no isotérmica en frío.	34
2.3	Determinación de los tiempos de recocido.	35
2.4	Recocidos a tensión.	36
2.5	Propiedades mecánicas.	36
2.5.1	Pruebas de tensión.	37
2.6	Difracción de rayos X.	38
2.6.1	Texturización.	38
2.6.2	Tamaño de cristalito lamelar.	39
2.6.3	Cristalinidad relativa.	40
2.6.4	Coefficiente de proporcionalidad de intensidades (CPI).	40

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1	Análisis térmico del PET.	42
3.2	Procesos de cristalización.	45
3.2.1	Cristalización isotérmica.	45
3.2.2	Cristalización no isotérmica.	50
3.3	Tiempos de recocido.	54
3.4	Recocido de fibras de PET.	58

3.4.1	Análisis de recocidos a una T_c de 224 °C/6 h.	58
3.4.2	Análisis de recocidos a una T_c de 120 °C/6 h.	67
3.5	Influencia de la temperatura de recocido y la orientación inducida.	74
	CONCLUSIONES	77
	REFERENCIAS	80

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
CAPITULO 1	
Figura 1.1 Representación esquemática de un cristal lamelar con sus regiones.	2
Figura 1.2 Representación esquemática de los tres regimenes de crecimiento.	6
Figura 1.3 Dependencia de la rapidez de cristalización con la temperatura.	6
Figura 1.4 (a) Cristalización durante polimerización: (i) polimerización seguida de cristalización, (ii) cristalización durante la polimerización; (b) cristal macroscópico simple obtenido por polimerización y cristalización simultanea de Poli(sulfuro nítrico) [Stejny <i>et al</i> , 1977].	9
Figura 1.5 Representación esquemática de la cristalización inducida por orientación: (a) orientación y cristalización de cadenas enrolladas aleatorias, y (b) crecimiento lateral de las cadenas Kebab alrededor de las cadenas Shish.	10
Figura 1.6 Cristal simple de polietileno después de la evaporación del tetracloroetileno [P.H. Geil, 1963].	11
Figura 1.7 Representación gráfica de la evolución de calor con el tiempo (exoterma) de una cristalización isotérmica.	13
Figura 1.8 Curvas de cristalización isotérmica (exotermas) típicas del Poli(etilen tereftalato) (PET) como una función del tiempo a las temperaturas de cristalización indicadas.	15
Figura 1.9 Curvas típicas de la cristalinidad relativa del PET como una función del tiempo a las temperaturas de cristalización indicadas.	15
Figura 1.10 Representación tridimensional de una celda unitaria.	20
Figura 1.11 Sistemas cristalinos y redes de Bravais.	21
Figura 1.12 Esquema de una celda unitaria con diferentes familias de líneas.	22
Figura 1.13 Simetrías de un cristal cúbico	24

Figura 1.14 Geometría de la ley de Bragg.	24
Figura 1.15 Geometría de DRX de haz rasante.	25
Figura 1.16 Curva Esfuerzo-Deformación para un material termoplástico.	26
Figura 1.17 Obtención del Poli(etilen tereftalato) (PET).	28
Figura 1.18 Planos cristalográficos y dimensiones de la celda unitaria triclínica del PET.	29
Figura 1.19 Arreglo de las moléculas en el cristal. a) proyección normal al plano 010, b) proyección a lo largo del eje c (carbón-líneas largas; hidrógeno-líneas cortas; oxígeno-círculos abiertos).	30

CAPITULO 2

Figura 2.1 Modo para sostener los manojos y la carga durante el recocido.	36
Figura 2.2 Marco para pruebas a tensión de monofilamentos	37
Figura 2.3 Interpretación del parámetro B en una curva de difracción	40

CAPITULO 3

Figura 3.1 Termogramas del PET como fibra (línea sólida) y como material amorfo (línea punteada).	42
Figura 3.2 Patrón de XRD por haz rasante de PET amorfo obtenido por templado rápido ("quenched"): (•) curva original, (—) curva deconvulada.	44
Figura 3.3 Patrón de XRD de la fibra de PET obtenido por haz rasante: (---) curva original, (—) curva deconvulada.	44
Figura 3.4 Termogramas de fusión y enfriamiento utilizando velocidades de 10 °C/min	45
Figura 3.5 Exotermas de la cristalización isotérmica del PET en función de la temperatura de cristalización	46
Figura 3.6 Endotermas de fusión de la cristalización isotérmica (Figura 5) para las diferentes temperaturas de cristalización isotérmicas probadas.	47
Figura 3.7 Cristalinidad relativa como una función del tiempo para la cristalización isotérmica del PET.	48

Figura 3.8 Curvas de Avrami para la cristalización isotérmica del PET (Ecuación 6, Sección 1.4).	48
Figura 3.9 Termogramas de la cristalización no isotérmica en frío para el PET.	50
Figura 3.10 Cristalinidad relativa como una función de la temperatura para la cristalización no isotérmica del PET.	51
Figura 3.11 Cristalinidad relativa como una función del tiempo para la cristalización no isotérmica del PET.	52
Figura 3.12 Análisis de la ecuación de Ozawa para la cristalización no isotérmica del PET, a diferentes ϕ (ecuación 9a, Sección 1.4.1).	53
Figura 3.13. Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 224 °C a diferentes tiempos de residencia.	55
Figura 3.14 Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 225 °C a diferentes tiempos de residencia.	55
Figura 3.15 Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 226 °C a diferentes tiempos de residencia.	56
Figura 3.16 Termogramas de fusión de la fibra de PET, recocidos por 60 min a diferentes temperaturas de cristalización.	57
Figura 3.17 Termogramas de fusión de la fibra de PET, recocidos por 120 min a diferentes temperaturas de cristalización	57
Figura 3.18 Termogramas de fusión de la fibra de PET recocida por 360 min a diferentes temperaturas de cristalización.	58
Figura 3.19 Curvas Esfuerzo vs. Deformación de fibra poliéster recocida a 224 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.	59
Figura 3.20 Propiedades mecánicas de la fibra de PET recocida a 224 °C/6 h, bajo diferentes restricciones mecánicas: (a) Modulo elástico (b) Esfuerzo último (c) Deformación última.	61
Figura 3.21 Endotermas de fusión de la fibra de PET recocida a 224°C/6 h bajo diferentes cargas.	62
Figura 3.22 Patrones de XRD del PET recocido a 224 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra perpendicular al haz).	63
Figura 3.23 Patrones de XRD del PET recocido a 224 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra paralela al haz).	64
Figura 3. 24 Curvas Esfuerzo vs. Deformación de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.	68
Figura 3.25 Endotermas de fusión de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.	69

Figura 3.26 Propiedades mecánicas de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas: (a) Modulo elástico (b) Esfuerzo último (c) Deformación ultima.	70
Figura 3.27 Patrones de XRD de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra perpendicular al haz).	71
Figura 3.28 Patrones de XRD de la fibra de PET recocido a 120 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra paralela al haz).	72
Figura 3.29 Endotermas de fusión de la fibra de PET recocida sin carga a 224 y 120 °C por 6 h.	74
Figura 3.30 Endotermas de fusión de la fibra poliéster recocida bajo carga de 500g, a 224 y 120 °C por 6 h.	75

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 1

Pág.

Tabla 1. Exponente n de la ecuación de Avrami para diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento

17

CAPITULO 3

Tabla 1. Parámetros cinéticos del análisis de Avrami para la cristalización isotérmica del PET (Figura 3.6).

47

Tabla 2. Parámetros cinéticos del análisis de Ozawa para la cristalización no isotérmica del PET (Figura 3.12).

53

Tabla 3. Propiedades mecánicas de la fibra poliéster recocida a 224 °C/6 h.

60

Tabla 4. Parámetros de cristalinidad para la fibra de PET original colocada perpendicular al haz de rayos X.

65

Tabla 5. Parámetros de cristalinidad relativa por DRX de la fibra de PET recocido a 224 °C/6 h obtenidos en muestras perpendiculares al haz

66

Tabla 6. Evolución de la cristalinidad relativa obtenido por DRX para la fibra de PET recocida a 224 °C/6h

66

Tabla 7. Parámetros de cristalinidad relativa por DRX de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h obtenidos de muestras perpendiculares al haz.

73

Tabla 8. Evolución de la cristalinidad relativa obtenido por DRX para la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h

73

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el estudio sobre el comportamiento mecánico de un polímero orientado que experimentó procesos de cristalización al aplicar diferentes cargas y temperaturas. Inicialmente se utilizó el Poli(etileno tereftalato) (PET) amorfo para conocer las cinéticas de la cristalización isotérmica y no-isotérmica de este polímero. Posteriormente en base a esta información cinética, se analizó el PET en forma de fibras mediante pruebas mecánicas a tensión, que al ser sometidas a diversos tratamientos mostraron una dependencia respecto a la orientación inicial de las fases presentes. La orientación molecular se midió mediante difracción de rayos X (DRX) y su historia térmica fue analizada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ambas técnicas permitieron seguir la evolución de la cristalinidad inducida.

Bajo ciertas condiciones de carga y temperatura la muestra orientada incrementó su cristalinidad, lo cual se reflejó en una mayor rigidez que la observada en el material original. Cuando el material fue analizado a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión (T_m), experimentó una relajación de sus redes moleculares que condujeron a una disminución del esfuerzo último. Un comportamiento opuesto fue observado cuando el análisis fue realizado cerca de la temperatura de transición vítrea (T_g).

ABSTRACT

The present work studied the mechanical behavior of an oriented polymer under a induced crystallization process assisted through different loads and temperatures. Amorphous Poly(ethylene terephthalate) was used to study the isothermic and no-isothermic crystallization kinetics. Based on the kinetic information, the tensile properties of the PET as a fibers under different treatments were studied; their mechanical properties showed a close dependence to the orientation of the phases present. The molecular orientation was measured by the X-ray diffraction (XRD) and the thermal history by differential scanning calorimetry (DSC). These two techniques allowed to follow the evolution of the induced crystallinity.

Under some specific load and temperature conditions, the oriented polymer experimented a further increase of crystallinity, which lead to higher stiffness than the original material. When the polymer was analyzed at temperatures close to the melt temperature (T_m), it showed molecular relaxation leading to decrease on strength. An opposite behavior was observed when the material was analyzed close to its glass transition temperature (T_g).

INTRODUCCION

La cristalización en polímeros orientados es un importante fenómeno observado durante el procesamiento de polímeros. Por ejemplo en la manufactura de fibras (desde el polímero fundido), la orientación inducida por deformación y la cristalización inducida por tensión son fenómenos que ocurren durante el proceso de extrusión y los subsecuentes tratamientos termomecánicos diseñados para impartir las mejores propiedades mecánicas a las fibras.

La mayoría de los estudios en polímeros sobre la cristalización inducida por orientación han sido realizados en hules entrecruzados: donde el grado de orientación inicial y el esfuerzo aplicado durante la cristalización son los factores que alteran significativamente la cinética de cristalización.

Los estudios teóricos de la cristalización orientada han sido limitados por los siguientes factores:

- La incapacidad de las técnicas actuales para determinar la orientación total y la distribución de los segmentos sin cristalizar en un polímero.
- El efecto de la relajación, provoca cambios en la orientación de los segmentos de la fase amorfa, antes de iniciar un ensayo y durante el proceso de cristalización
- La incapacidad para monitorear la distribución de la orientación de la fase amorfa, cuando esta es cambiada por efecto de la cristalización inducida.
- La incapacidad para generar zonas amorfas con un amplio intervalo de distribuciones de orientación, sin inducir la cristalización en el paso de la preparación de la muestra.

Algunos estudios teóricos incluyen la teoría cinética de las distribuciones de la orientación cristalina y la rapidez de cristalización en el estado orientado de los

polímeros [Krigbaum, 1964][Ziabicki, 1978][Abhiram, 1983]. Krigbaum asume que existen probabilidades de que se formen núcleos estables en zonas orientadas en función de segmentos críticos que permitan la formación de núcleos. Ziabicki estudió el sistema de partículas rígidas controladas por factores termodinámicos y por la cinética de la formación del cristal. Abhiram analizó el efecto de la orientación de los segmentos de polímeros no cristalizados en la distribución de los cristales, como resultado a una cristalización parcial con el precursor orientado.

Por otro lado el estudio de la cristalización orientada en fibras de PET ha sido investigado por Alfonso *et al.* (1978). Quien manejó fibras con diferentes orientaciones y determinó la importancia de la temperatura de transición vítrea, ya que permite regular el estudio de la cristalización orientada en las fibras.

El presente trabajo tuvo como objetivo el estudio cinética de la cristalización isotérmica y no-isotérmica en el Poli(Etilen Tereftalato). Además de conocer el efecto de la cristalización inducida (por deformación) en material orientado y el consecuente efecto sobre sus propiedades mecánicas. Dichas propiedades serán comparadas cuando el material orientado sea recocido a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión (T_m) y a la temperatura de transición vítrea (T_g).

El capítulo 1, presenta los antecedentes más importantes sobre la cinética de cristalización de los polímeros semicristalinos, los tipos de cristalización inducida, la nucleación y el crecimiento de cristales, así como las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

El capítulo 2, hace mención de los materiales usados, así como la metodología establecida para caracterizar térmica y mecánicamente fibras de poliéster, además de la metodología para el análisis por difracción de rayos X.

El tercer capítulo contiene la interpretación y la discusión de los resultados obtenidos. Por ultimo, se plantean las conclusiones más importantes encontradas en este trabajo.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Cristalización en polímeros.

Las propiedades termodinámicas de los polímeros semicristalinos dependen de la estructura química, el peso molecular y la distribución de las fases amorfa y cristalina. Las propiedades mecánicas son principalmente una función de la morfología cristalina, la fracción volumen de la porción cristalina y la orientación y la extensión molecular. Es por ello, que el control de la cristalización es necesario, ya que conduce a un amplio intervalo de características como el grado de cristalinidad, el tamaño y la estructura molecular del cristalito lamelar (Figura 1.1), las regiones interfaciales y amorfas, así como la morfología cristalina.

La transformación de un polímero desde el estado fundido al estado semicristalino no es instantánea, la cinética de cristalización es la que estudia este proceso. Bajo condiciones apropiadas de temperatura, presión, esfuerzo o bajo la influencia de disolventes, puede tener lugar un ordenamiento espontáneo de las macromoléculas o parte de ellas. En este ordenamiento, durante la transformación del polímero, el anudamiento de cadenas asume estados de orientación preferenciales o rotacionales y de esta forma las cadenas poliméricas pueden ser organizadas en arreglos ordenados (regulares) tridimensionales. A este arreglo ordenado de organización molecular compleja se le denomina la *región cristalina*. Esta a su vez puede estar unida a varias cadenas unitarias en conformación no ordenada, que constituyen la *región amorfa* [Flory, 1962].

En base a estas consideraciones, se puede desarrollar un modelo que represente el nivel de orden alrededor de un *cristalito lamelar*. La Figura 1.1 muestra el esquema de tal cristalito y sus regiones asociadas [Mandelkern, 1979]: la *región cristalina* con un ordenamiento regular tridimensional de sus cadenas (cristalito lamelar), la *región interfacial* y la *región amorfa*.

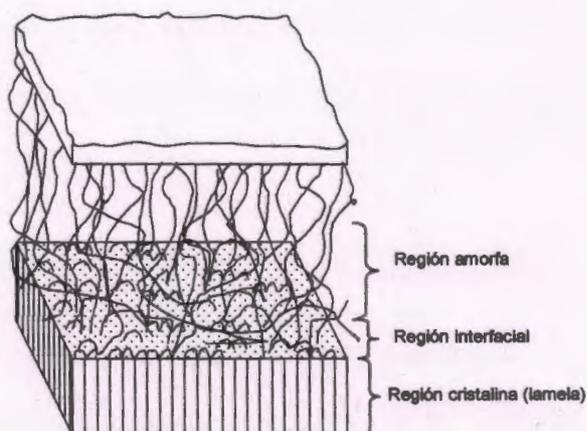


Figura 1.1 Representación esquemática de un cristal lamelar con sus regiones.

La región interfacial es una zona de cadenas en conformación no ordenada (irregular) que conecta los cristalitos con la región amorfa [Mandelkern, 1979]. Algunas cadenas pasan a través de esta zona formando la región interfacial y otras regresan al cristalito de origen, pero no necesariamente como cadenas contiguas (plegado regular) [Flory, 1962]. La región amorfa representa la estructura donde las cadenas unitarias están en conformación no ordenada, siendo estas cadenas las que unen a los cristalitos de varias formas.

El espesor de un cristalito alcanza un máximo cuando la cristalización se efectúa bajo condiciones isotérmicas; en cuyo caso el volumen del cristalito puede ser tan complejo que altera la distribución de tamaños de los cristalitos [Hoffman y Weeks, 1965]. De ahí que el aumento en el espesor lamelar signifique un aumento de la temperatura de fusión observada. El espesor se puede determinar por Rayos X (barrido ángulo-pequeño) [Fisher *et al.*, 1962] o por análisis de espectroscopia de Raman (baja frecuencia longitudinal) [Mizushima *et al.*, 1949]. Con este último

método también se puede determinar la distribución de tamaños de los cristalitos [Snyder *et al.*, 1978].

La cristalización de polímeros presenta varios órdenes de organización (morfología) lamelar. Las esferulitas son características de polímeros cristalizados desde fundido; son estructuras birrefringentes esféricamente simétricas que exhiben una cruz gamada oscura cuando se observan bajo polarizadores cruzados en un microscopio óptico. Las hedritas o axialitas, son cristales poliédricos conformados de varias capas unidas en forma escalonada que crecieron a los dos lados de un plano central de referencia. Otras morfologías cristalinas varían desde varillas y agregados tipo lamina hasta una colección aleatoria de lamelas.

La mayor parte de los polímeros cristalizan por debajo de su temperatura de fusión, normalmente en el intervalo de sobre-enfriamiento. Este comportamiento está relacionado con la elevada energía libre interfacial asociada con el plano basal de los cristalitos y con la dificultad de liberación de cadenas ordenadas largas desde el estado fundido.

La cristalinidad a diferentes temperaturas puede calcularse a partir de la relación volumen específico-temperatura del polímero completamente amorfo y completamente cristalino, asumiendo una contribución aditiva de las regiones cristalina y amorfa. Las técnicas experimentales más comunes emplean dilatómetros, columnas de gradiente de densidad y métodos de flotación. Para estudios cinéticos, la dilatometría es la técnica más usada, especialmente para cristalizaciones a bajas velocidades de enfriamiento. Una alta rapidez de cristalización a una elevada velocidad de enfriamiento, no puede ser seguida con estas técnicas, ya que en algunos casos la cristalización inicia antes de que el equilibrio térmico (formación de precursores del estado cristalino) se registre.

Debido a que la cristalización es una transición de fase de primer orden, existe desprendimiento de energía (calor latente). Esta propiedad puede ser usada para seguir la cristalización por métodos calorimétricos [Mueller y Martín, 1964]. El análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

permiten la investigación de la cristalización con una rapidez de enfriamiento específica desde el fundido y bajo cristalización isotérmica, respectivamente. Ambos métodos son sensibles, rápidos, y requieren de micromuestras para mediciones cuantitativas y cualitativas [Hay *et al.*, 1982] [Blundell *et al.*, 1981].

1.1.1 Procesos de nucleación y crecimiento.

Los dos procesos básicos para la cristalización, son la *iniciación* o *nucleación* y el *crecimiento* [Mandelkern, 1964].

La nucleación es el proceso primario por el cual se genera una fase sin que exista una fase previa. El núcleo se puede formar homogéneamente por medio de fluctuaciones aleatorias en la densidad segmental de la fase fundida original (nucleación aleatoria), o heterogéneamente catalizado por superficies, cavidades o grietas en impurezas insolubles (nucleación instantánea). Un ejemplo de nucleación heterogénea es la autonucleación, causada por núcleos residuales preexistentes que resisten a las condiciones de fusión iniciales (o las condiciones de disolución si se trata de cristalización por solución). Cuando las impurezas o cristales residuales están presentes, la rapidez de la nucleación instantánea dependerá de la historia térmica del polímero y de la temperatura de fusión en la que se debió registrar la destrucción de todos los núcleos [Mandelkern, 1964].

Después del crecimiento de los núcleos primarios ocurre un nuevo proceso, la nucleación secundaria, que se caracteriza por la formación de nuevos núcleos en zonas de crecimiento por inducción de más moléculas de polímero. Cuando el crecimiento de un cristal es frontal, la rapidez de crecimiento experimenta un incremento lineal, mostrando un máximo cuando se analiza en un intervalo amplio de temperaturas. Este comportamiento es el esperado, si la rapidez de crecimiento fue controlada por un proceso de nucleación secundaria y los nuevos cristalitos fueron nucleados (heterogéneamente) en las proximidades de otro cristalito.

La rapidez de nucleación bajo condiciones fijas de volumen y tiempo, se puede ser expresar con la ecuación 1.1 [Turnbull y Fisher, 1949]:

$$N = N_0 \exp \left[-\frac{E_D}{RT} - \frac{\Delta G^*}{RT} \right] \quad (1.1)$$

donde N_0 es una constante, E_D es el coeficiente de energía de transporte en la interfase sólido-líquido y ΔG^* es la energía libre de formación de un núcleo estable. Debido a que ΔG^* es una función de la temperatura, la rapidez de nucleación es también una función de la temperatura (ecuación 1.1).

Por debajo de la temperatura de fusión, la rapidez de nucleación tiene una alta pendiente negativa debido a $\exp(-\Delta G^*/RT)$. Cuando la temperatura decrece (hacia el sobre-enfriamiento), el coeficiente de transporte E_D influye en la rapidez de nucleación la cual se incrementa hasta llegar a un máximo y luego decrece. La rapidez de nucleación es cero a la temperatura de transición vítrea (T_g) y a la temperatura de fusión (T_m), y presenta un máximo en alguna parte entre estas, el cual se desplaza a menores temperaturas cuando las cadenas son más largas

El crecimiento (perpendicular a una cara del cristal) a partir de un núcleo, depende de valores relativos como la rapidez de nucleación i y la rapidez de crecimiento lateral g , los cuales son fuertemente dependientes de la temperatura. Para explicar el proceso de crecimiento se han desarrollado sistemas denominados régimen 1, 2 y 3 (Figura 1.2) [Hoffman, 1973]. En el régimen 1, los núcleos de un cristal se forman sobre la cara de una celda, logrando completar una porción de la superficie del cristal antes de que otra capa sea nucleada: g es más rápida que i . En el régimen 2, se forman nuevos núcleos antes de que una capa anterior termine de cubrir el sustrato; en este caso i es similar a g , con la posibilidad de múltiples nucleaciones. Por último, en el régimen 3, la cristalización tiene lugar a ambos lados de los núcleos y en los espacios entre ellos; en esta situación el crecimiento lateral del núcleo está limitado por otros núcleos.

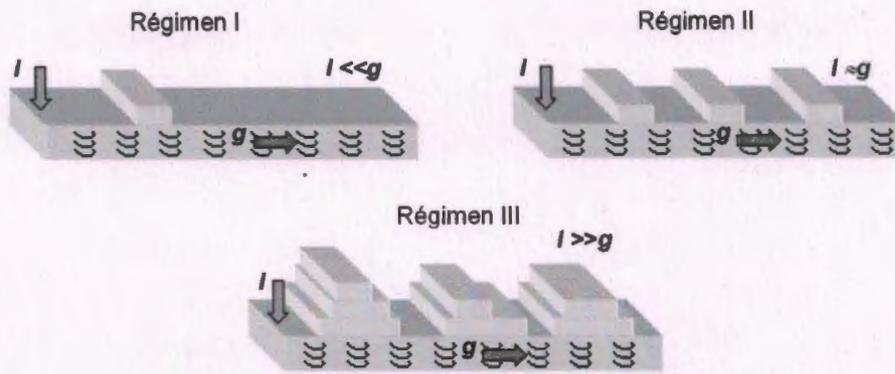


Figura 1.2 Representación esquemática de los tres regímenes de crecimiento.

A partir de la rapidez de formación de núcleos y de la rapidez de crecimiento se obtiene la rapidez de cristalización, la cual puede ser esquemáticamente representada como el producto de ambas, como se muestra en la Figura 1.3. La rapidez de cristalización depende fuertemente de la temperatura a la cual cristaliza. Justo por debajo de la temperatura de fusión la rapidez de cristalización es lenta, pero conforme la temperatura disminuye, la rapidez incrementa pasando por un máximo y a bajas temperaturas de cristalización (T_c) la rapidez decrece otra vez. Este comportamiento es la base del proceso de nucleación controlada.

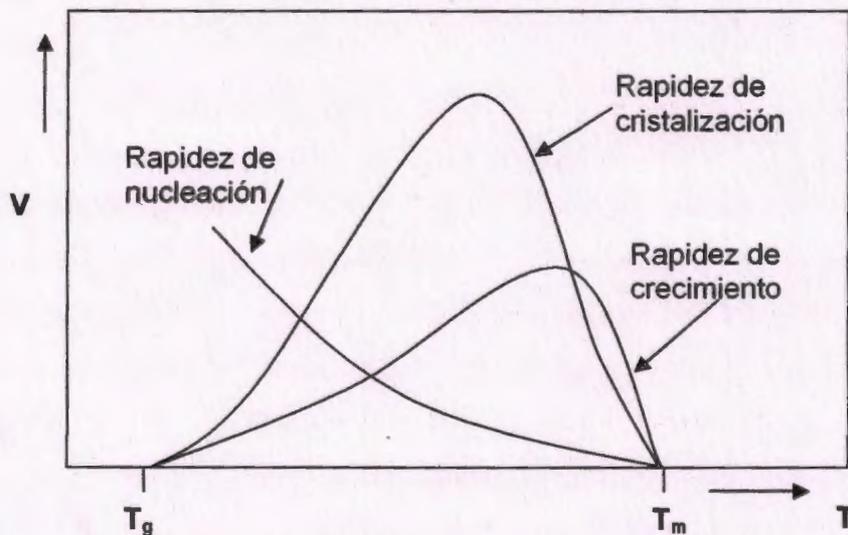


Figura 1.3 Dependencia de la rapidez de cristalización con la temperatura.

1.1.2 Crecimiento esferulítico.

Las esferulitas son una característica morfológica de los polímeros cristalizados en masa. Estas consisten de un gran número de cristalitos lamelares, que se distribuyen radialmente desde un punto en todas direcciones, con límites bien definidos. La simetría radial de las esferulitas puede desarrollar otras geometrías. Como los cristales fibrosos o tipo aguja, los cuales se desarrollan de modo longitudinal por un mecanismo de ramificación o abanico [Mandelkern, 1979]. Si está bien definida la dirección de la ramificación de un cristalito relativo a algún otro, es posible que se desarrolle una orientación cristalográfica dentro de la esferulita.

Sin embargo, la organización de los cristalitos lamelares en una morfología superior no solamente son del tipo esferulítico; sino que pueden encontrarse formas diferencialmente organizadas e incluso no organizadas [Mandelkern, 1979]. La formación de la estructura supermolecular específica depende del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares, de las condiciones de cristalización y de la regularidad estructural de la molécula. La estructura puede desarrollarse desde esferulitas bien definidas hasta varas y agregados tipo hojas, así como colecciones aleatorias de cristalitos lamelares [Mandelkern, 1979].

La cinética del crecimiento de esferulitas es frecuentemente analizada con la ayuda de un microscopio con luz polarizada. Durante el inicio de la cristalización se forman esferulitas normalmente esféricas, y sus radios se determinan antes de que estas tengan contacto unas con otras. El intervalo de temperaturas sobre el cual la rapidez de crecimiento puede ser medido depende del número y tamaño de las esferulitas, así como de la rapidez de crecimiento y de nucleación. La rapidez de crecimiento puede ser tan elevada que la disipación del calor de cristalización evite las condiciones isotérmicas.

La nucleación de polímeros que generan esferulitas ha sido descrita frecuentemente como un proceso heterogéneo, iniciado a una rapidez no constante a partir de partículas de impurezas insolubles. Existe evidencia de sistemas que han presentado la aparición de esferulitas, después de sucesivas

fusiones y cristalizaciones, en lugares donde éstas fueron nucleadas por primera vez. Además, se observó que la influencia de las condiciones de fusión para los subsecuentes procesos de nucleación y crecimiento, está relacionada con el hecho de que no se alcanza un sistema completamente fundido o con la presencia de impurezas insolubles. Cuando la temperatura de fusión no es lo suficientemente alta o el tiempo que se mantiene a la temperatura de fusión es corto, aparecen remanentes de polímero del orden cristalino que no son destruidos y a partir de éstos, tiene lugar la formación de las esferulitas. Por otra parte, si la temperatura de fusión es alta y el tiempo de residencia es largo, el polímero puede degradarse, frecuentemente con la reducción del peso molecular. Este factor favorece la aparición de grandes esferulitas con una rapidez de crecimiento más alta que la correspondiente a materiales puros [Strobl *et al.*, 1982].

1.2 Cristalización inducida.

La cristalización de polímeros se puede clasificar bajo tres grupos: a) cristalización durante la polimerización, b) cristalización inducida por orientación y, c) cristalizaron bajo condiciones fijas.

1.2.1 Cristalización durante la polimerización.

Una característica especial de este tipo de polimerización es la formación de cristales poliméricos macroscópicamente simples como se muestra en la Figura 1.4 [Stejny *et al.*, 1977]. Al inicio de la polimerización (estado sólido), los monómeros forman un arreglo cristalino que posteriormente pueden unirse y conservar las cadenas poliméricas. El cristal en el polímero final, se obtiene mediante las reacciones de polimerización en la interfase del estado gas-sólido o líquido-sólido (según el tipo de polimerización) y no como una consecuencia del cambio en el estado físico del material; como se observa en procesos normales de cristalización [Wegner, 1979].

Los mecanismos del proceso de cristalización pueden ser la cristalización-polimerización sucesiva y la simultánea (Figura 1.4 a). En el primer caso (i), los puntos de polimerización y la cristalización pueden estar separados, y en el segundo caso (ii), los enlaces primarios (polimerización) y secundarios (cristalización) se efectúan al mismo tiempo [Wunderlich, 1976].

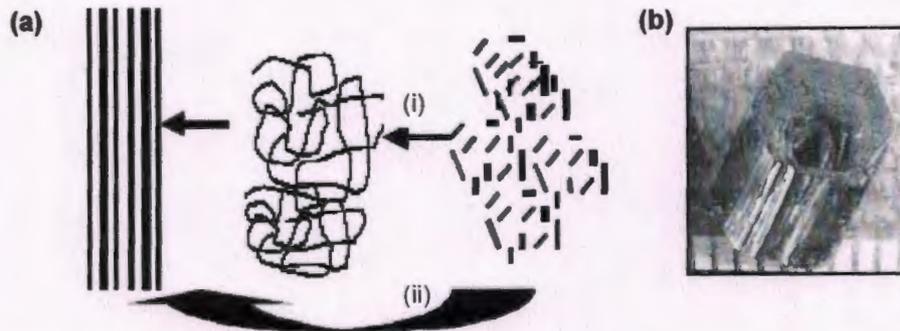


Figura 1.4 (a) Cristalización durante polimerización: (i) polimerización seguida de cristalización, (ii) cristalización durante la polimerización; (b) cristal macroscópico simple obtenido por polimerización y cristalización simultánea de Poli(sulfumítroso) [Stejny *et al*, 1977].

1.2.2 Cristalización inducida por orientación.

Este proceso puede ser descrito como la extensión de cadenas largas enredadas, hasta formar cristales fibrosos [Mandelkern, 1964]. Durante la extensión, ocurre una distorsión de cadenas que están situadas en su más probable conformación, lo cual provoca una disminución de la entropía conformacional. Si esta deformación se mantiene en su más bajo estado de entropía conformacional, entonces la entropía conformacional necesaria para que las cadenas formen un estado cristalino, será menor. Esto decrece la entropía total de fusión, lo que permite que ocurra la cristalización a altas temperaturas bajo condiciones fijas [Mandelkern, 1964].

La cristalización de un polímero orientado disminuye la fuerza de relajación (respecto al estado no orientado), lo cual, puede ser explicado en base a la teoría de elasticidad, donde la fuerza ejercida en las terminales de una cadena fija es inversamente proporcional al número de segmentos de la cadena y a la magnitud

de la distancia de extremo a extremo. Por lo tanto, la reducción en la resultante de aquellas fuerzas, es causada por el menor número de segmentos disponibles en las regiones amorfas y también por la distancia extremo a extremo de las unidades amorfas, la cual es tan pequeña como la distancia en los bordes del cristal. La fusión de cristales elongados induce a la contracción, mientras que la cristalización induce a la elongación. Por lo que los cambios dimensionales macroscópicos y los cambios en la fuerza de relajación se pueden relacionar a la transformación de la fase cristal-líquido [Mandelkern, 1964].

Normalmente, la formación de morfologías fibrosas está acompañada por la formación de una capa epitaxial alrededor de la parte interna de la fibra, [Chenz, 1976] promoviendo la formación de la llamada morfología "shish-kebab" [Penningns, 1967]. Está documentado [Andrews, 1962], que la región externa conocida como "kebab" es esencialmente una región de cadenas empaquetadas que incluyen cadenas que no cristalizan durante el proceso de orientación, las cuales se forman en la superficie de las cadenas extendidas. Mientras que las regiones internas, "shish", son las cadenas extendidas que provienen de la nucleación de cadenas circulares empaquetadas. La Figura 1.5 muestra la representación esquemática de la cristalización inducida por orientación y la formación de la morfología "shish-kebab".

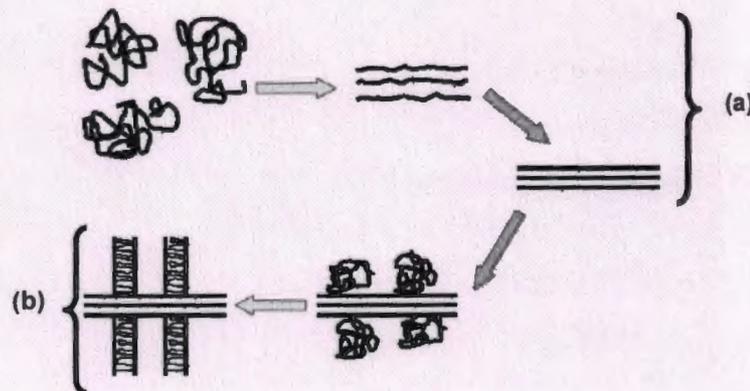


Figura 1.5 Representación esquemática de la cristalización inducida por orientación: (a) orientación y cristalización de cadenas enrolladas aleatorias, (b) crecimiento lateral de las cadenas Kebab alrededor de las cadenas Shish.

1.2.3 Cristalización bajo condiciones fijas.

La cristalización de moléculas flexibles de cadenas largas y de suficiente regularidad estructural, se observa bajo condiciones fijas para un gran número de macromoléculas de origen sintético y natural. Este tipo de cristalización se clasifica en dos tipos [Mandelkern, 1964]:

- 1) Cristalización desde soluciones diluidas. Este tipo de cristalización frecuentemente provee un mejor medio para el análisis estructural de cristales poliméricos, ya que estos se pueden aislar y estudiar individualmente con precisión (Figura 1.6).

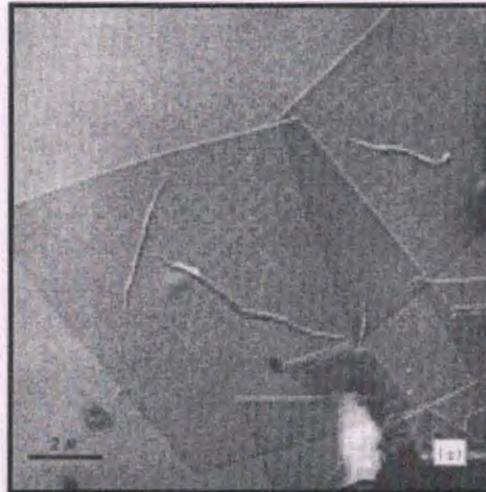


Figura 1.6 Cristal simple de polietileno después de la evaporación del tetracloroetileno [Geil, 1963].

- 2) Cristalización desde fundido. Cuando un polímero es enfriado gradualmente desde su punto de fusión, experimenta una fase de transformación de un líquido altamente viscoso (elastomero) a un sólido. Si la cristalización ocurre, el proceso se efectúa en dos pasos: la formación inicial de núcleos en la fase líquida seguida por el crecimiento de cristales desde el núcleo. En general, la cristalinidad obtenida en el producto final depende de la naturaleza del polímero, además de las condiciones externas tales como la presión, la temperatura y la tensión impuesta al material durante el proceso de

cristalización. Por lo general, la cristalización desde fundido produce agregados de cristales esferulíticos y su estado final es un denso empaquetamiento simétrico de cristales con una conformación interna similar a un listón.

1.3 Cinética de cristalización.

Probablemente el DSC, es el equipo mas ampliamente conocido para estimar grados de cristalinidad a partir de calores de fusión. Consta de dos cámaras de calentamiento, una para la referencia y otra para la muestra. En la primera, se coloca una charola vacía y en la otra, una charola con el espécimen. Las dos cámaras son calentadas o enfriadas hasta que registren la temperatura de inicio seleccionada. Para esto un programa de temperatura es aplicado, el cual incrementa la temperatura a una velocidad fija en grados Celsius por minuto, mientras el sistema monitorea la temperatura en cada cámara. Si la temperatura difiere de la temperatura programada para cada cámara, el sistema suministra calor o enfría hasta que las cámaras igualen su temperatura. La diferencia en la energía suministrada (o eliminada) entre las dos cámaras por unidad de tiempo (dq/dt) es proporcional al calor específico de la muestra.

Cuando la muestra requiere de más calor (por efecto de su capacidad calorífica), el sistema incrementa la temperatura de la cámara, generando una transición endotérmica; contrariamente, si la muestra genera calor la cámara disminuye la temperatura generando una transición exotérmica. Por otro lado, las características de un pico (la simetría, el área, la inclinación, el ancho y altura) permiten determinar la posible distribución de las fases amorfa-cristalina. Por ejemplo, un pico simétrico puede indicar homogeneidad en los cristales, un pico mas angosto una mayor perfección de los mismos, y un pico de mayor amplitud puede ser indicio de la polidispersidad de los cristalitos presentes en una muestra.

A partir de estos picos (endotérmicos o exotérmicos) se puede determinar el grado de cristalinidad de una muestra semicristalina, simplemente relacionando la entalpía de fusión (o de cristalización) de la muestra con el valor absoluto del calor de fusión del material completamente cristalino.

El DSC es utilizado para estudiar la cinética de cristalización isotérmica de los polímeros, ya que la cristalización está acompañada por la evolución del calor latente. Este calor, durante la cristalización, produce picos exotérmicos en los termogramas (Figura 1.7), los cuales representan la evolución gráfica del flujo del calor, dQ/dt . Cuando el DSC es operado isotérmicamente, se puede obtener el calor total de cristalización midiendo el área total bajo el pico exotérmico [Hay *et al.*, 1976].

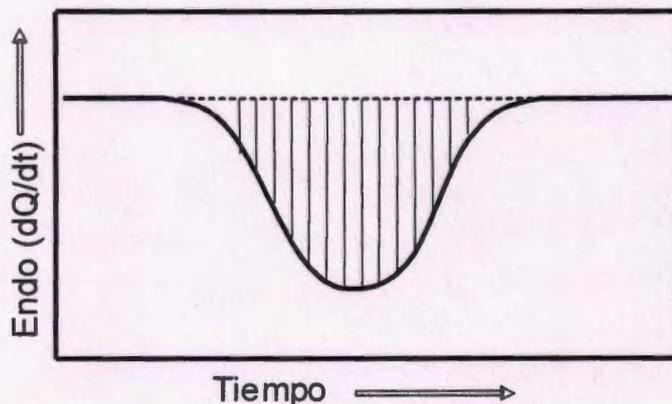


Figura 1.7 Representación gráfica de la evolución de calor con el tiempo (exoterma) de una cristalización isotérmica.

Basados en esta relación, es posible deducir una ecuación que exprese la cristalinidad relativa observada durante un proceso de cristalización (ecuación 1.2) [Avrami, 1941]:

$$X(t) = \frac{x(t)}{x(\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (1.2)$$

donde $X(t)$ es la cristalinidad relativa como una función del tiempo y representa la fracción transformada de material desde el estado amorfo al cristalino. $x(t)$ es el grado de cristalinidad a un tiempo arbitrario t durante el curso del proceso de cristalización; y $x(\infty)$, es el grado de cristalinidad final (área total bajo la exoterma). Por lo tanto, $x(t)/x(\infty)$, es una medida del avance de la cristalización respecto al tiempo t .

La ecuación 1.2 también puede ser utilizada cuando la cristalización se da como una función de la temperatura:

$$X(t) = \frac{x(T)}{x(\infty)} = \frac{\int_0^T \frac{dQ}{dT} dT}{\int_0^{\infty} \frac{dQ}{dT} dT} \quad (1.2a)$$

Normalmente, la ecuación 1.2a es utilizada en el análisis de la cristalización no isotérmica, donde la evolución de calor es con respecto a la temperatura.

1.3.1 Cristalización isotérmica en masa.

La cristalización desde el estado fundido se desarrolla mejor en un intervalo finito de temperaturas por debajo de la T_m y muy distantes a la temperatura de equilibrio (fusión de cristales perfectos) [Keith *et al.*, 1964].

Durante la cristalización isotérmica de un homopolímero puro, la rapidez con la que se desarrolla la cristalinidad sigue un patrón universal: el polímero cambia de una temperatura cercana a la temperatura de fusión hasta una temperatura de cristalización (T_c) determinada, pasando por tres estados: en el primer estado no hay cristalinidad observada. En el segundo estado, la cristalización se desarrolla rápidamente (conforme la T_c se encuentre más alejada de la T_m) y es de carácter casi autocatalítico con una típica transformación de fase. Finalmente, el proceso cambia muy lentamente con el tiempo y se aproxima a un pseudoequilibrio en la cristalización.

La Figura 1.8 presenta las curvas típicas de la cristalización isotérmica de un polímero, donde se exhibe un pico exotérmico que representa la máxima rapidez de cristalización desarrollada en el proceso. Normalmente un pico simétrico indica además de una cristalización isotérmica, la evolución de la cristalinidad por medio de procesos primarios; si los procesos secundarios de cristalización se efectúan al final de la prueba, el pico se verá afectado mostrando un lento incremento de la cristalinidad con el tiempo [Hay *et al.*, 1982] [Wunderlich, 1976].

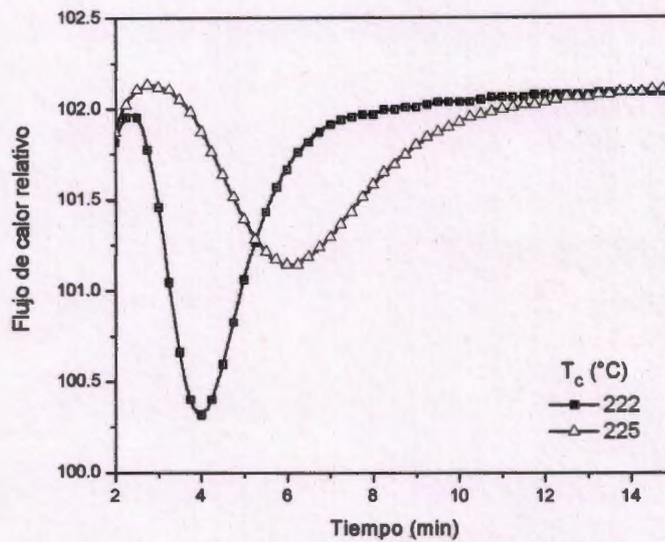


Figura 1.8 Curvas de cristalización isotérmica (exotermas) típicas del Poli(etileno tereftalato) (PET) como una función del tiempo a las temperaturas de cristalización indicadas.

Cuando se grafica la cristalinidad relativa del proceso de cristalización isotérmica contra el tiempo, las curvas individuales pueden mostrar un desplazamiento a lo largo del eje horizontal, dependiendo de que tan lejos se encuentre la T_c usada, respecto a la T_m (Figura 1.9).

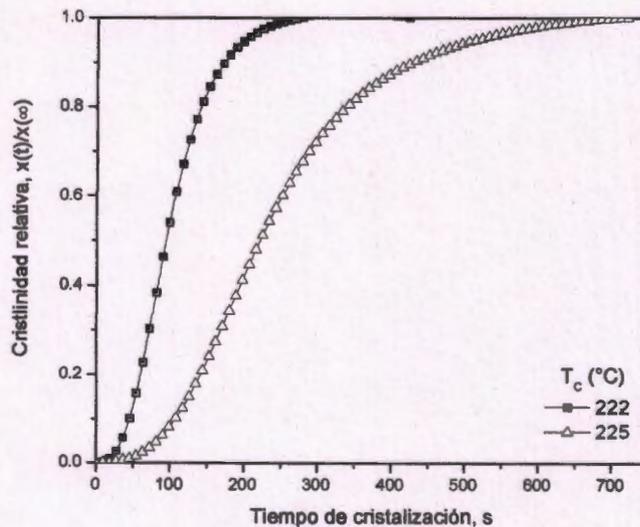


Figura 1.9 Curvas típicas de la cristalinidad relativa del PET como una función del tiempo a las temperaturas de cristalización indicadas.

El desarrollo de la cristalinidad con el tiempo ha sido descrito por diferentes métodos. Uno de ellos es la aproximación de libre crecimiento [Goler *et al.*, 1932], el cual asume que la evolución de un centro de crecimiento individual es independiente de la masa transformada como también del crecimiento de otros centros. Para la parte inicial de la transformación se cumple que:

$$1-\lambda(t) \cong Kt^n \quad (1.3)$$

donde $1-\lambda(t)$ es la cristalinidad al tiempo t , K es el coeficiente de temperatura, y n define la geometría del crecimiento. Valores de $n = 2, 3$ y 4 , se interpretan como una, dos o tres dimensiones de crecimiento tridimensional, respectivamente [Mandelkern, 1964].

Cuando la evolución de la cristalinidad con respecto al tiempo presenta un comportamiento similar al de la Figura 1.9, y el coeficiente de temperatura K de la velocidad de cristalización permanezca invariable, entonces la transformación involucra el acuerdo de los procesos de nucleación y crecimiento [Mandelkern, 1964].

Una mejor descripción de la cinética toma en cuenta la invasión mutua de los centros de crecimiento y asume que una invasión detendrá el crecimiento [Goler *et al.*, 1932]. Avrami estableció una ecuación para la cinética de cristalización isotérmica, expresada en términos de la dependencia de la cristalinidad relativa respecto al tiempo, considerando las velocidades de nucleación y el incremento en el volumen de los cristalitos lamelares como los máximos eventos cinéticos [Avrami, 1939]:

$$X(t) = \exp[-kt^n] \quad (1.4)$$

donde K y n son también conocidas como las constantes de Avrami.

Cuando el tiempo t es grande y la cristalinidad $X(t)$ es diferente de 1, entonces la forma modificada de la ecuación 1.4 y aplicando la ecuación 1.2, es:

$$x(t)/x(\infty) = 1 - \exp[-kt^n] \quad (1.5)$$

o bien

$$\text{Log} \{-\ln [1 - x(t)/x(\infty)]\} = \log k + n \text{Log } t \quad (1.6)$$

El exponente n puede tener valores entre 0.5 y 4 (Tabla 1.1), dependiendo del tipo de nucleación (instantánea o aleatoria) y la dimensionalidad del crecimiento.

Tabla 1.1 Exponente n de la ecuación de Avrami para diferentes mecanismos de nucleación y crecimiento.

n	Crecimiento	Nucleación
4	Esferulítico	Aleatoria
3	Esferulítico	Instantánea
3	Disco	Aleatoria
2	Disco	Instantánea
2	Varilla	Aleatoria
1	Varilla	Instantánea

Los detalles del crecimiento geométrico y el tipo de nucleación no pueden ser deducidos de las isotermas, sino por especificación del valor del exponente n . Sin embargo, el análisis de diversos datos experimentales de cristalización, para diferentes polímeros, presentan buena coincidencia con esta ecuación en la parte inicial del proceso de cristalización [Mandelkern, 1964] [Wunderlich, 1973].

En algunos polímeros se ha encontrado valores enteros de $n=4$ y $n=3$, sin embargo, en otros casos, el exponente es fraccional [Wunderlich, 1973]. Ya que la relación de Avrami es válida solo para la parte inicial de la cristalización, sería un error tratar de arreglar los datos sobre el intervalo completo de cristalización y por lo que probablemente contribuya a obtener valores que no muestren una relación congruente a los exponentes reportados.

La influencia de las condiciones de fusión en el desarrollo de la cristalización, está relacionado con el hecho de que experimentalmente no se logre un sistema homogéneamente fundido. Por otra parte, la cristalización puede estar afectada por la presencia de una modificación o degradación química, o por nucleación heterogénea catalizada por impurezas (insolubles). Es por ello que en algunos polímeros, los valores de n dependen de las condiciones de cristalización.

1.3.2 Cristalización no isotérmica.

Generalmente, los estudios de cristalización son limitados a condiciones idealizadas, en las cuales las condiciones externas son constantes. En tales situaciones, el análisis teórico es facilitado y se evitan los problemas relacionados con las velocidades de enfriamiento y los gradientes térmicos dentro el espécimen. En condiciones reales, las condiciones externas cambian continuamente, lo cual hace el tratamiento de cristalización no isotérmico más complejo. Sin embargo, el estudio de la cristalización durante un cambio continuo es de gran interés, debido a que los procesos industriales proceden generalmente bajo condiciones no isotérmicas, por ejemplo, la extrusión de películas y fibras.

El estudio de la cristalización no isotérmica (en material amorfo) puede llevarse a cabo de dos formas, en fundido y en frío. El primero se realiza enfriando desde temperaturas superiores a la T_m y el segundo, calentando desde temperaturas por debajo de la T_g hasta una temperatura específica; a diferentes velocidades de enfriamiento o calentamiento, respectivamente.

Dado que la ecuación de Avrami está diseñada para determinar parámetros de la cinética de cristalización en condiciones isotérmicas, se han desarrollado varios métodos basados en esta ecuación, para analizar procesos no isotérmicos. La mayoría de estos métodos están orientados a la investigación de la cinética de cristalización, la morfología y la estructura nativa del material.

Durante una cristalización no isotérmica la relación entre tiempo y temperatura de cristalización está dada por:

$$t = [T - T_o] / \phi \quad (1.7)$$

donde T es la temperatura de cristalización al tiempo de cristalización t , T_o es la temperatura inicial a la cual comienza la cristalización, y ϕ es la velocidad de calentamiento [Ozawa, 1971].

Ozawa extendió la ecuación de Avrami a condiciones no isotérmicas [Ozawa 1971]. Asumiendo que los procesos de cristalización no isotérmica pueden estar compuestos infinitesimalmente de pequeños pasos de cristalización isotérmica, de esto se deriva la siguiente ecuación:

$$1 - X(t) = \exp[-K(T)/\phi^m] \quad (1.8)$$

Tomando la ecuación 1.8 en su forma logarítmica y usando la ecuación 1.2a, queda:

$$\text{Log}\{-\ln[1 - x(T)/x(\infty)]\} = \log K(T) + m \log \phi \quad (1.9)$$

Mediante la ecuación 1.7 se puede convertir la fracción cristalina con respecto a la temperatura T a valores de tiempo t , de tal forma que la ecuación 1.9 queda como:

$$\text{Log}\{-\ln[1 - x(t)/x(\infty)]\} = \log K(T) + m \log \phi \quad (1.9a)$$

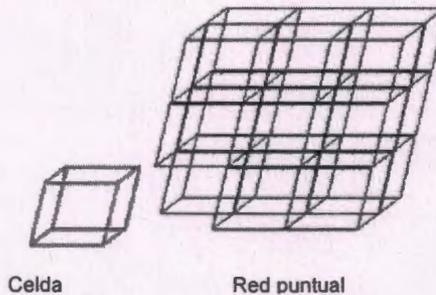
En ambos casos, $K(T)$ es función de la velocidad de calentamiento y m es el exponente de Ozawa que depende del tipo de crecimiento del cristal. Si el método de Ozawa es válido, graficando el $\text{Log}\{-\ln[1 - x(T)/x(\infty)]\}$ contra el $\text{Log}(\phi)$ a una temperatura dada, debe obtenerse una línea recta. De la cual $K(T)$ y m se obtienen a partir de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta, respectivamente.

Los parámetros $K(T)$ y m no tienen el mismo valor físico que en una cristalización no isotérmica, ya que la temperatura cambia constantemente; lo cual afecta la velocidad de formación de núcleos y de crecimiento de esferulitas. Sin embargo, estos parámetros pueden dar una idea de cómo evoluciona la cristalización primaria.

1.4 Cristalografía.

Los cristales grandes se caracterizan por tener caras planas bien definidas y un ángulo fijo entre cualquiera de ellas. Además, es posible segmentar estos cristales en direcciones bien definidas; por ejemplo, un cristal grande de cloruro de sodio puede ser segmentado muchas veces, reduciendo gradualmente su tamaño, y cada vez que es segmentado se obtienen cristales que son físicamente similares. Este fenómeno fue lo que condujo a sugerir que un cristal está construido por un número finito de diminutas celdas unitarias, que están apiladas en una red tridimensional [Van Vlack, 1964]. Una gran proporción de toda la materia sólida está construida de esta forma a la escala atómica, aunque el material puede no

presentar signos externos de cristalinidad. Cada una de las celdas unitarias (Figura 1.10) son idénticas a todas las otras y la simetría y forma del cristal completo depende de la simetría y forma de la celda unitaria.



Celda Red puntual
Figura 1.10 Representación tridimensional de una celda unitaria.

En general, los materiales pueden dividirse en varias clases de acuerdo al tipo de enlace que mantiene al sólido unido (iónico, metálico y molecular). Los compuestos orgánicos típicos como el naftaleno cristalizan en lo que se llama sólidos moleculares o de Van der Waals. Estos se caracterizan por puntos de fusión muy bajos debido a que este parámetro está en función de las fuerzas de enlace entre las moléculas. Los materiales duros como el cuarzo y el diamante son típicos de cristales que se mantienen unidos por una red tridimensional de enlaces covalentes muy fuertes.

Los conceptos de celda unitaria, red y simetría de cristales, se pueden discutir sin referencia a cristales específicos. Pero con la finalidad de llegar a un entendimiento real de la materia, es importante conocer como operan estos conceptos en los materiales reales mediante un estudio cuidadoso de los modelos cristalinos.

1.4.1 Clasificación de cristales.

Sobre bases matemáticas se puede demostrar que sólo existen siete tipos de celdas unitarias posibles, o siete sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico). Por convención, se eligen las celdas unitarias que presenten una geometría simple y contengan

solamente unos pocos puntos de la red; pero debido a que algunos son capaces de replicarse a si mismos en más de una forma, solo existen 14 redes posibles llamadas redes de Bravais (Figura 1.11) [Van Vlack, 1964].

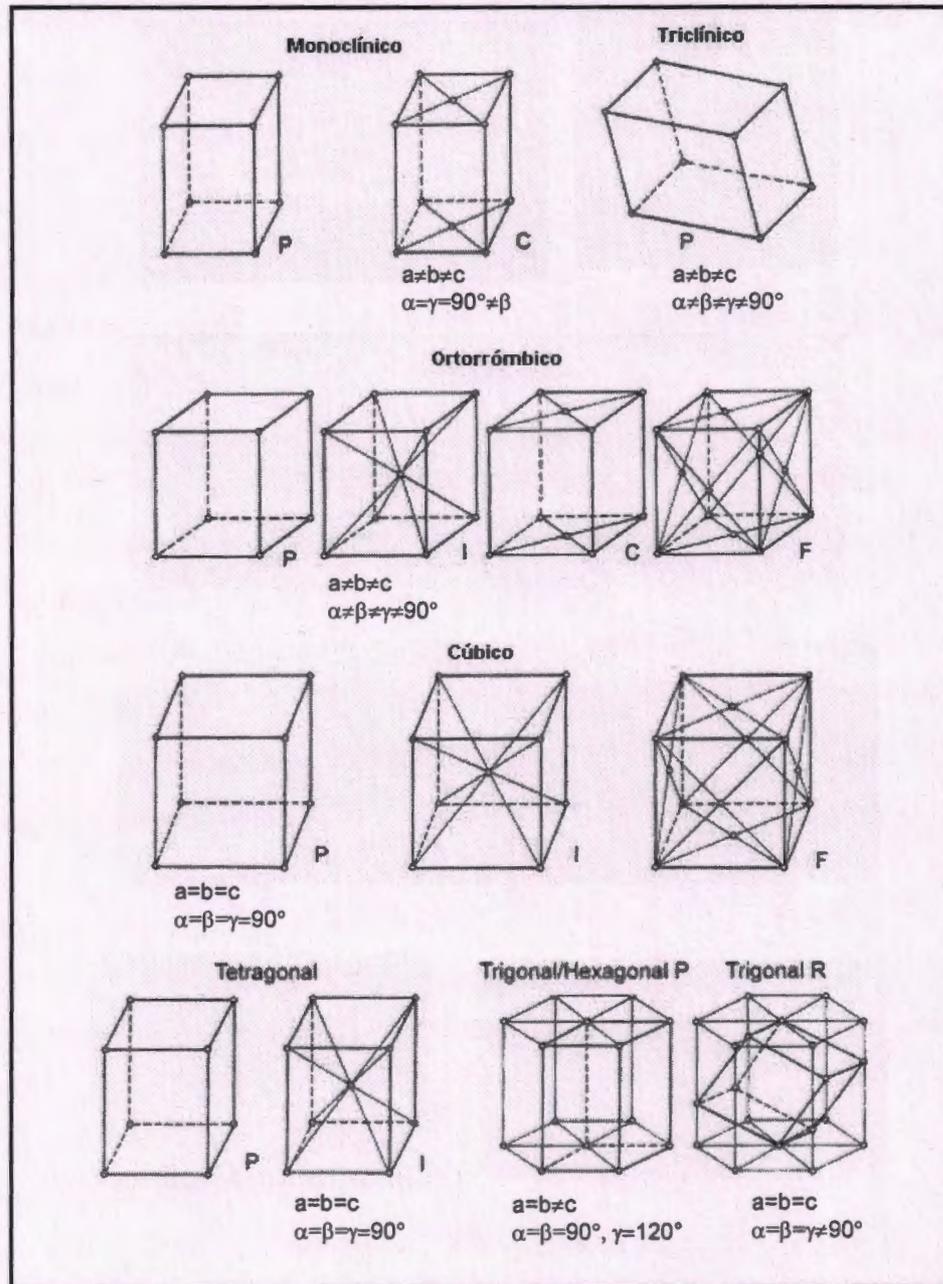


Figura 1.11 Sistemas cristalinos y redes de Bravais.

Dichas celdas unitarias con geometría simple al poder separarse en función del modo de repetición por traslación de la red, se representan por la nomenclatura P, C, I, F y R:

- P = primitiva, sólo hay un punto de red dentro la celdilla (uno por vértice).
- C = centrada en las caras perpendiculares al eje c de la celdilla.
- I = centrada en el cuerpo de la celdilla.
- F = centrada en todas las caras de la celdilla.
- R = primitiva, con ejes iguales y ángulos iguales, ó hexagonal doblemente centrada en el cuerpo.

Además, existen 32 clases de celdas cristalinas que representan la compatibilidad con la periodicidad (repetitividad por traslación) que los describe internamente. Pero si se incluyen todas las simetrías posibles en la escala atómica, existen entonces 230 arreglos posibles (los 230 grupos espaciales) [Van Vlack, 1964].

Al unir con líneas rectas las esquinas de las celdas unitarias, o cualquier otro punto dentro de las celdas, se generan familias de líneas (Figura 1.12). Todas las líneas dentro de una familia son paralelas entre sí y pasan a través del mismo número de puntos en la red.

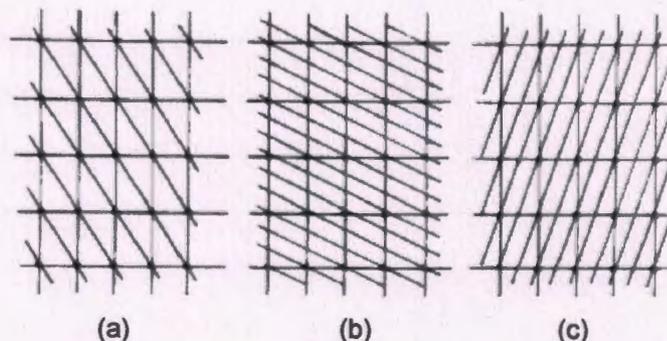


Figura 1.12 Esquema de una celda unitaria con diferentes familias de líneas.

Por ejemplo, en la Figura 1.12a, se observa que existe un solo plano que cruza cada celda; el origen puede ser tomado como el punto de la red en la esquina inferior izquierda. A lo largo de la dirección vertical, una arista de celda y una línea

se encuentran simultáneamente, lo mismo ocurre a lo largo del eje horizontal. Considerando el conjunto de planos en la Figura 1.12b, y partiendo del origen, se encontrarán tres líneas antes de que alcance el primer punto de la red a lo largo de la arista vertical. Mientras que a lo largo de la dirección horizontal, se encontrará con sólo una línea en el primer punto de la red. En la Figura 1.12c, a lo largo de la dirección vertical desde el origen, hacia el primer punto de la red, se encuentra sólo una línea y a lo largo de la dirección horizontal, se encontrarán dos líneas. Basados en este comportamiento, se puede describir la distribución del número de partes iguales que ésta familia de líneas cortará una arista de la celda unitaria. En síntesis en la Figura 1.12a, la familia de líneas corta el eje vertical en uno y el horizontal en uno. En la Figura 1.12b, el eje vertical es cortado en tres y el eje horizontal en uno. En la Figura 1.12c el eje vertical es cortado una vez, mientras que el eje horizontal es cortado dos veces. Así que los planos en (a) podrían designarse (1,1), los de (b) (3,1), aquellos en (c) (1,2). El signo de la pendiente de los planos es obviamente diferente en (b) y (c), por que lo que se define la dirección vertical, comenzando en la esquina inferior izquierda, hacia arriba como positivo y en la dirección horizontal, hacia la derecha como negativo. Por lo tanto, (a) se designa como (1,1), (b) como (3,1) y (c) como (1, -2). Estos números asignados a las líneas se llaman Índices de Miller, y son característicos de estas líneas. Mientras mayores son los Índices de Miller, más cerca se encontrarán las líneas; en otras palabras, será menor la distancia perpendicular entre líneas paralelas adyacentes. La distancia entre cualquier par de líneas será la misma sin importar en que parte del cristal se encuentre, ya que las celdas unitarias son del mismo tamaño. Este esquema en dos dimensiones es fácilmente extendido a tres dimensiones (Figura 1.13). Los símbolos usados son las letras alfabéticas (hkl) (un índice negativo, $-a$, se escribe usualmente como \bar{a} por comodidad).

La Figura 1.13 muestra diferentes simetrías de los planos de un cristal, cuyos planos son indicados mediante los índices de Miller. Los planos (010), (110) y

(100) representan las caras de un cristal cúbico, las cuales son equivalentes entre sí.

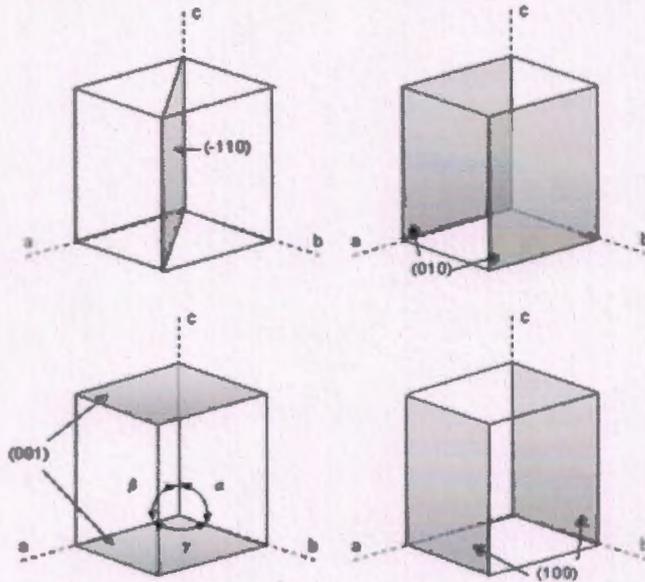


Figura 1.13 Simetrías de un cristal cúbico.

1.4.2 Difracción de rayos X.

Esta es una técnica para determinar e identificar las fases cristalinas de un material. Se basa en la Ley de Bragg, la cual es una condición necesaria para producir interferencia constructiva de fotones de rayos X de una longitud de onda del orden de ángstroms (Figura 1.14):

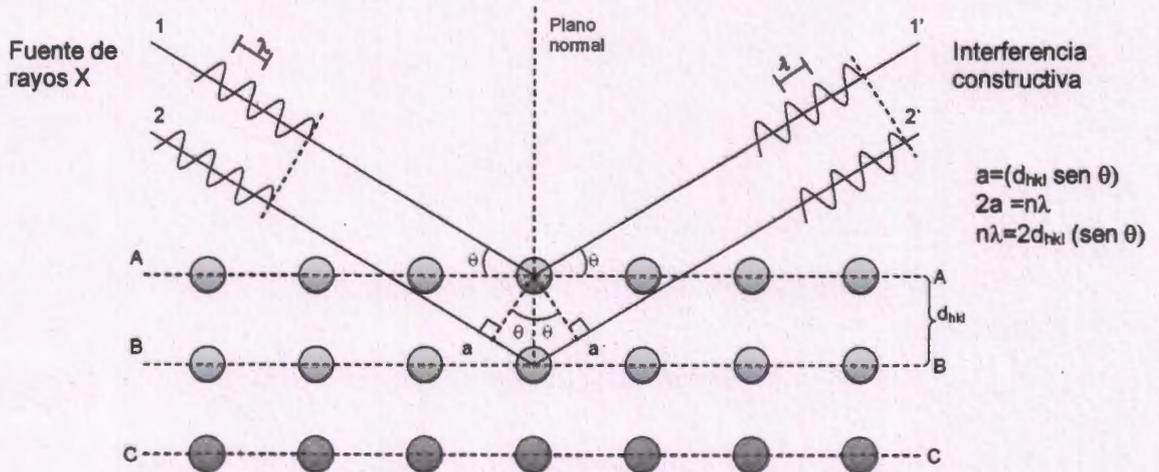


Figura 1.14 Geometría de la Ley de Bragg.

La Figura 1.14 presenta una sección de cristal donde sus átomos se encuentran ordenados sobre planos paralelos A, B y C los cuales son perpendiculares al plano normal y espaciados a una distancia d_{hkl} .

Al incidir un haz de rayos X sobre un material cristalino, una parte de los fotones que entran en el material se reflejan produciendo interferencia constructiva, donde dos o más fotones de igual longitud de onda deben estar en fase. Los fotones que cumplen con la ley de Bragg, es decir, aquellos cuyas trayectorias difieren en un múltiplo entero n de la longitud de onda λ se refuerzan y produce un máximo de intensidad (difracción) que puede ser detectado por un tubo fotomultiplicador y medido por un sistema electrónico:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (1.10)$$

Conociendo la longitud de onda de los rayos X y los ángulos (θ) para los cuales se produce la difracción en un material particular, se pueden conocer las distancias interplanares (d_{hkl}) de la estructura cristalina del material.

1.4.2.1 Difracción de rayos X con geometría de Haz Rasante.

Con el fin de estudiar las estructuras y las fases próximas a la superficie de un material, se utiliza la técnica de difracción de rayos X (DRX) con geometría de Haz Rasante (Figura 1.15).

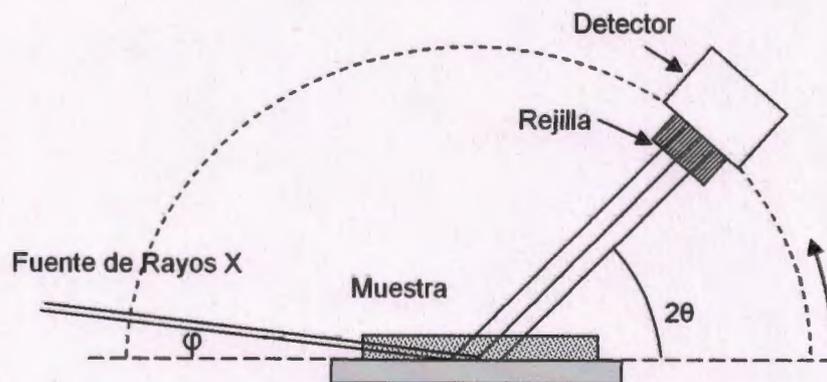


Figura 1.15 Geometría de DRX de Haz Rasante.

El haz incidente de rayos X se mantiene a un ángulo de inclinación constante ϕ arbitrariamente pequeño, de tal forma que la mayor parte de la longitud del camino óptico se recorre a profundidades cercanas a la superficie (del orden de micras). El ángulo de difracción 2θ es medido por el detector (Figura 1.15) el cual hace un barrido de hasta 90° . Adicionalmente, el detector debe tener un colimador especial para reducir la divergencia de las ondas en el haz difractado.

1.5 Propiedades mecánicas de polímeros

La mayoría de los polímeros no son ni sólidos ni líquidos clásicos. Son materiales viscoelásticos, que dependen de dos parámetros: la temperatura de transición vítrea (T_g) y el grado de cristalinidad. Cuando la T_g del polímetro se encuentra a temperaturas superiores a la ambiente, este puede presentar una elevada rigidez y una alta resistencia al impacto; las cuales son las características mecánicas más deseables de los materiales estructurales.

Un arreglo que tenga alta rigidez y alta resistencia es posible. El grado de cristalinidad permite incrementar la rigidez de un polímero, mientras que la conformación de la fase amorfa, influye directamente en la fluencia y por lo tanto, en el esfuerzo último del material.

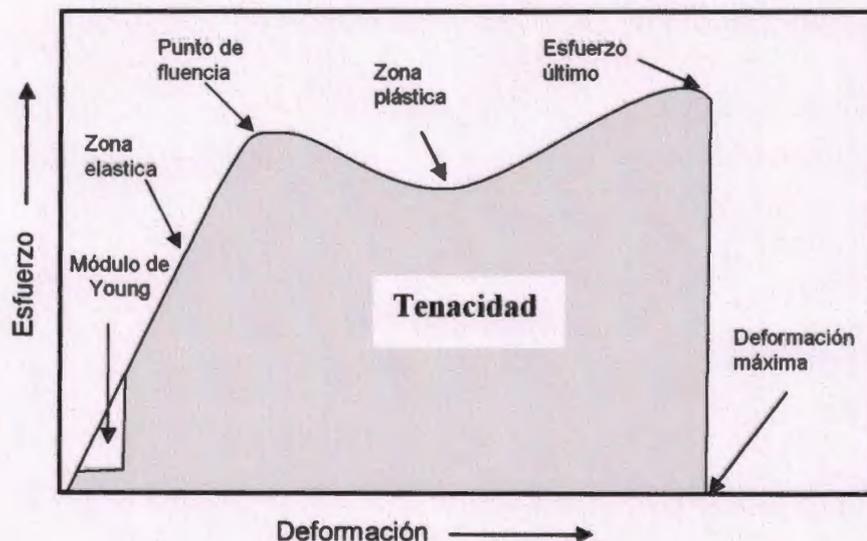


Figura 1.16 Curva Esfuerzo.-Deformación para un material termoplástico.

La propiedad característica de un material viscoelástico cuando es probado a tensión, se le denomina *modulo elástico* (modulo de Young), **E** (Figura 1.16). La resistencia es función del esfuerzo interno en un espécimen, producido por la aplicación de cargas exteriores en un área determinada. Dichas cargas desarrollan un esfuerzo unitario σ en el espécimen, que produce un alargamiento. Este cambio de longitud se conoce como *elongación*, δ . La deformación unitaria ϵ , se define como el cambio en la elongación por unidad de longitud, es decir:

$$\epsilon = \delta/L \quad (1.11)$$

La *zona plástica* de un material corresponde a la zona de deformación no permanente, es decir, regresa a su forma original después de eliminar la carga. La *fluencia* es el punto donde el polímero experimenta una deformación permanente (flujo) cuando está sujeto a un esfuerzo constante. Esta es la principal característica de un líquido aun con una viscosidad elevada. Cuando los esfuerzos exceden el punto de fluencia, tiene lugar un flujo plástico y el material nunca vuelve a recuperar su forma original. A este intervalo de esfuerzos se le llama *zona plástica*.

Es importante aclarar que la resistencia a la tensión (módulo o rigidez) no es igual a la resistencia a la ruptura. Un material puede ser extremadamente rígido, pero puede romperse a una baja tensión (aunque esta combinación de características es absolutamente rara para los polímeros). De ahí, los términos, *esfuerzo último*, que define al máximo esfuerzo que un material puede soportar sin romperse; y la *deformación última*, que define la máxima deformación al momento de la fractura.

La *tenacidad* es la energía necesaria para la fractura del espécimen y se representa como el área total bajo la curva de esfuerzo-deformación.

1.6 Poliéster termoplástico.

En 1929 Carothers sentó las bases para la fabricación de los poliésteres con sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales, consiguiendo la síntesis de polímeros lineales. Posteriormente los químicos ingleses Whintfield y

Dickson, desarrollaron poliésteres saturados con un punto de fusión más alto a partir de ácidos aromáticos.

Para la fabricación de un poliéster termoplástico se requieren tres materiales: ácido tereftálico, etilenglicol y butadiol-1,4. Del ácido tereftálico con etilenglicol se obtiene el Poli(Etilen Tereftalato) (PET) y con el butadiol-1,4 se produce el Poli(Butilen Tereftalato) (PBT).

La fibra de poliéster ampliamente usada es la obtenida a partir del polímero lineal Poli(Etilen Tereftalato) (Figura 1.17).

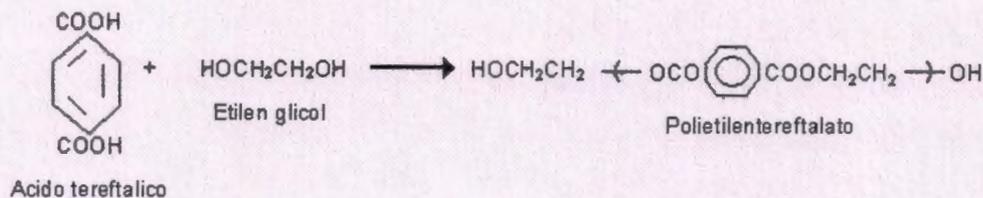


Figura 1.17 Obtención del Poli(Etilen Tereftalato) (PET).

1.6.1 Estructura del PET.

En su estado cristalino, la celda unitaria del PET fue determinada por difracción de rayos X [Daubeny, 1954]. Las dimensiones de esta celda unitaria en las fibras de PET se muestran en la Figura 1.18. Las cadenas que conforman la estructura del cristal se muestran en la Figura 1.19, donde los grupos aromáticos, carbonilos y etilenos, se encuentran en una configuración casi planar. Las distancias entre los átomos de las moléculas son establecidas por fuerzas Van der Waals [Daubeny, 1954].

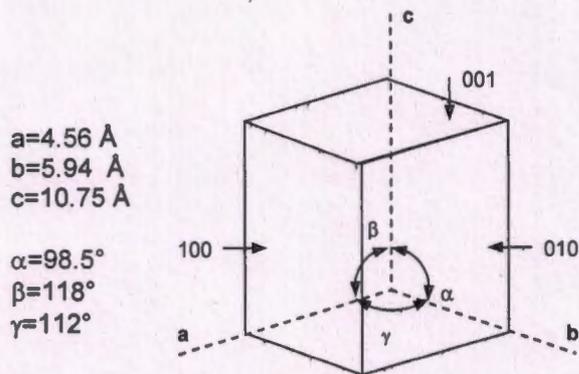


Figura 1.18 Planos cristalográficos y dimensiones de la celda unitaria triclinica del PET.

Esta conclusión es importante para las propiedades físicas del PET, donde su alta temperatura de fusión T_m (264 °C) es debida a la rigidez de la parte aromática de la cadena y a las fuerzas cohesivas de los grupos Ester. En tanto que las dobles ligaduras de los grupos etileno producen momentos dipolo, promoviendo la conjugación con los anillos benceno e incrementando la atracción entre los mismos anillos. La cohesión de las cadenas puede ser atribuida a las fuerzas interactivas entre los anillos benceno y los grupos carboxilos. Siendo estas fuerzas interactivas las causantes de que el PET cristalice y presente una molécula inflexible, teniendo altos módulos y elevados esfuerzos a la fractura, y resistencia a los solventes.

El PET completamente cristalino presenta un valor absoluto del calor de fusión de 120 Jg^{-1} (5.8 Kcal/mol) [Roberts, 1969].

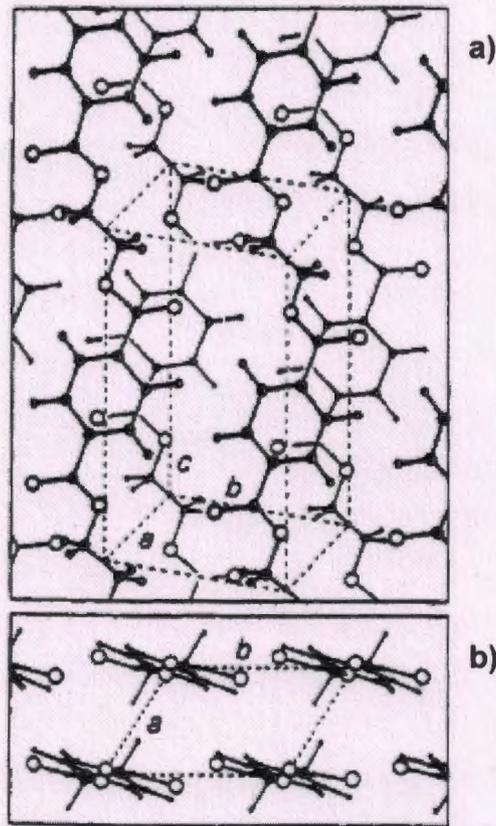


Figura 1.19. Arreglo de las moléculas de un cristal triclinico del PET. a) Proyección normal al plano 010, b) Proyección a lo largo del eje c (carbón-líneas largas; hidrógeno-líneas cortas; oxígeno-círculos abiertos).

1.6.2 Avances en el estudio de PET orientado.

El PET termoplástico es utilizado para varias aplicaciones en forma de películas o fibras de diferentes espesores o diámetros, cristalinidad y orientación. Siendo los principales modos de procesamiento el moldeo por soplado y en vacío, jalado y deformación biaxial; durante los cuales adquiere dos conformaciones: amorfo orientado y la estructura semicristalina. Además, el PET tiene la habilidad para experimentar cristalización durante estos procesos, un fenómeno conocido como la cristalización inducida por deformación (CID), la cual provee un incremento de la tenacidad y una mejor estabilidad dimensional.

Varios son los trabajos que han estudiado el efecto de la orientación molecular sobre el comportamiento mecánico del PET bajo extensión uniaxial. En ellos se utiliza principalmente fibras o películas orientadas con bajos grados de cristalinidad. Por ejemplo, con luz polarizada se ha determinado que la orientación molecular del PET, varía fuertemente con la temperatura y la velocidad de deformación, pero cuando pasa por un proceso de CID dependerá solamente de la temperatura [Chang *et al.*, 1993]. Por otro lado, la CID permite el cambio de una esferulita tridimensional a una estructura fibrilar unidimensional, con el incremento de la orientación [Bragato *et al.*, 1983]. La cristalinidad inducida es dependiente claramente de la temperatura no tanto de la velocidad de deformación, cuando el PET es estirado alrededor de su T_g [LeBourvellec *et al.*, 1986]. En cambio, cuando el PET que proviene de un proceso de jalado es recocado a 225 °C con sus extremos libres, se obtienen estructuras largas unidas; las cuales pueden ser evitadas fijando los extremos, suprimiendo de esta forma la recristalización y la unión de las estructuras [Matyi *et al.*, 1979].

Pocos son los investigadores que han reportado trabajos sobre la CID en el PET orientado. Al tratar fibras con diferente grado de orientación en un baño térmico de aceite de silicón, que mantienen la longitud de la fibra constante y la rapidez de cristalización incrementa con la orientación inicial [Smith *et al.*, 1974].

Si el material es recocado isotérmicamente a carga constante, existen dos procesos en competencia: la relajación de las cadenas y la cristalización. A bajas cargas, por efecto del encogimiento de las cadenas, ocurre un enredamiento de aquellas relajadas seguido por una lenta cristalización; y a altas cargas, la rapidez de cristalización es mayor que la rapidez de enredamiento y la magnitud de encogimiento es menor [Peszkin *et al.*, 1986].

El desarrollo de la fusión del PET ha sido estudiado varias veces y un número de endotermas de fusión en el intervalo de una a tres, aparecen dependiendo de la historia térmica de la muestra. Bell *et al.* (1969) propusieron que de las dos endotermas obtenidas en su trabajo, la endoterma I (mayor T_m) aparece por efecto del barrido dinámico después de una cristalización isotérmica, conteniendo

cristales de cadena empaquetada; mientras que la endoterma II (menor T_m), fue asociada con cristales que contienen cadenas parcialmente extendidas. Otros investigadores, asumieron que la endoterma I fue producto de cristales amontonados y la endoterma II por cristales de cadena empaquetada, pero que no fueron afectados por el barrido dinámico [Roberts, 1969]. Posteriormente varios trabajos tomaron en cuenta las consecuencias del programa de calentamiento, donde la endoterma de baja T_m fue asociada a cristales crecidos isotérmicamente, mientras que la otra fue el resultado de la fusión y la recristalización promovida durante el calentamiento lineal en el DSC [Lodsworth *et al.*, 1971] [Jaffe *et al.*, 1967] [Sweet *et al.*, 1972] [Alfonso *et al.*, 1979]. Uno de los estudios más completos sobre este tema fue realizado por Groeninckx (1980), que cristalizó isotérmicamente PET desde el estado amorfo y concluyó que la endoterma II (menor T_m) estuvo asociada con el material cristalino formado a la temperatura de cristalización y que la de mayor T_m fue creada por la fusión de material cristalino original reorganizado durante el barrido en DSC. Esta reorganización se refiere a la perfección o al aumento en el espesor del cristalito.

Cuando el PET exhibió tres endotermas (I, II y III), categorizadas en el orden descendente de su T_m , se interpretó a la endoterma III como aquella asociada con los cristales formados en la cristalización secundaria, la segunda (II) relacionada a los cristales crecidos isotérmicamente y la endoterma I, como la proveniente de material recristalizado (formado a la temperatura de cristalización pero recristalizado durante el barrido en el DSC) [Zhou *et al.*, 1988]. Un trabajo similar indica que la primera (menor T_m) fue producto de cristales lamelar subsidiarios (imperfectos) formados en la cristalización secundaria, la segunda asociada con la fusión del cristal lamelar dominante (perfecto); y la tercera (mayor T_m) como en el caso de Zhou [Raheil, 1994].

CAPITULO 2

METODO EXPERIMENTAL

2.1 Material.

El material estudiado fueron fibras de Poli(Etilen Tereftalato) (PET), multifilamento de la empresa Hilos y Cordeles, con una densidad lineal de 1100 denier (1.111×10^{-3} g/cm).

2.2 Análisis térmico.

El estudio térmico de la fibra poliéster (PET), fue realizado en un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin-Elmer DSC-7 controlado vía PC con el software Thermal Analysis y auxiliado con un sistema interno de enfriamiento (intracooler). Este sistema, permite que la temperatura circundante a los hornos pueda alcanzar -10 °C, obteniendo una rapidez de enfriamiento (V_E) de hasta 200 °C/min. Las muestras fueron encapsuladas en charolas de aluminio y analizadas en ambiente de nitrógeno seco para evitar la degradación oxidativa.

2.2.1 Borrado de historia térmica.

El análisis efectivo de la cristalización en un polímero, requiere de la remoción de la historia térmica adquirida por este durante su proceso de fabricación. Para esto, fue necesario calentar la muestra por encima de su T_m y enfriar hasta una temperatura por debajo de su T_g . La temperatura y el tiempo que el polímero permanece en el estado fundido, debe permitir la destrucción completa de todos los núcleos cristalinos. Además, el enfriamiento desde el estado fundido hasta su estado amorfo debe generar un material sin historia térmica. De este modo, se

facilita el análisis del proceso de cristalización, ya que los cristales crecerán a partir de los núcleos formados a la temperatura de cristalización que se escoja para efectuar el análisis.

La historia térmica de la fibra de PET fue borrada mediante un barrido dinámico de 30 a 300 °C a una velocidad de calentamiento (V_C) de 10 °C/min, manteniendo durante 10 min la temperatura final y posteriormente se enfrió (V_E) a 350 °C/min hasta la temperatura inicial.

2.2.2 Cinética de cristalización.

El análisis de la cinética de cristalización fue realizado por las técnicas conocidas como cristalización isotérmica en fundido y la no isotérmica en frío. La primera técnica consiste en enfriar el material fundido hasta una temperatura cristalización entre la T_g y la T_m . La segunda, consiste en calentar el material amorfo desde temperatura ambiente (debajo de la T_g) hasta una temperatura por debajo de la T_m .

2.2.2.1 Cristalización isotérmica en fundido.

El análisis en fundido fue realizado en el DSC-7, calentando la muestra a 10 °C/min de 10 a 300 °C, manteniendo la temperatura de fusión por un tiempo de 10 min (t_f). Finalmente la muestra fue enfriada a una V_E de 450 °C/min hasta una T_C escogida (220 a 226 °C), la cual se mantuvo isotérmicamente durante 15 min (t_{iso}). Al término del tiempo isotérmico, la muestra fue enfriada hasta 10 °C a 450 °C/min. Inmediatamente, se practicó a la muestra un barrido dinámico de 10 a 300°C a una V_C de 10 °C/min. Las pruebas isotérmicas fueron realizadas por triplicado.

2.2.2.2 Cristalización no isotérmica en frío.

El análisis en frío fue desarrollado a partir de material amorfo el cual fue previamente obtenido mediante un enfriado rápido ("*quench*"). La fibra original fue cortada en secciones de 2 a 3 cm de largo, colocadas en papel aluminio y calentadas a 300 °C (15 min) en una prensa hidráulica; aplicando una ligera

presión para obtener una lámina. Esta fue enfriada pasando agua por la prensa. Posteriormente la lámina de PET obtenida fue seccionada en fragmentos de 2 cm² aproximadamente, y cada fragmento fue colocado en papel aluminio y calentado nuevamente en un horno a 300 °C (15 min). Después de este tiempo las láminas fundidas fueron enfriadas bruscamente en nitrógeno líquido (por 1 min) y de esta forma obtener el material amorfo.

Las muestras de PET amorfo fueron analizadas mediante la técnica de cristalización no isotérmica, para ello fueron calentadas de 30 a 180 °C a diferentes velocidades de calentamiento entre 2.5 y 60 °C/min, utilizando una muestra diferente para cada velocidad. Las velocidades de calentamiento fueron escogidas de la bibliografía y las pruebas no isotérmicas fueron realizadas por triplicado.

2.3 Determinación de los tiempos de recocido (t_r).

El estudio de los tiempos de recocido fue realizado mediante la metodología siguiente: para cada T_C probada se utilizó una sola muestra de fibra de poliéster la cual fue calentada a una velocidad de 10 °C/min de 30 a 300 °C; la temperatura de 300 °C se mantuvo durante 10 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta la temperatura ambiente a la velocidad de 350 °C/min. De esta forma se estandarizó el nivel de contenido amorfo en la muestra antes de cada prueba.

Finalmente, la muestra amorfa (o semicristalina) fue calentada a una velocidad de 350 °C/min, desde 30 °C hasta una T_C ; en la cual la muestra permaneció a diferentes intervalos entre 15 y 360 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada hasta 30 °C a una velocidad de 350 °C/min. Después de cada recocido, se realizó un barrido de 30 a 300 °C a una V_C de 10 °C/min.

De utilizaron las T_C de 224, 225 y 226 °C por su proximidad con la T_m , que además de permitir procesos de cristalización, provocaron cambios en las estructuras cristalinas por efecto del tiempo de recocido (t_r); ya sea en la morfología (empaquetamiento) o en el aumento de la cristalinidad.

2.4 Recocidos a tensión.

El recocido de fibras bajo una restricción mecánica (carga uniaxial constante) fue realizado en un horno que controla la temperatura con una variación de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$; se utilizó una sección de la fibra (mecha) de 70 cm dispuesta a la mitad como se indica en la Figura 2.1.

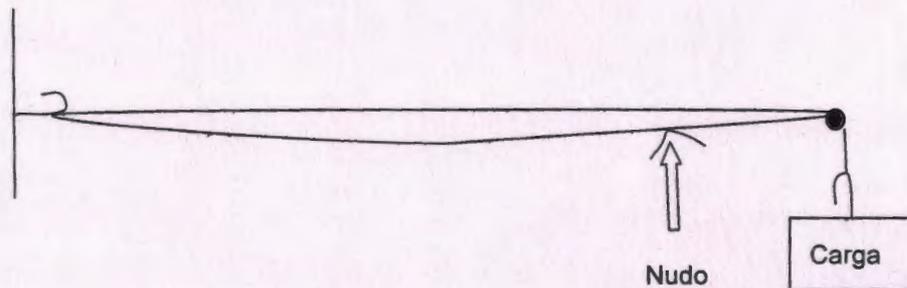


Figura 2.1 Modo para sostener los manojos y la carga durante el recocido.

La prueba consistió en calentar las fibras con su historia térmica original por 6 h, a las temperaturas de cristalización de 120 y 224 $^{\circ}\text{C}$, aplicando una carga constante. Para la temperatura de 224 $^{\circ}\text{C}$ se aplicaron cargas de 100, 300 y 500 g; para 120 $^{\circ}\text{C}$, se aplicaron cargas de 500 y 1000 g. También, fueron realizados recocidos de fibras con su historia térmica original por 6 h pero sin alguna restricción y a las mismas temperaturas, utilizando el mismo horno y mechas con una longitud de 10 cm. Dichas mechas fueron colocadas en una charola de papel aluminio e introducidas al horno con un soporte metálico.

Las fibras recocidas bajo las diferentes restricciones mecánicas fueron analizadas mediante un barrido dinámico: colocando secciones de fibra de 2-3 cm en charolas de aluminio y calentadas a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 30 a 300 $^{\circ}\text{C}$, en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa.

2.5 Propiedades mecánicas.

Los monofilamentos fueron seleccionados al azar y colocados individualmente sobre marcos de papel como se ilustra en la Figura 2.2. La fibra se colocó centrada en el marco y se fijó con cintas adhesivas. El marco mantuvo la

alineación axial de la fibra, una longitud de prueba constante, y permitió un fácil manejo y un fácil montaje del espécimen en la máquina de ensayo. La longitud de prueba fue de 10 mm y se usaron 20 marcos por muestra.

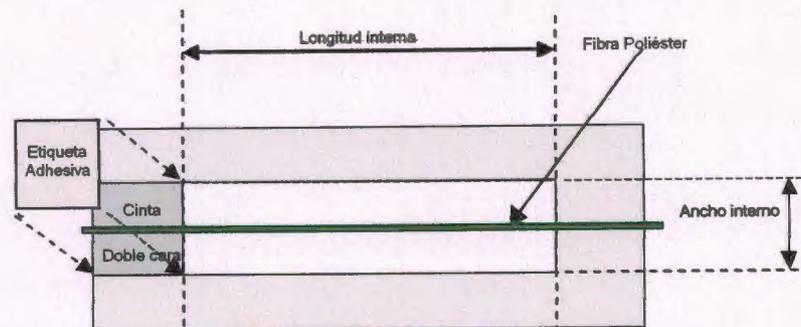


Figura 2.2 Marco para pruebas a tensión de monofilamentos.

Las fibras colocadas en los marcos fueron fotografiadas en tres secciones diferentes a lo largo de las mismas. La captura de imágenes fue realizada con un zoom máximo de 1.6 y un objetivo de 50X en un microscopio marca Leica modelo DMLM.

El diámetro de las fibras fue medido de las imágenes capturadas usando el programa Image Pro Plus. Se calculó con estos valores la media del diámetro de la fibra para cada marco y el diámetro promedio para la longitud de prueba (10 mm).

2.5.1 Pruebas de tensión.

Las pruebas de tensión fueron realizadas en un microtensómetro vertical con un actuador marca Newport modelo PMC 200-P y una celda de carga de 50 gramos. El microtensómetro consta de dos mordazas: una fija que esta conectada a la celda de carga la cual registra la fuerza aplicada y una móvil que se desplaza a una velocidad constante, con la cual el equipo registra el desplazamiento.

La velocidad de deformación de $8 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ fue elegida de un trabajo previo [May, 2002], donde la velocidad de cabezal para una longitud de prueba de 10 mm, fue de 0.08 mm/seg calculada con la siguiente relación: $\text{Vel. Def.} = (\text{Vel. Cabezal}) / (\text{Long. de prueba})$

El diámetro de la fibra de cada marco fue empleado para convertir la carga aplicada en esfuerzo, dividiendo la carga por el área transversal de la fibra. La deformación máxima y el esfuerzo máximo fueron obtenidos directamente de las curvas Esfuerzo–Deformación para cada fibra. El modulo fue obtenido del valor de la pendiente de una regresión lineal, en la zona del 5 % de deformación de la parte inicial lineal de la gráfica.

2.6 Difracción de rayos X.

Las muestras fueron colocadas en posición perpendicular y paralela al haz de Rayos X, para ser analizadas mediante la técnica de haz rasante. Utilizando un ángulo de inclinación (φ) del haz de rayos X de 2° en un difractómetro Siemens D5000. Los difractogramas se registraron en el intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 3 seg. Se utilizó la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5416 \text{ \AA}$) y una rejilla colimadora de 0.6 mm de ancho a la salida de la fuente de rayos X. El voltaje del tubo de rayos X fue de 40 kV con una corriente de 30 mA.

Para separa la señal de la fase cristalina y amorfa se realizó una deconvolución de los difractogramas obtenidos, obteniendo las áreas, intensidades, posiciones y altura media de los picos. Así como la fase amorfa. Cabe señalar que ésta última incluye a las moléculas en completo desorden así como aquellas estructuras con ordenamiento próximos a cristalizar (metaestables) o estructuras cristalinas imperfectas.

2.6.1 Texturización.

Para cuantificar la orientación de los planos cristalográficos, se utilizó la ecuación 2.1, donde cada reflexión (hkl) es asociada a un coeficiente de textura [Berube *et al.*,2000:

$$TC(hkl) = \frac{a(hkl) / \sum_{i=1}^n a(h_i k_i l_i)}{A(hkl) / \sum_{i=1}^n A(h_i k_i l_i)} \quad (2.1)$$

donde **TC(hkl)** es el coeficiente de textura de la reflexión (hkl), **a** es el área de esta reflexión en el difractograma de la muestra, **A** es el área de la misma reflexión correspondiente a la muestra estándar y **n** es el número de reflexiones analizadas.

El coeficiente de textura es una razón de dos proporciones: el área de una reflexión (hkl) respecto al área total del difractograma de la muestra y la proporción equivalente de la misma reflexión en la muestra estándar. Dicha muestra estándar será aquella que sirva como punto de referencia.

Un coeficiente de textura mayor a la unidad indica una orientación preferencial de la reflexión (hkl) en la muestra, respecto a la distribución aleatoria de la muestra estándar.

El coeficiente de textura relativo RTC(hkl) expresa la intensidad de una reflexión (hkl) de la muestra, como un porcentaje de la intensidad de todas las reflexiones de la muestra estudiada:

$$RTC(hkl) = \frac{TC(hkl)}{\sum_{i=1}^n TC(h_i k_i l_i)} \quad (2.2)$$

2.6.2 Tamaño de cristalito lamelar.

El tamaño de cristalito **t** de las fases cristalinas fue calculado por medio de la ecuación de Debye-Scherrer [Culity, 1978]:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (2.3)$$

donde: $\lambda=1.5416 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de los rayos X, y **B** es el ancho a la altura media de la reflexión $2\theta_B$ (Figura 2.3).

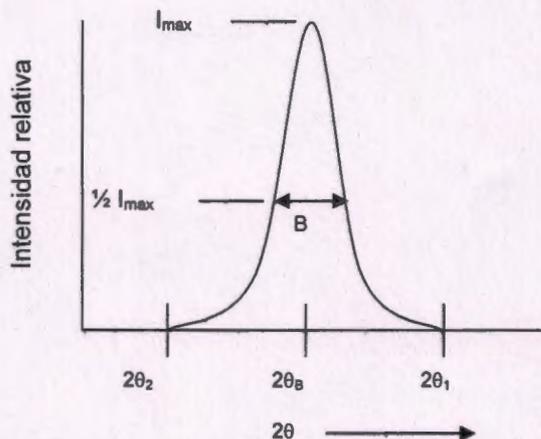


Figura 2.3 Interpretación de la altura media de una curva de difracción.

2.6.3 Cristalinidad relativa.

La cristalinidad relativa se determinó bajo las siguientes consideraciones: las intensidades características del cristal y la fase amorfa en un patrón de DRX son independientes del estado de orden, y que la fase amorfa cambia proporcionalmente con el incremento de la fase cristalina. Por lo tanto, si el área total de todas las intensidades cristalina en el patrón de DRX es A_{cr} y el área total de la intensidad de la fase amorfa es A_{am} , entonces la cristalinidad relativa X_{rel} esta dada por la relación:

$$X_{rel} = [A_{cr} / (A_{cr} + A_{am})] \quad (2.4)$$

Este cálculo requiere de la deconvolución de los difractogramas originales, separando la fase amorfa y cristalina; y solo es válido si el área total de la fase amorfa es medida sobre todo el intervalo angular.

2.6.4 Coeficiente de proporcionalidad de intensidades (CPI).

Un método clásico para relacionar la magnitud de las intensidades máximas $I_{max}(hkl)$ con la variación del número de cristales o de cambios en la morfología del cristal, es el coeficiente de proporción de la intensidad de cada reflexión respecto a la suma de todas las reflexiones:

$$\text{CPI}_{\max}(\text{hkl}) = \frac{I_{\max}(\text{hkl})}{\sum_{i=1}^n I_{\max}(\text{h}_i\text{k}_i\text{l}_i)} \quad (2.5)$$

Si el coeficiente de cada reflexión de la muestra es semejante a los correspondientes de la muestra estándar, entonces el incremento de las intensidades fue causado por un aumento en la cantidad de cristales; sino presentan similitud alguna, entonces ocurrieron cambios en la morfología de los cristales.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Análisis térmico del PET.

La Figura 3.1 presenta los termogramas del PET como fibra (original) y como muestra amorfa obtenida por enfriamiento rápido, ambos obtenidos a una V_c de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. El termograma de la fibra original (línea sólida) presenta 3 endotermas sobrepuestas situadas a 243.5 (III) , 246.3 (II) y 253.8 (I) $^\circ\text{C}$, las cuales provienen de la fusión de cristales de gran tamaño y perfección. Además, no presenta temperatura de transición vítrea T_g . Lo cual pudo deberse a la dispersión de la fase amorfa, por efecto de la elevada cantidad de cristales orientados que la utilizan para conectarse entre si, de tal forma que los cambios de entropía son mínimos.

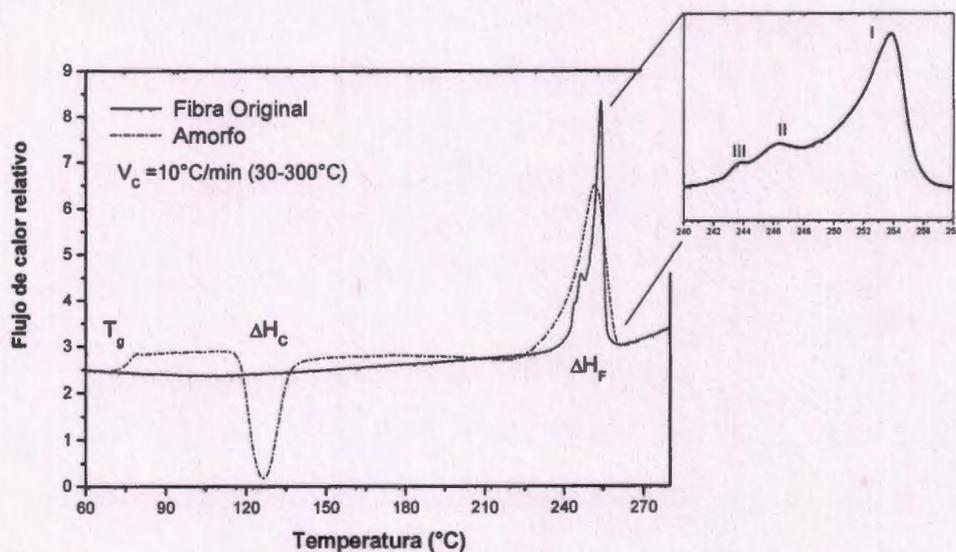


Figura 3.1 Termogramas del PET como fibra (línea sólida) y como material amorfo (línea punteada).

El termograma de la muestra amorfa (Figura 3.1, línea punteada), presenta la T_g a 75 °C, un pico exotérmico ($\Delta H_C = 34.60 \text{ Jg}^{-1}$) a 126 °C, producto de la formación de cristales durante el barrido dinámico (recristalización); y un pico endotérmico ($\Delta H_F = 48.48 \text{ Jg}^{-1}$) producto de la fusión de los cristales. Teóricamente, los calores de cristalización y de fusión son directamente proporcionales a la masa transformada, de ahí que la diferencia $\Delta H_F - \Delta H_C$ es proporcional al grado de cristalinidad que existía en el polímero al inicio del experimento. La relación entre esta diferencia y el calor de fusión del cristal puro $\Delta H_{PET} = 120 \text{ Jg}^{-1}$ [Roberts, 1969], permite calcular el grado de cristalinidad α_C de la muestra amorfa:

$$\alpha_C = (\Delta H_F - \Delta H_C) / \Delta H_{PET} \quad (1.1)$$

Al parecer, la muestra amorfa inició con un grado de cristalinidad del orden del 12 %. Esto pudo deberse a que la muestra al ser obtenida de la fibra original fundida, conservó la orientación de algunas estructuras cristalinas, las cuales lograron cristalizar durante el templado rápido. También es posible que a unos cuantos grados de temperatura después que inició el barrido térmico, dichas orientaciones residuales favorecieron la cristalización de la muestra antes de que se observe la recristalización. De cualquier forma, este porcentaje de cristalinidad inicial es aceptable si se considera que la muestra partió de material orientado, lo cual indica que la mayor parte de la morfología de la fibra fue borrada.

La Figura 3.2 presenta el patrón de difracción de rayos X (DRX) para el PET amorfo, el cual exhibe dos bandas de baja intensidad ($2\theta = 21.4^\circ$ y 43.4°) en el intervalo angular de 2θ de 5 a 55° . Estas bajas intensidades y la inexistencia de reflexiones cristalinas indican que el material es amorfo.

La Figura 3.3 muestra el patrón de difracción de una fibra de PET (con historia térmica) con las reflexiones características de un material altamente cristalino; el cual fue deconvulado y restado la fase amorfa. Las reflexiones cristalinas corresponden a las del cristal triclinico con valores de 2θ cercanos a 17.7° (010), 22.6° (-110), 25.96° (100); así como una banda ancha atribuible a la fase amorfa a

2θ igual a 22.29° , aproximadamente. Esta última está desplazada 0.9° respecto al valor obtenido en la muestra amorfa (Figura 3.2), probablemente por efecto de la orientación de la fase cristalina la cual genera zonas amorfas con algún orden de orientación.

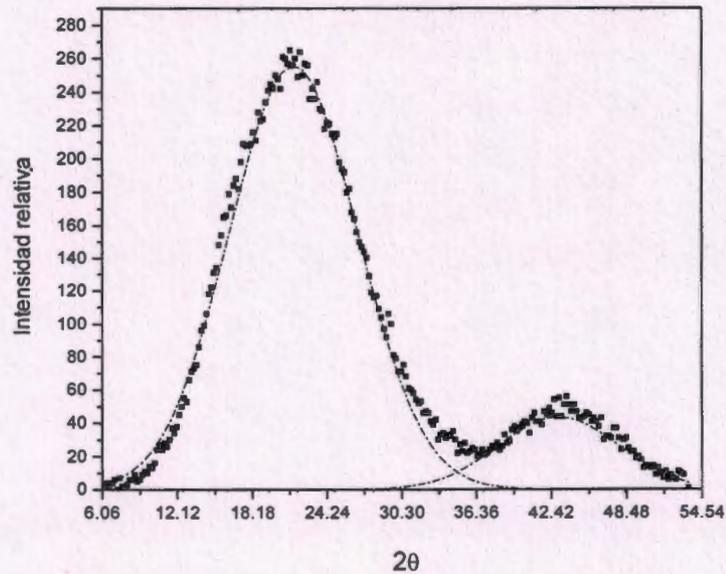


Figura 3.2 Patrón de XRD por haz razante de PET amorfo obtenido por templado rápido ("quenched"): (•) curva original, (—) curva deconvulada.

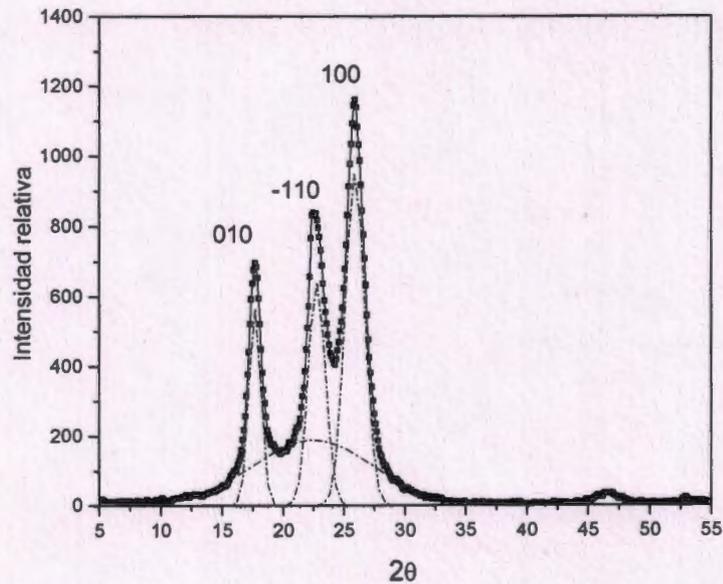


Figura 3.3 Patrón de XRD de la fibra de PET obtenido por haz razante: (---) curva original, (—) curva deconvulada.

Por otro lado, dado que las intensidades características de la celda triclínica del PET, se presentan en el pequeño intervalo angular de $2\theta = 5-35^\circ$, se decidió ignorar los ángulos de 2θ mayores ($35-60^\circ$).

La Figura 3.4 presenta la endoterma de fusión y la exoterma de cristalización de una muestra de PET (sin historia térmica), calentada de 25 a 300 °C y enfriada de 300 a 25 °C a 10 °C/min, respectivamente. Los picos de fusión (251 °C) y de cristalización (206 °C) permiten suponer que en una cristalización isotérmica desde material fundido, la formación de cristales iniciará en un punto intermedio entre estas dos temperaturas.

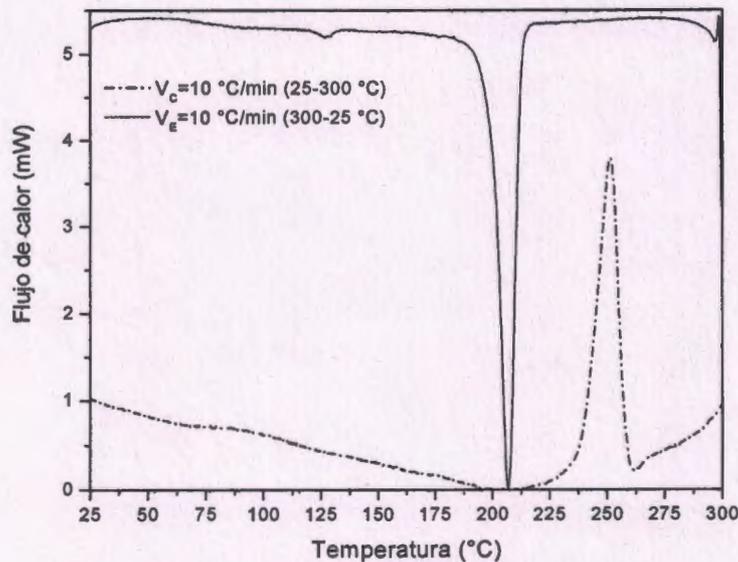


Figura 3.4 Termogramas de fusión y enfriamiento utilizando velocidades de 10 °C/min.

3.2 Procesos de cristalización.

3.2.1 Cristalización Isotérmica.

En un estudio previo se observó que el PET presentaba exotermas bien definidas en el intervalo de temperaturas de cristalización T_c de 200 a 220 °C, obteniendo además exponentes de Avrami $n \approx 3$. Análisis isotérmicos con temperaturas menores a 200 °C no pudieron ser registrados, principalmente por efecto del tiempo de inducción y la inercia térmica de la muestra. Donde el tiempo

de inducción es el tiempo requerido para que la muestra adquiera calor para iniciar la cristalización, y la inercia térmica, se refiere a la resistencia de la muestra para cambiar su temperatura a la temperatura aplicada.

Sin embargo, se consideró que en aquel intervalo se podría incluir otras temperaturas que permitan una cristalización homogénea hasta el punto en el que la T_m influye en las velocidades de nucleación y crecimiento. Por tal razón, se analizaron las temperaturas de cristalización entre 220 y 226 °C tal como se muestra en la Figura 3.5: exotermas de cristalización a partir de material fundido de una sola muestra recocida isotérmicamente durante 15 min. Se puede observar que el pico exotérmico, el cual representa la máxima rapidez de cristalización que experimenta la muestra, se desplaza hacia mayores tiempos y disminuye su altura con el aumento de la T_c . De tal manera, al estar cada vez más cerca de la T_m , disminuye la velocidad de cristalización y aumenta el tiempo de cristalización; debido a que se reduce la posibilidad de formar cristales por el aumento en la movilidad de las cadenas del PET.

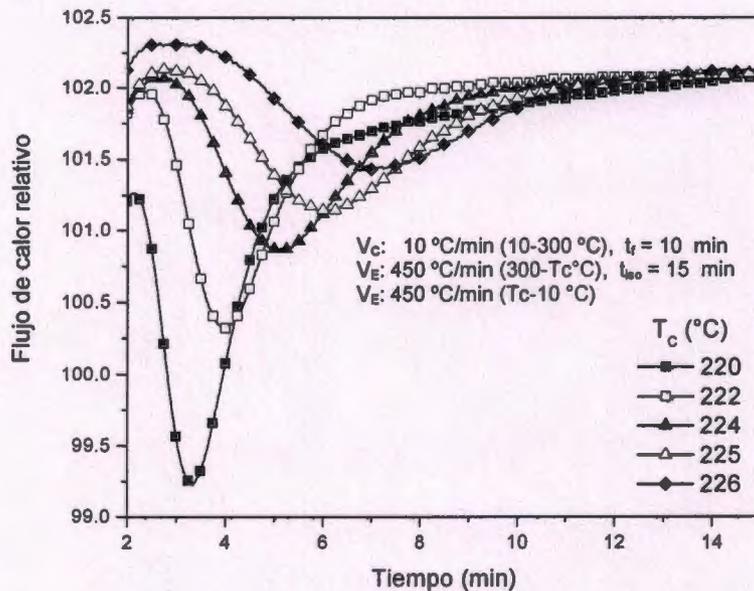


Figura 3.5 Exotermas de la cristalización Isotérmica del PET en función de la temperatura de cristalización.

La Figura 3.6 muestra los termogramas obtenidos después de cada prueba isotérmica (Figura 3.5) y en todas se observan tres endotermas sobrepuestas. La endoterma III (situada a 235 °C) se desplaza a mayores temperaturas de fusión con el incremento de la T_c , ya que proviene de la fusión de pequeños cristales lamelares formados al final de la cristalización secundaria. Esto es posible, ya que el crecimiento de estos cristales sucede en sistemas donde la rapidez de cristalización es baja (cerca de T_m) y el proceso primario de cristalización aun no ha terminado. La endoterma II, es característica de la fusión de los cristales formados durante la cristalización primaria, y la endoterma I es el resultado de la fusión del material recristalizado durante el barrido térmico [Raheil, 1994].

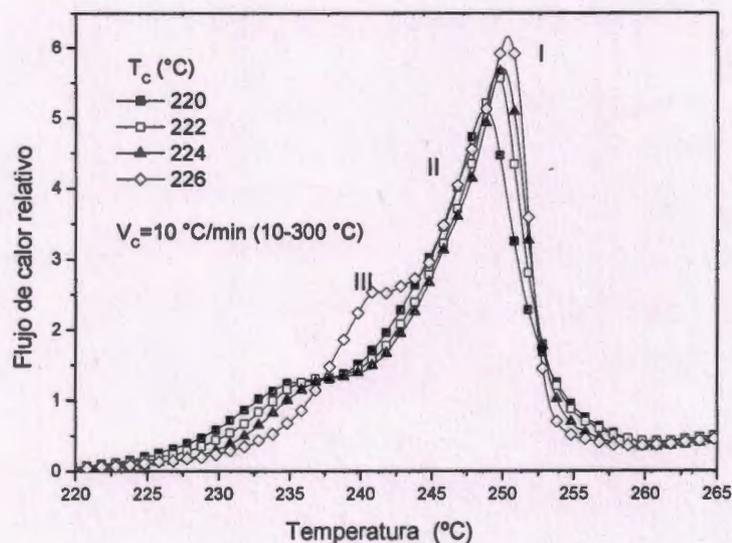


Figura 3.6 Endotermas de fusión de la cristalización isotérmica para las diferentes temperaturas de cristalización isotérmicas probadas (Figura 3.5).

La Figura 3.7 muestra la evolución de la cristalinidad relativa con el tiempo, obtenida de las curvas isotérmicas (Figura 3.5). Donde se observa que al aumentar la T_c , la cristalización se desarrolla a tiempos más largos y la pendiente de las curvas disminuye; lo que indica una disminución de la velocidad de cristalización. Se sabe que la velocidad de cristalización es directamente afectada cuando la T_c se encuentra más cerca del intervalo de fusión [Wunderlich, 1976 Johnson, 1939].

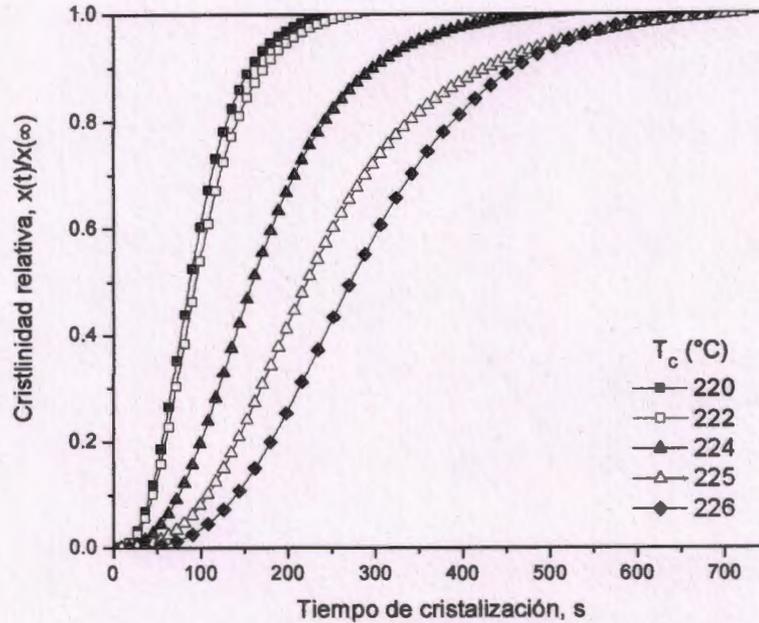


Figura 3.7 Cristalinidad relativa como una función del tiempo para la cristalización isotérmica del PET.

La Figura 3.8 muestra las curvas de Avrami obtenidas mediante la ecuación 1.6 (sección 1.4), las cuales exhiben una linealidad que representa la cristalización primaria que prevaleció durante el transcurso de la prueba isotérmica para cada T_c utilizada.

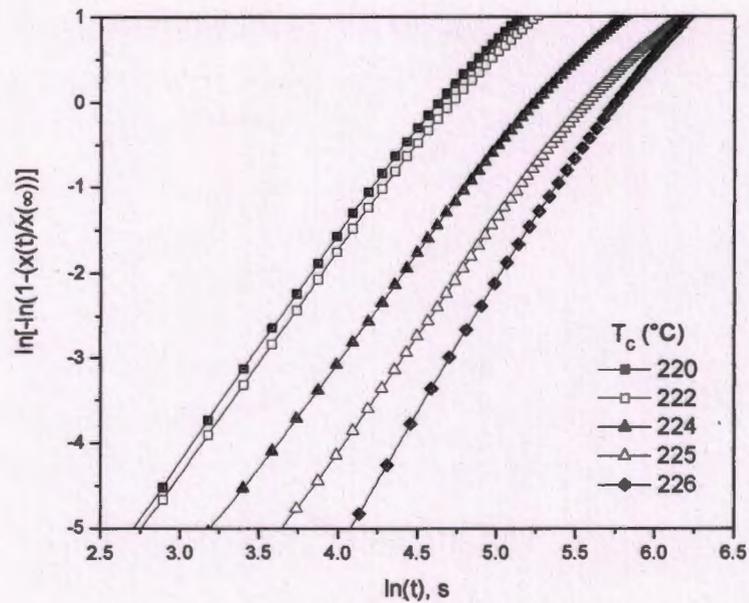


Figura 3.8 Curvas de Avrami para la cristalización isotérmica del PET (ecuación 1.6, sección 1.4).

La Tabla 3.1 presenta los parámetros de cristalización n y k , obtenidos de la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de Avrami (Figura 3.8) respectivamente. El exponente de Avrami (n) mantiene el valor fraccional de 2.4 (± 0.1) en casi todas las T_C excepto a 226 °C.

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos del análisis de Avrami para la cristalización isotérmica del PET (Figura 3.6).

T_C (°C)	n	k
220	2.48	$9.929 e^{-6}$
222	2.41	$10.65 e^{-6}$
224	2.35	$4.118 e^{-6}$
225	2.46	$1.025 e^{-6}$
226	2.77	$0.112 e^{-6}$

De acuerdo con la Tabla 3.1, a 226 °C el exponente de Avrami n tiende a conservar el valor 3, lo que indica una preferencia de iniciar la cristalización mediante procesos nucleación aleatoria y provocar un crecimiento tridimensional. Por otra parte, la constante de la rapidez de cristalización (crecimiento y nucleación) k , decrece conforme incrementa la T_C , lo que indica que la nucleación y el crecimiento controlan inicialmente la cristalización a las temperaturas de 220 y 222 °C; posteriormente la rapidez de crecimiento dimensional es más lenta. Es posible que la temperatura de 226 °C y superiores, pertenezcan a una historia térmica diferente, donde el proceso de cristalización esté controlado por una nucleación instantánea y por un crecimiento tridimensional o esferulítico.

En base a los resultados anteriores, se determinó que las T_C de 220 a 225 °C, permiten incrementar la cristalinidad sin que la cristalización primaria se vea afectada por la T_m . Aunque todas las temperaturas de cristalización pudieron servir para continuar el estudio, fue necesario considerar que en una etapa posterior se harían recocidos en un horno con una exactitud en el control de la temperatura de ± 2 °C. Por lo tanto, se escogió la T_C de 224 °C para evitar que la variación en la temperatura del horno origine una cristalización donde la rapidez de nucleación y crecimiento no puedan ser controladas.

3.2.2 Cristalización no isotérmica.

Las exotermas de cristalización en frío del PET realizadas a varias velocidades de calentamiento son ilustradas en la Figura 3.9. Puede observarse que conforme aumenta la velocidad de calentamiento (ϕ), la máxima velocidad de cristalización representada por el máximo del pico, se desplaza a temperaturas cada vez más altas.

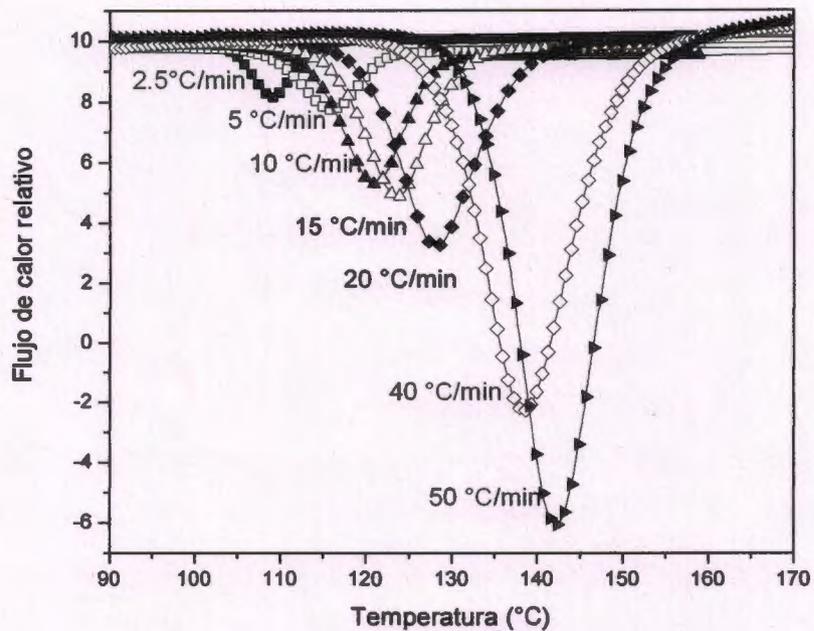


Figura 3.9 Termogramas de la cristalización no isotérmica en frío para el PET.

La Figura 3.10 muestra el desarrollo de la cristalinidad relativa con la temperatura para cada velocidad de calentamiento, obtenidas con la ecuación 1.2a (sección 1.3). Se puede observar, que las curvas presentan la misma forma sigmoideal, y que se desplazan a temperaturas mayores por efecto del aumento de la velocidad de calentamiento sobre la cristalización.

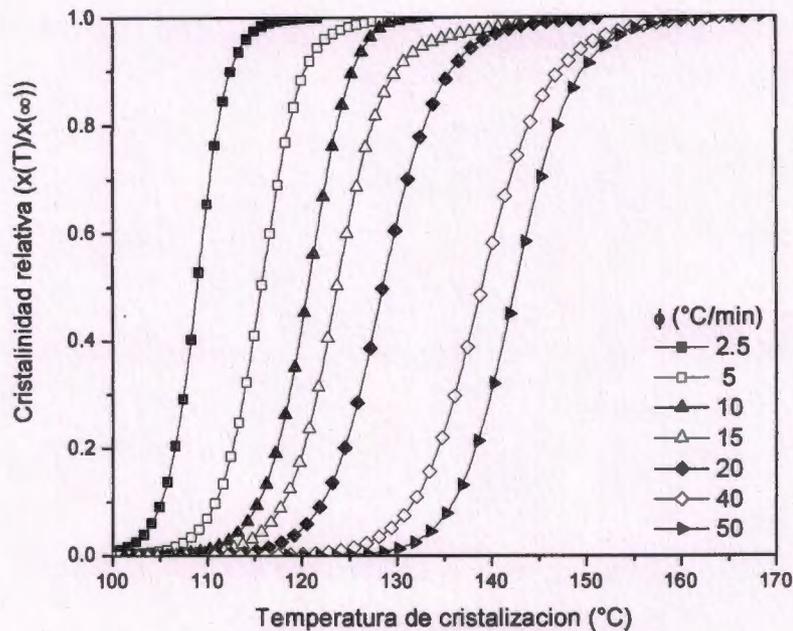


Figura 3.10 Cristalinidad relativa como una función de la temperatura para la cristalización no isotérmica del PET.

Este desplazamiento puede estar asociado con el efecto combinado del tiempo de inducción y la inercia térmica, ya que las altas velocidades de calentamiento provocan que el flujo de calor hacia la muestra sea muy grande, en tanto que la máxima rapidez de cristalización ocurre a temperaturas elevadas (Figura 3.9).

Cambiando los valores de temperatura a tiempo por medio de la ecuación 1.7 (sección 1.4.1) se obtiene una gráfica de la cristalinidad relativa contra el tiempo de cristalización, como se muestra en la Figura 3.11. Se puede observar que el tiempo para obtener la máxima cristalinidad relativa depende de ϕ .

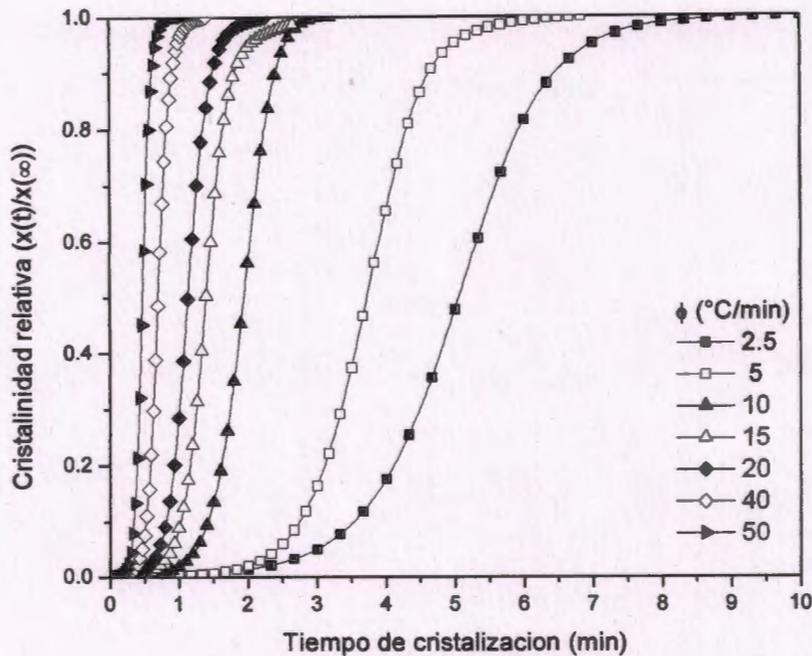


Figura 3.11 Cristalinidad relativa como una función del tiempo para la cristalización no isotérmica del PET.

Para analizar la cristalización no isotérmica del PET mediante el método de Osawa, se utilizaron los datos experimentales de la Figura 3.10. Simplemente trazando una línea vertical correspondiente a una temperatura de cristalización específica, esta interceptará los valores de cristalinidad relativa para cada velocidad de calentamiento, los cuales son transformados en forma logarítmica según la ecuación 1.9a (sección 1.4.1).

Con estos datos se obtiene la Figura 3.12, la cual muestra que el análisis de Ozawa [Osawa, 1971] produjo una serie de líneas rectas, que representan justamente una cristalización no isotérmica gobernada por la cristalización primaria. Por lo tanto, los parámetros de cristalización no isotérmica para el PET, m y $K(T)$, fueron calculados de la pendiente y de la intersección con la ordenada, respectivamente (Tabla 3.2).

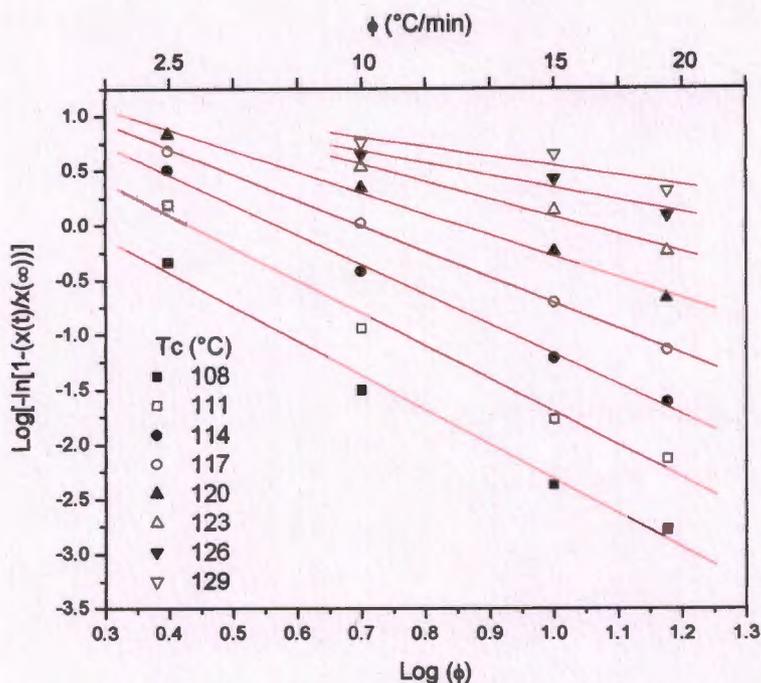


Figura 3.12 Análisis de la ecuación de Ozawa para la cristalización no isotérmica del PET, a diferentes ϕ (ecuación 1.9a, sección 1.4.1).

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos del análisis de Ozawa (Figura 3.12) para la cristalización no isotérmica del PET.

Temperatura (°C)	m	K(T)
108	3.1	6.3
111	3	19.9
114	2.7	31.6
117	2.3	39.8
120	1.6	39.8
123	1.6	40.1
126	1.1	31.6
129	0.9	25.1

El parámetro $K(T)$, como una función de la velocidad de calentamiento, indica que tan rápida fue la cristalización primaria. De acuerdo a la Tabla 3.2, el intervalo de temperaturas entre 117 y 123 °C, generaron los valores mas altos y constantes de dicho parámetro. En tanto, la constante m tiende a disminuir conforme incrementa la temperatura de cristalización, lo cual es un comportamiento normal cuando la cristalización primaria prevalece.

En base a estos resultados y a la necesidad de que en una etapa posterior se utilizaría un horno con una precisión de ± 2 °C, se seleccionó una temperatura

intermedia en el intervalo 117-123 °C, que en este caso fue de 120 °C, la cual permitirá cristalizar al material sin que la cinética de cristalización se vea afectada por la precisión en la temperatura del horno.

3.3 Tiempos de recocido.

Las Figuras 3.13, 3.14 y 3.15 muestran las endotermas de fusión de las muestras recocidas a 224, 225, y 226 °C, utilizando diferentes tiempos de recocido. En estos termogramas se observa la presencia de tres endotermas, las cuales estuvieron presentes en todas las pruebas. La endoterma I (mayor T_m) esta asociada a la fusión y recristalización de los cristales formados durante el barrido dinámico; además en esta misma endoterma, se incluye la endoterma II, la cual pertenece a los cristales crecidos isotérmicamente a las temperaturas de prueba.

En tanto, la endoterma III (menor T_m) fue causada por la fusión de cristales tipo lamelar formados durante la cristalización secundaria. Los cuales incrementaron su espesor a medida que el tiempo de residencia era mas largo, obteniendo así una mejor estabilidad térmica.

La Figura 3.13 muestra como el tiempo de recocido influyó drásticamente en el espesor de los cristales tipo lamelar. Este cambio se refleja en la endoterma III que cada vez es más alta y angosta. Existe la posibilidad, de que las estructuras cristalinas formadas al principio del recocido estuvieran entrelazadas por cadenas parcialmente extendidas; o también unidas por zonas amorfas de conformación más próxima a cristalizar. De tal forma, que el tiempo de recocido permitió el reacomodo de cadenas y el aumento en el empaquetamiento de los cristalitos pertenecientes a la endoterma III.

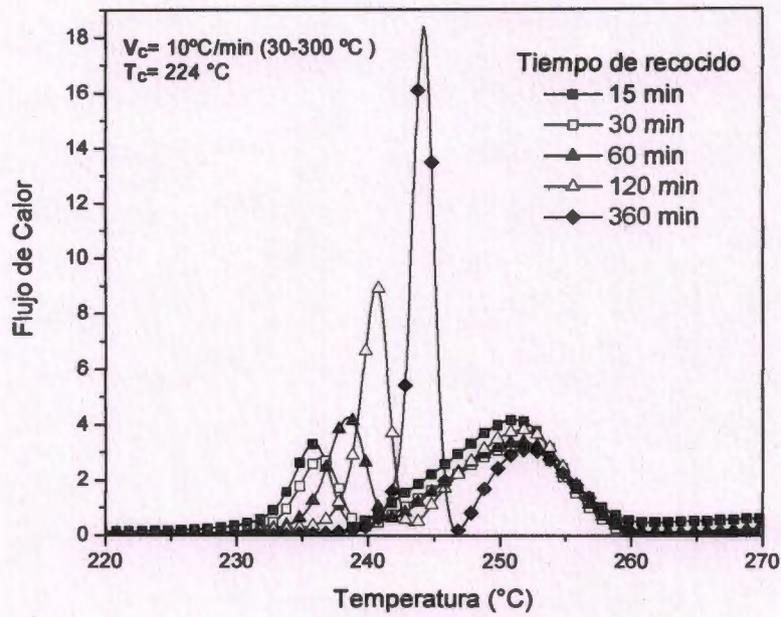


Figura 3.13 Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 224 °C a diferentes tiempos de residencia.

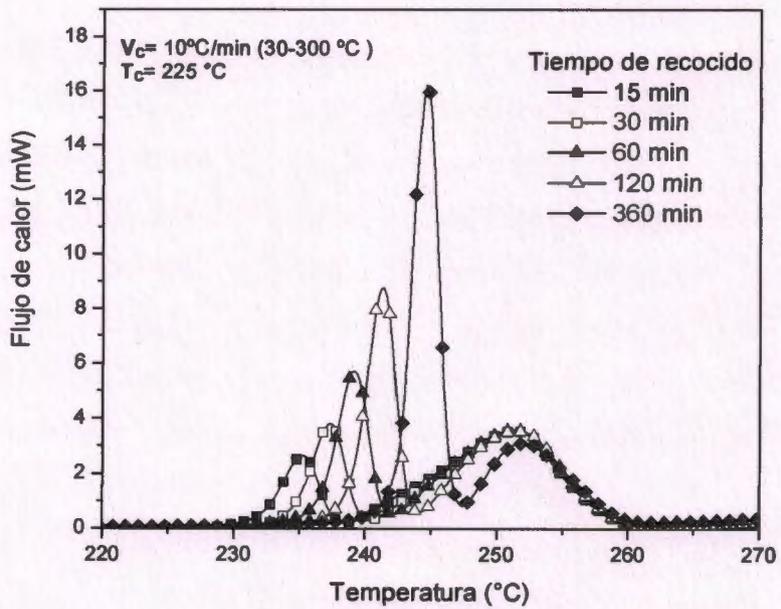


Figura 3.14 Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 225 °C a diferentes tiempos de residencia.

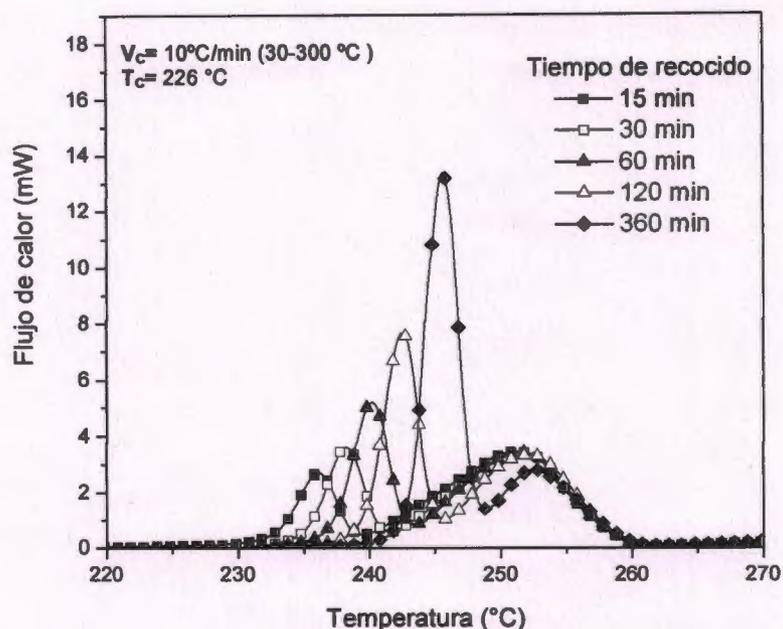


Figura 3.15 Termogramas de fusión de la fibra de PET, después de ser recocida a 226 °C a diferentes tiempos de residencia.

El aumento del espesor de los cristales laminares por efecto del tiempo de recocido se repite con las otras temperaturas de cristalización, pero no en la misma proporción (Figura 3.14 y 3.15). Dado que la temperatura de 225 °C muestra endotermas con temperaturas de fusión semejantes a las de 224 °C, es posible que las de 226 °C, forme estructuras cristalinas pequeñas que solo incrementan ligeramente su espesor con el tiempo (menor altura de picos). Este comportamiento suele ocurrir en procesos secundarios donde las estructuras cristalinas formadas son de morfología tridimensional (esferulitas). Esto prueba que 226 °C probablemente pertenece a un intervalo de temperaturas, donde la velocidad cristalización es más lenta.

Las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18 muestran las endotermas de fusión de las muestras recocidas a 1, 2 y 6 h respectivamente, para cada una de las T_c probadas. La Figura 17 presenta con claridad como los cristales pertenecientes a la endoterma III son influenciados a incrementar su estabilidad térmica a partir de 2 horas (en comparación con la Figura 3.16).

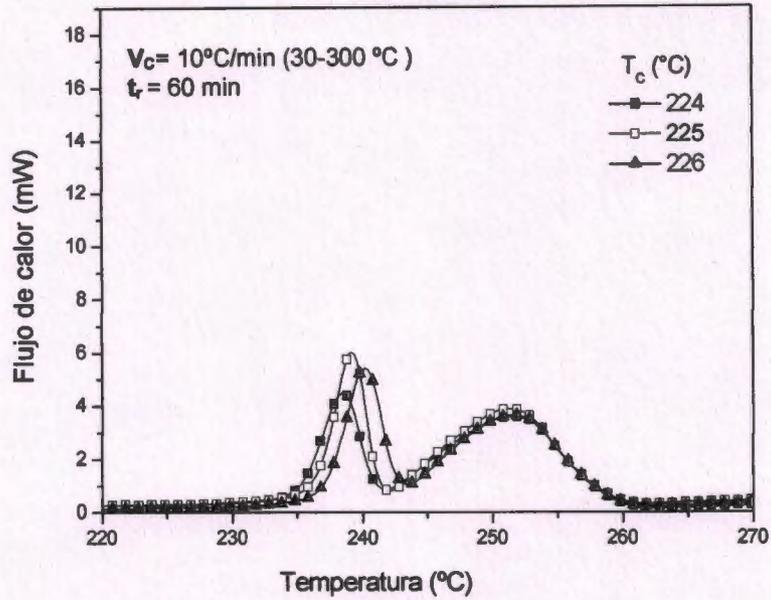


Figura 3.16 Termogramas de fusión de la fibra de PET, recocidos durante 60 min a diferentes temperaturas de cristalización.

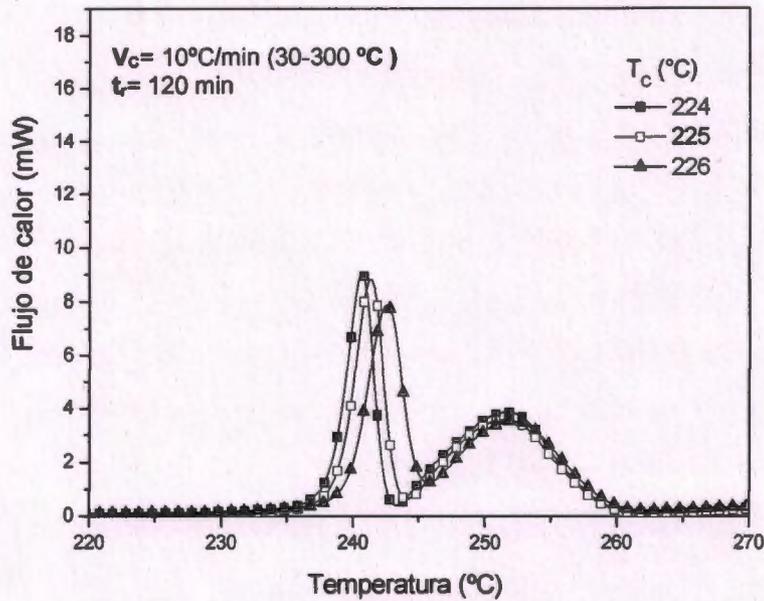


Figura 3.17 Termogramas de fusión de la fibra de PET, recocidos durante 120 min a diferentes temperaturas de cristalización.

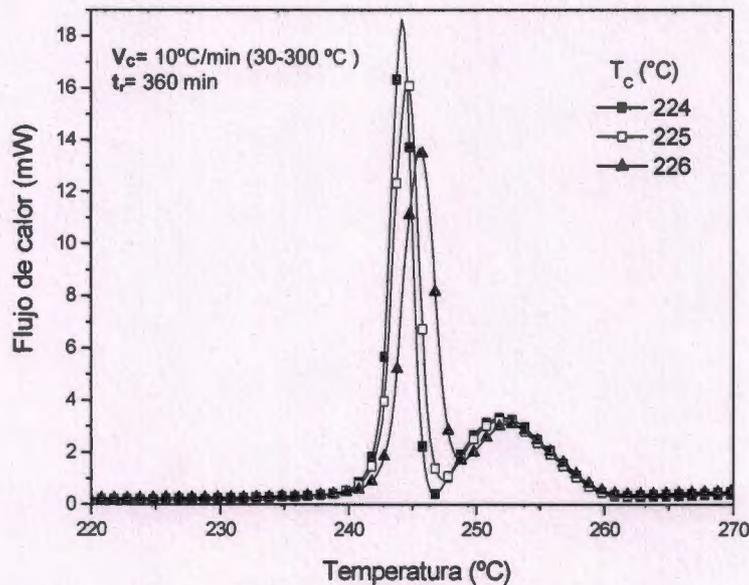


Figura 3.18 Termogramas de fusión de la fibra de PET recocida durante 360 min a diferentes temperaturas de cristalización.

La Figura 3.18, muestra con claridad que después de 360 min la máxima cristalinidad se logra a 224 °C. En tanto, con las otras temperaturas solo fue posible mejorar la estabilidad térmica en este período de tiempo, lo cual indica que las estructuras cristalinas formadas fueron influenciadas por la temperatura.

En base a este análisis, se puede concluir que el tiempo de recocido de 6 horas para la T_c de 224 °C, incrementó el espesor de las estructuras cristalinas formadas en la parte inicial de la cristalización

3.4 Recocido de fibras de PET.

Este análisis se realizó en la fibra de PET original (con historia térmica), la cual fue recocida bajo carga constante usando diferentes pesos, dos temperaturas y un tiempo constante.

3.4.1 Análisis de recocidos a una T_c de 224 °C/6 h.

El efecto de la temperatura de recocido y las restricciones mecánicas en las propiedades de la fibra de PET se muestra en la Figura 3.19. La fibra original y las

recocidas bajo restricciones mecánicas, exhibieron el mismo patrón de flujo-deformación no lineal; la presencia de 2 inflexiones producidas por la rigidez de la fase cristalina y, por la elongación de la fase amorfa, la cual fluye hasta adquirir una conformación orientada pseudocristalina que permite incrementar la rigidez y el esfuerzo último de la fractura.

Las fibras tratadas con cargas superiores a los 100 g, muestran un aumento de la sección lineal inicial en donde el módulo elástico es medido, así como un incremento en la magnitud de éste (Tabla 3.3). Esto puede indicar que las cargas lograron una mejor orientación de la fase amorfa o quizás un aumento de la fase cristalina.

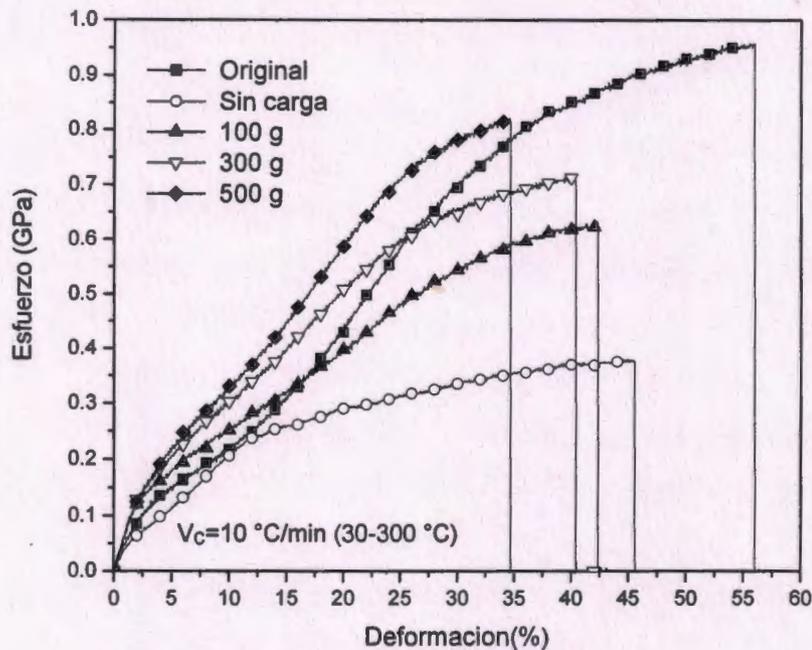


Figura 3.19 Curvas Esfuerzo vs. Deformación de fibra poliéster recocida a 224 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.

Al observar las curvas esfuerzo-deformación de la Figura 3.19, se puede deducir que las propiedades a la ruptura (esfuerzo y deformación) de la fibra original, no fueron superadas por las fibras recocidas. Sin embargo, al analizar con detalle la porción inicial de las curvas (hasta un 30 % de deformación) y calcular el

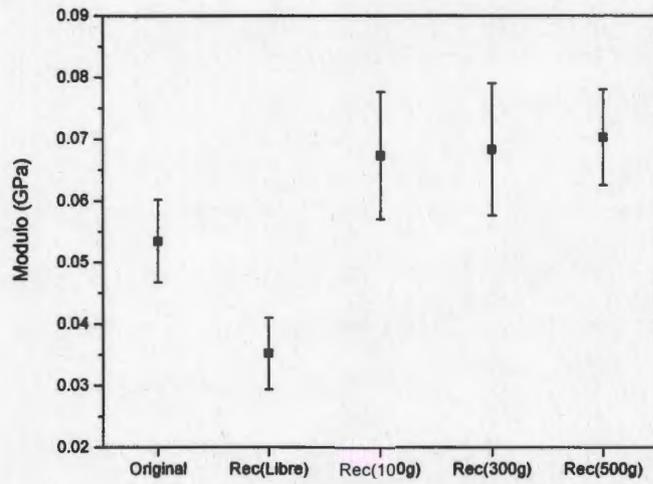
área bajo cada curva, se observa que la energía requerida para deformar la fibra incrementa con la carga aplicada durante el recocido (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de la fibra poliéster recocida a 224 °C/6 h.

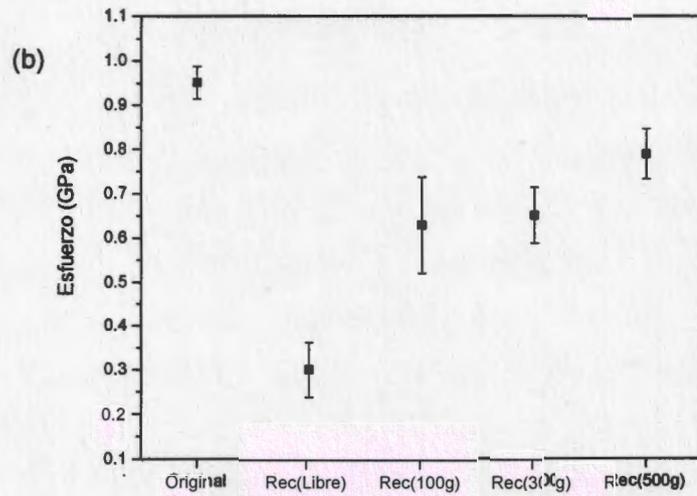
Fibra	Modulo (GPa)	Esfuerzo (GPa)	Deformación Max (%)	Energía (30% de Def.)
Original	53.4	950.7	53.93	10.281
Rec. sin carga	35.2	298	30.36	6.784
Rec. 100 gr	67.3	628	40.45	9.662
Rec. 300 gr	68.3	650.1	34.68	11.853
Rec. 500 gr	70.3	788.8	34.69	13.582

La Figura 3.20 muestra los propiedades mecánicas promedio de la fibra poliéster recocida a 224 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas. Cuando el recocido no involucra restricciones mecánicas, el valor del módulo elástico (Figura 3.20a) se redujo hasta un 34 % respecto a la fibra original; y con restricciones superó a la fibra original y alcanzó un valor casi constante. Por otra parte, el esfuerzo último (Figura 3.20b) y la deformación (Figura 3.20c) comparados con la fibra original, fueron considerablemente menores en todos los casos. Al parecer, la temperatura de 224 °C afecta considerablemente la morfología de la fibra original, en particular cristales metaestables o zonas amorfas con alguna conformación próxima a cristalizar. Los cuales durante el recocido a esta temperatura y al no existir restricciones, pierden su conformación por el reacomodo de las fases y la liberación esfuerzos internos, convirtiendo a la fibra en un material mas tenaz. Sin embargo, cuando la fibra es recocida con restricciones, aquellos cristales metaestables o zonas próximas a cristalizar que pierden su conformación por efecto de la temperatura, son transformados a cristales más estables y quizás de mayor tamaño, mejorando así las propiedades mecánicas de la fibra.

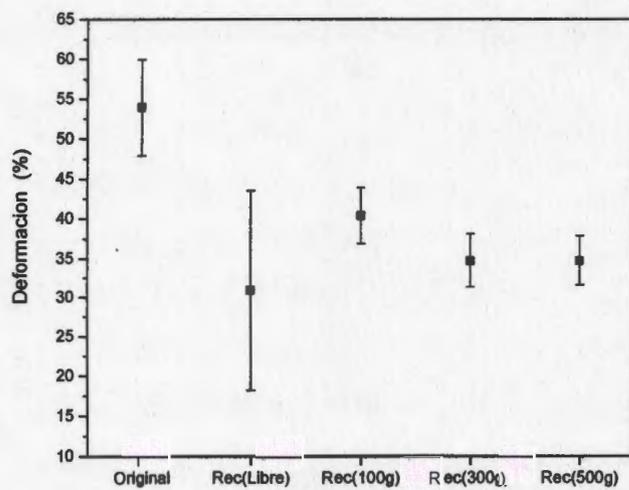
Es posible, que cargas superiores a la carga máxima aplicada (500 g) permitan superar el esfuerzo máximo de la fibra original. Sin embargo, debido a que la temperatura de recocido esta cerca de su T_m , esto aumenta la posibilidad de que el material fluya hasta fracturarse antes que termine el tiempo de recocido en la muestra.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.20. Propiedades mecánicas de la fibra de PET recocida a 224 °C/6 h, bajo diferentes restricciones mecánicas: (a) Módulo elástico (b) Esfuerzo último (c) Deformación última

El cambio en la conformación cristalina se demostró realizando un barrido dinámico en el DSC a las fibras recocidas (Figura 3.21). Se puede observar que los cristales de las fibras recocidas bajo una carga constante, mejoraron su estabilidad térmica por el efecto sinérgico de la temperatura y de la orientación inducida por tensión; posiblemente con un incremento en la cristalinidad. Este incremento en la estabilidad térmica pudo ser causado por los cristales que pertenecen a las endotermas III (244 °C) y II (246.5 °C) de la fibra original, que lograron incrementar su tamaño o su empaquetamiento por efecto de la orientación inducida. Por otro lado, la fibra recocida sin restricción presentó una pérdida de la estabilidad térmica y una menor altura de sus picos, posiblemente causadas por una relajación de fases (amorfa-cristalina) durante el recocido a 224 °C. Al parecer, las estructuras cristalinas originales se conservaron y la relajación condujo a un menor ordenamiento estructural.

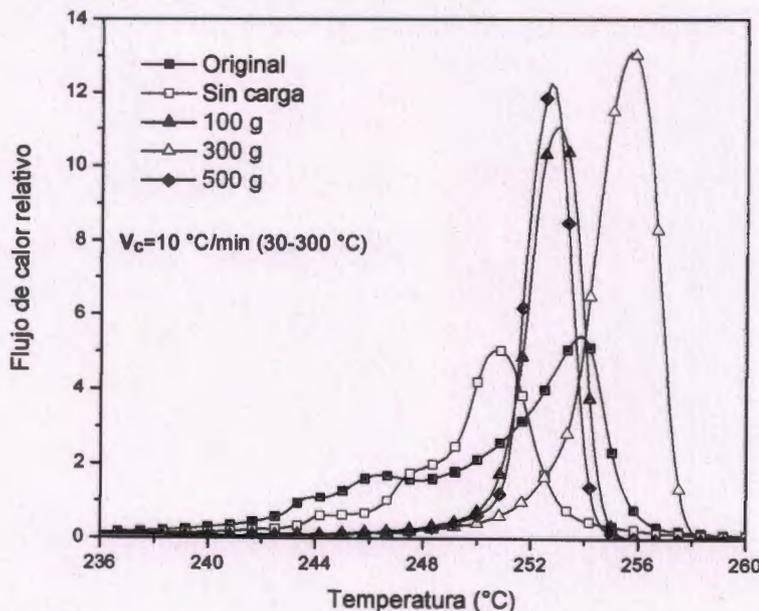


Figura 3.21 Termogramas de las fibras de PET recocida a 224 °C/ 6 h bajo diferentes cargas.

La morfología de los cristales en las fibras recocidas a 224 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas fue analizada mediante DRX. Los difractogramas fueron obtenidos con las fibras de PET colocadas perpendicular (Figura 3.22) y paralelamente (Figura 3.23) al haz de rayos X. En ambos casos se

observa la presencia de tres reflexiones característica de la celda triclinica del PET, la cual se conserva en todas las pruebas. Cuando las fibras son analizadas perpendicular al haz de rayos X, la celda triclinica presenta una proporción de intensidades propias de una celda con una forma rómbica axial a la fibra [Hiroshi, 1994].

La Figura 3.22, muestra que las fibras recocidas con cargas altas (300 y 500 g), aumentaron las intensidades de cada plano en una proporción aceptable (CPI, Tabla 3.4) y dado que la posición del haz es perpendicular a las fibras, se puede deducir que la cantidad de los cristalitos aumentó en la dirección axial de la fibra, así como una disminución en el tamaño de los mismos como se observa en el aumento del ancho de los picos; al tiempo que los procesos de cristalización tuvieron lugar, como lo prueban los termogramas correspondientes (Figura 3.21).

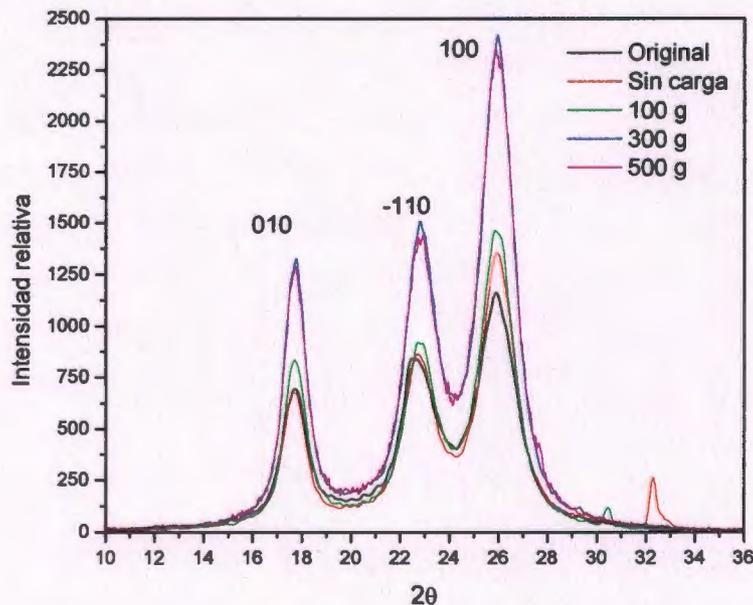


Figura 3.22 Patrones de XRD del PET recocido a 224 °C obtenidos por haz razante (muestra perpendicular al haz).

La fibra recocida sin carga exhibió un ligero incremento de la intensidad en el plano (100) (Figura 3.22), mientras que las intensidades de los otros planos se asemejan a los de la fibra original; esto quizás causado a la distribución de los cristalitos que provocaron empaquetamientos con una orientación preferencial hacia el plano (100), ya que de acuerdo a su termograma correspondiente (Figura

3.21) sólo se efectuaron procesos de relajación molecular. Por otro lado, la fibra recocida bajo carga de 100 g, presentó un ligero aumento desproporcionado de las intensidades en sus tres planos como lo muestran los valores **CPI**, lo cual pudo ser causado por el aumento en el tamaño de los cristalitas, con una orientación dirigida hacia los tres planos; además, dado que las intensidades fueron relativamente bajas, los cristales originales fueron lo que incrementaron en su tamaño y no por un aumento en la cristalinidad inducida (cargas).

Las fibras recocidas con cargas de 300 y 500 g, colocadas en posición paralela al haz de rayos X (Figura 3.23), muestran que la intensidad del plano (010) aumentó y la amplitud del pico fue menor; mientras que los otros planos mostraron menor intensidad respecto a la fibra original; lo cual indica primeramente que los cristalitas, cada vez de menor tamaño se compactan mas con el incremento de las cargas y segundo, que no presentan una orientación preferencial a la dirección ecuatorial de la fibra. Es probable que con las cargas de 500 g, se provocara alguna dislocación (separación) de cristales empaquetados que liberó fase amorfa entre los cristales, influyendo en la disminución de las intensidades (y en la estabilidad térmica, Figura 3.21) ya que el orden y el empaquetamiento general disminuyen.

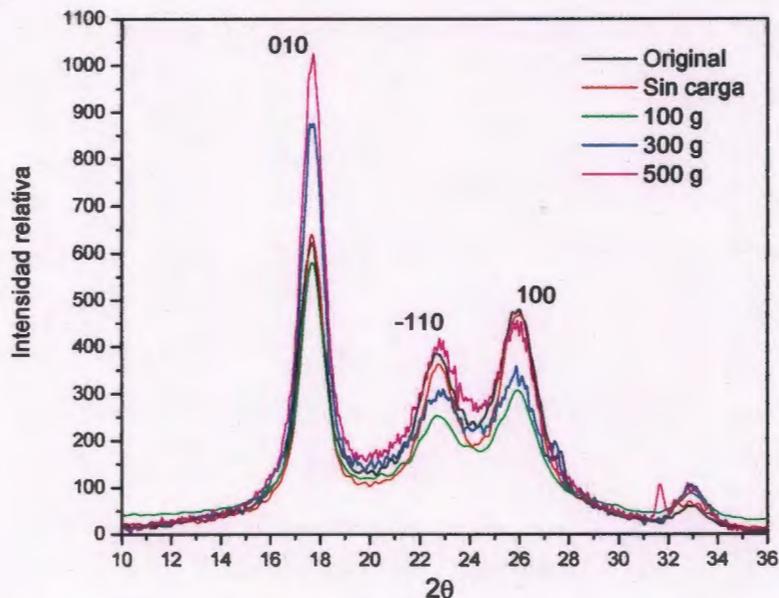


Figura 3.23 Patrones de XRD del PET recocido a 224 °C obtenidos por Haz Razante (muestra paralela al haz).

La fibra recocida sin carga en la Figura 3.23, presentó las intensidades de sus planos similares a las de la fibra original, lo cual indica que la cantidad y el tamaño de los cristalitas no presentaron cambios de importancia en la dirección ecuatorial de la fibra. Esto comprueba que existió una relajación molecular y que probablemente fue afectada la fase amorfa; el mismo comportamiento es observado en el termograma correspondiente (Figura 3.22). Por otro lado, los planos (-110) y (100) de la fibra recocida bajo carga de 100 g presentan intensidades más bajas con respecto a la original, lo que indica un ligero reacomodo de fases que permitió incrementar el tamaño de los cristalitas, pero no en la dirección ecuatorial de la fibra.

Los valores de RTC de las muestras recocidas a 224 °C/6 h bajo cargas (Tabla 3.4), al ser comparados con los correspondientes de la muestra original (Tabla 3.5), indican una orientación preferencial de los cristales a ordenarse hacia los planos (010) y (100), mientras que la muestra recocida sin carga, presentó una orientación preferencial al plano (100). Esto indica que el empaquetamiento cristalino está dirigido hacia los planos (010) y (100) conforme incrementan las cargas, con la posibilidad de formación de estructuras Shish-kebab.

Tabla 3.4 Parámetros de cristalinidad mediante DRX de la fibra de PET recocido a 224 °C/6 h, obtenidos de muestras perpendiculares al haz de rayos X.

Libre					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d _{hkl} (Å)	CPI
010	85.903	0.919	0.313	5.021	0.239
-110	61.006	0.958	0.327	3.899	0.280
100	56.757	1.055	0.360	3.434	0.481

100g					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d _{hkl}	CPI
010	85.513	1.067	0.355	5.009	0.268
-110	62.242	0.903	0.301	3.891	0.262
100	58.103	1.033	0.344	3.438	0.469

300g					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d _{hkl}	CPI
010	86.396	1.027	0.344	5.012	0.261
-110	61.481	0.924	0.309	3.887	0.265
100	60.784	1.035	0.347	3.437	0.474

500 g					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d _{hkl} (Å)	CPI
010	84.570	1.023	0.345	5.012	0.261
-110	61.154	0.887	0.299	3.891	0.259
100	56.530	1.059	0.357	3.437	0.480

Tabla 3.5 Parámetros de cristalinidad para la fibra de PET original colocada perpendicular al haz de rayos X.

Original			
Reflexión	t (Å)	d_{hkl} (Å)	CPI
010	80.491	5.013	0.262
-110	57.500	3.903	0.297
100	50.900	3.437	0.441

El tamaño de cristalito t de la fibra original (Tabla 3.5), es superado por los de las fibras recocidas bajo cargas y sin cargas, hasta en un 10 % aproximadamente (Tabla 3.4). Sin embargo, con la carga máxima aplicada, el tamaño de los cristalitos crece en menor proporción.

Las distancias interplanares d_{hkl} en los cristalitos no presentaron cambios de importancia, lo cual asegura que la celda triclinica se conservó durante los recocidos, y que la variación en las intensidades es producto principalmente de los empaquetamientos y del aumento en la cristalinidad.

La Tabla 3.6 muestra que la fibra original inició con una cristalinidad relativa X_{rel} de aproximadamente 61 %, la cual fue incrementando con el aumento de las cargas aplicadas, alcanzando un máximo a partir de 300 g.

Tabla 3.6 Evolución de la cristalinidad relativa obtenida por DRX, de la fibra de PET recocida a 224 °C/6 h.

Muestra	X_{rel} (%)
Original	61.52
libre	62.98
100g	65.83
300g	67.47
500g	67.04

En base a los difractogramas de las fibras dispuestas paralela y perpendicularmente al haz de rayos X, se puede concluir que el recocido a 224 °C/6 h permitió incrementar la cristalinidad a partir de la fase amorfa ya existente o la liberada por efecto de la temperatura y que la orientación cristalina, fue conservada hacia la dirección axial de la fibra, sin importar si tuvo o no restricciones. Las restricciones mecánicas influyeron en el material de diferentes formas: sin carga, la distribución y el espesor de los cristalitos fue incrementado

sin lograr un crecimiento preferencial; con cargas, la cristalización por orientación fue posible, así como el crecimiento preferencial en la dirección axial de la fibra y la disminución en el espesor de los cristalitos para alcanzar un mejor empaquetamiento hacia los planos (010) y (100). Sin embargo, es posible que cargas superiores a 500 g, impidan un mayor crecimiento y empaquetamiento de los cristales ya que provocan la dislocación en algunas zonas cristalinas.

La presencia de orientaciones preferenciales hacia los planos (010) y (100) cuando las fibras recocidas fueron analizadas perpendicular y paralelamente al haz de rayos X, indican que el cristal triclinico presenta una inclinación hacia ambos planos [Yamashita, 1965].

3.4.2 Análisis de recocidos a una T_C de 120 °C/6 h.

Las fibras de poliéster recocidas a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas, fueron probadas mecánicamente a tensión obteniéndose las curvas esfuerzo-deformación que se muestran en la Figura 3.24. Todas las fibras presentaron un comportamiento mecánico similar, con una primera inflexión producto de la fase cristalina y una segunda inflexión ligeramente menos pronunciada, causada por la fluencia de la fase amorfa.

En la Figura 3.24 se observa claramente que los valores máximos de esfuerzo son prácticamente iguales. Sin embargo, las fibras recocidas con cargas incrementaron la extensión de la zona lineal inicial donde el módulo elástico es medido, así como la magnitud de este; las fibra recocidas con las cargas de 500 y 1000 g, superan el módulo de la fibra original, lo que indica que bajo estas condiciones se obtiene una fibra más rígida. Por otro lado, la segunda inflexión cada vez es mas notoria conforme se incrementan las cargas, lo cual indica que la fase amorfa presenta una elevada orientación; que permite a la fibra alcanzar gradualmente altos valores de esfuerzo y elevados porcentajes de deformación.

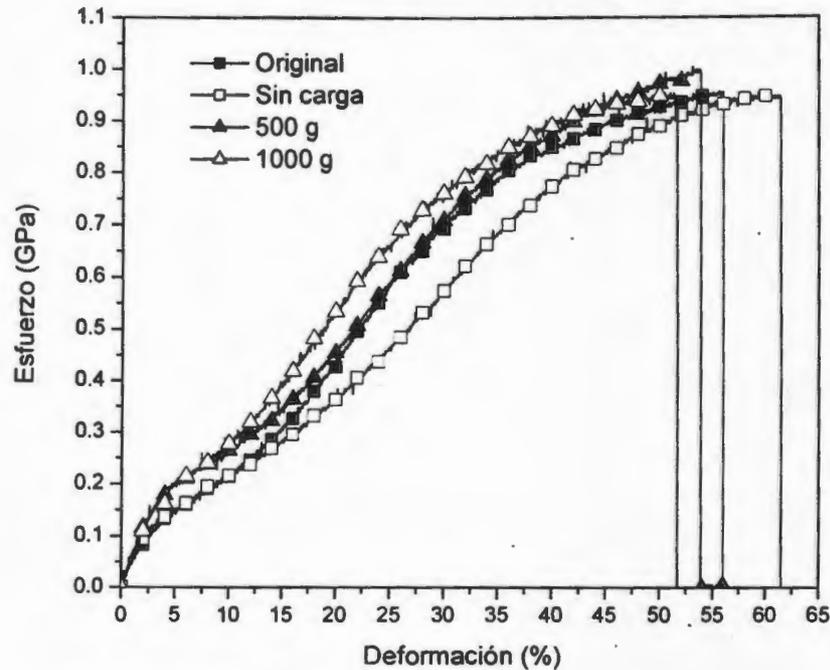


Figura 3.24 Curvas Esfuerzo vs. Deformación de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.

La Figura 3.25 (a, b y c) presenta las propiedades mecánicas promedio de las fibras de PET después de ser recocidas a 120 °C/6 h. Se puede observar el modulo, el esfuerzo y la deformación de las fibras recocidas libre y a 500 g, presentan valores superiores a la original, sin embargo, sus desviaciones estándar son muy amplias. Por otro lado, la carga de 1000 g influye negativamente en la fase cristalina, generando dislocaciones y la aparición de zonas amorfas (entre los cristales separados) que posteriormente son orientadas pero sin cristalizar. La carga de 1000 g puede ser la máxima carga soportable por la fibra, lo que genera en la fibra zonas próximas a la fractura.

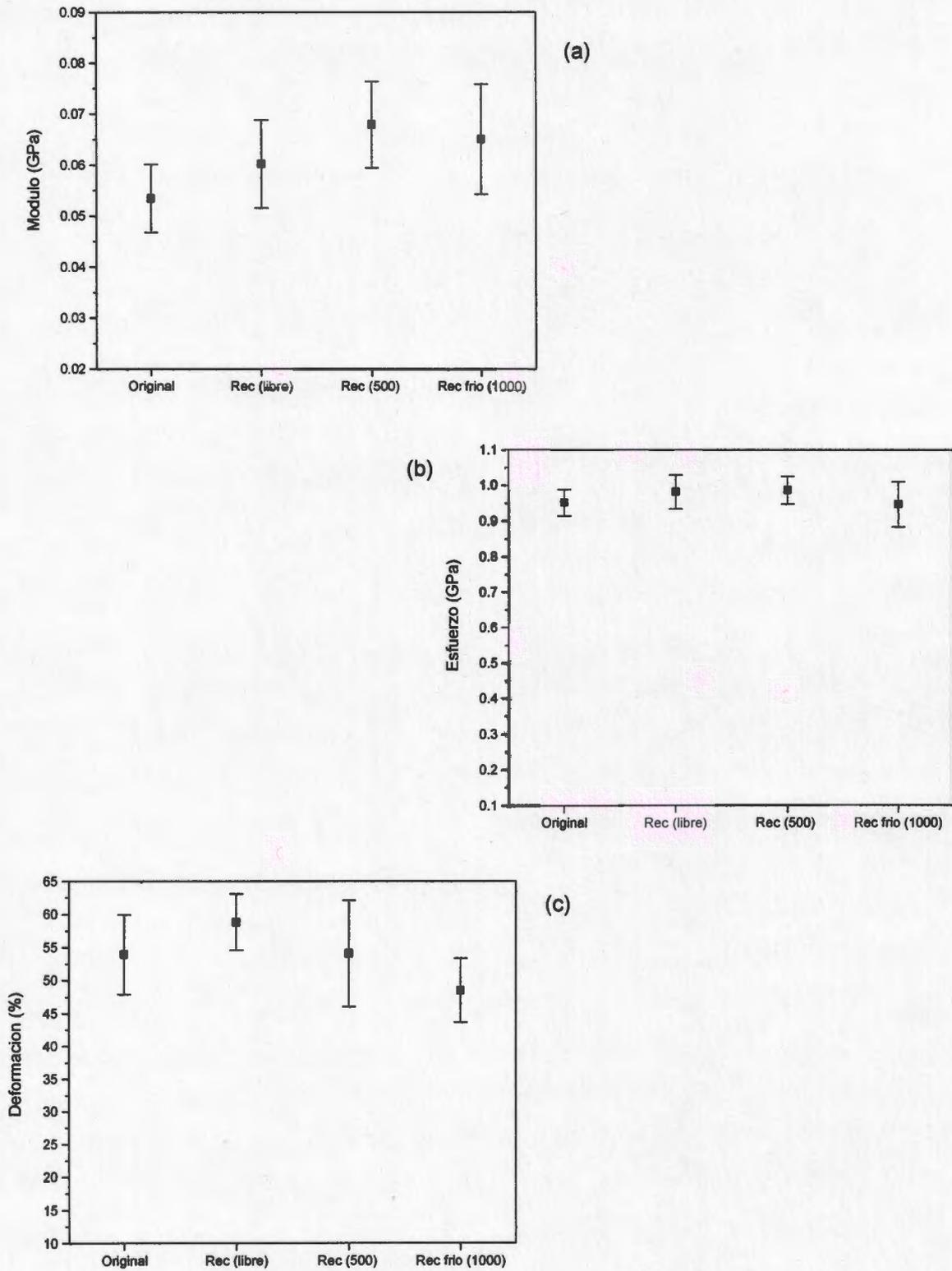


Figura 3.25 Propiedades mecánicas de la fibra de PET recocida a 120 °C/6h bajo diferentes restricciones mecánicas: (a) Modulo elástico (b) Esfuerzo ultimo (c) Deformación ultima.

La Figura 3.26 muestra los termogramas para las fibras recocidas a 120 °C/6 h, donde se observa como las cargas influyen en la distribución cristalina de la fibra, conservando los cristales originales. Claramente existe una mejor estabilidad térmica de los cristales pertenecientes a las endotermas I, II y III, respecto a la fibra original, cuando las fibras son recocidas a una carga de 500 g, siendo una de las causas el mejor empaquetamiento de los cristales o quizás, un aumento en el espesor de los mismos. Por otra parte, la carga de 1000 g aparentemente provocó que algunos cristales empaquetados pierdan su ordenamiento (dislocación) al grado de reducir el número de ellos, como lo demuestra la baja T_m de su endoterma. Es claro que la fibra sin carga conservó la morfología de la fibra original ya que presenta los mismos picos, y por efecto de la temperatura, las fases solo se reordenaron al grado de permitir un aumento en el número de los cristalitos, como lo demuestra el incremento en la altura de sus picos.

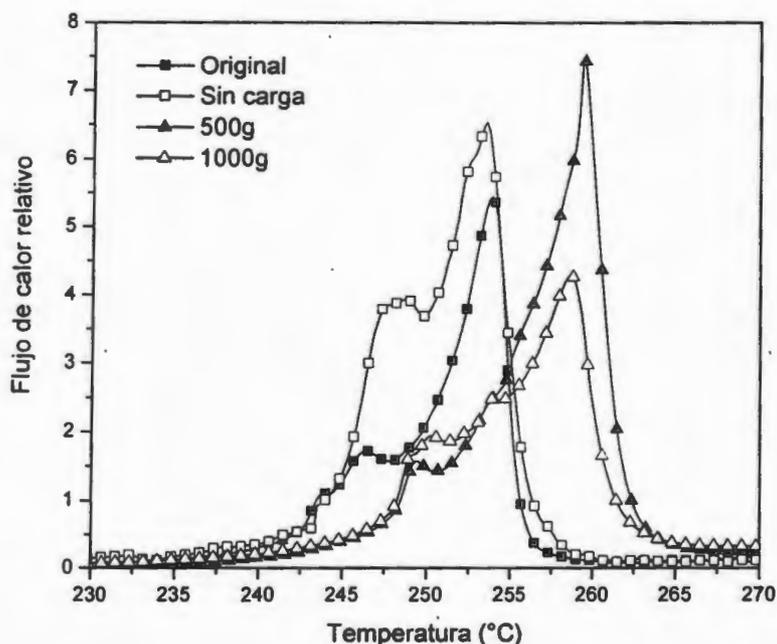


Figura 3.26 Endotermas de fusión de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h bajo diferentes restricciones mecánicas.

Las fibras de PET recocidas a 120 °C/6 h bajo las diferentes restricciones mecánicas, fueron también analizadas por DRX en posición perpendicular (Figura

3.27) y paralela (Figura 3.28) al haz de rayos X. Se puede observar que las reflexiones características de la celda triclinica presentan un ligero incremento en sus intensidades cuando el análisis es perpendicular, y casi imperceptiblemente cuando el análisis es paralelo al haz. Esto indica que el grado de cristalinidad de la fibra no presentó cambios importantes, pero si existe evidencia de que la morfología de los mismos fue alterada (Tabla 3.7).

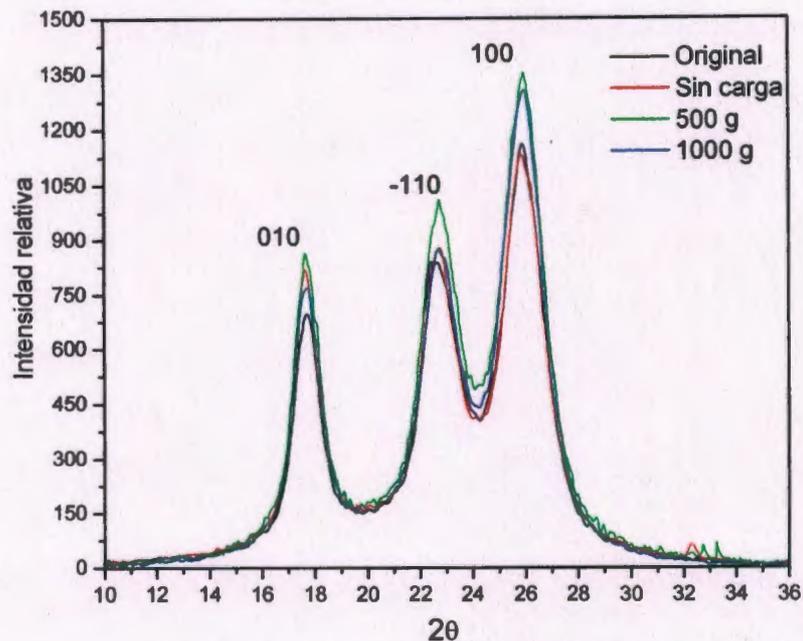


Figura 3.27 Patrones de XRD de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra perpendicular al haz).

El incremento en la intensidad del plano (010), de la fibra recocida sin carga, probablemente fue causado por ligeros reordenamientos producto de la liberación de esfuerzos internos moleculares, lo cual corresponde con el análisis realizado en sus termogramas correspondientes (Figura 3.26). Las fibras recocidas bajo la carga de 500 g, exhibieron un incremento proporcional de sus intensidades CPI (Tabla 3.7), producidas por un mejor empaquetamiento de los cristales; lo cual repercutió en sus endotermas de fusión (Figura 3.26).

Cuando la fibra es recocida con la carga de 1000 g (Figura 3.27), se observa una disminución en sus intensidades con respecto a las obtenidas con la carga de

500 g, siendo la posible causa la generación de dislocaciones y la presencia de fase amorfa entre los cristales. De acuerdo con los resultados de la Tabla 3.8, esta fibra alcanza la máxima cristalinidad lo cual no se refleja en sus intensidades. El aumento en la cristalinidad pudo haber ocurrido en un plano contrario al plano normal del haz de rayos X, lo cual contribuiría en la disminución de la intensidad de las reflexiones. Dicho plano puede ser el (010) el cual incrementa su intensidad cuando la posición de la fibra se encuentra paralela al haz de rayos X (Figura 3.28).

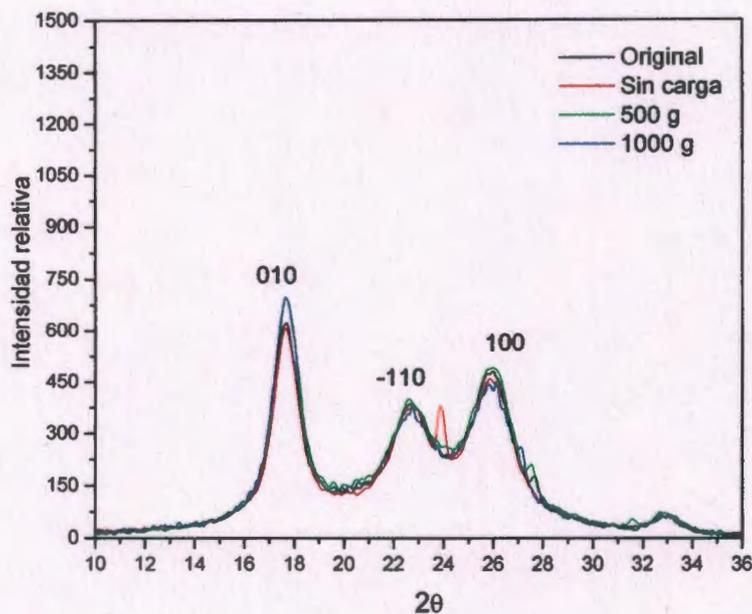


Figura 3.28 Patrones de XRD de la fibra de PET recocido a 120 °C/6 h obtenidos por haz razante (muestra paralela al haz).

La Figura 3.28 presenta los difractogramas de las fibras recocidas a 120 °C/6 h, donde resalta la similitud de las intensidades de las fibras recocida bajo cargas, con respecto a la original. Lo cual se comprueba con los valores de CPI (Tabla 3.7) que son semejantes a los obtenidos en la fibra original (Tabla 3.5). Esto indica que la distribución de los cristalitos no experimentó cambio alguno en la dirección ecuatorial de la fibra, cuando son recocidos bajo cargas. La existencia de una reflexión en la fibra recocida sin carga en el valor $2\theta = 24^\circ$ que corresponde al

plano (011), es indicativo de que algunos cristales cambiaron su orientación durante la relajación molecular.

La Tabla 3.7, presenta los parámetros de cristalinidad para el PET después de los recocidos a 120 °C/6 h, obtenidos de los difractogramas de la Figura 3.27. Si comparamos estos valores con la fibra original (Tabla 3.4), podemos ver que disminuyó el tamaño de los cristalitas t cuando eran aplicadas las cargas. Mientras que la mayor orientación preferencial relativa RTC fue dirigida hacia el plano (100), lo cual indica que existe un empaquetamiento en la dirección ecuatorial a la fibra.

Tabla 3.7 Parámetros de cristalinidad relativa mediante DRX de la fibra de PET recocida a 120 °C/6 h obtenidas de muestras perpendiculares al haz.

Libre					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d_{hkl} (Å)	CPI
010	80.017	1.141	0.371	5.025	0.293
-110	58.474	0.970	0.315	3.908	0.289
100	50.751	0.965	0.314	3.438	0.418

500 g					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d_{hkl} (Å)	CPI
010	77.699	1.043	0.345	5.019	0.270
-110	55.790	0.997	0.329	3.901	0.294
100	49.873	0.986	0.326	3.439	0.436

1000 g					
Reflexión	t (Å)	TC	RTC	d_{hkl} (Å)	CPI
010	77.669	1.031	0.346	5.016	0.266
-110	56.757	0.910	0.305	3.898	0.272
100	50.269	1.042	0.349	3.439	0.462

La Tabla 3.8 muestra una ligera disminución de la cristalinidad relativa X_{rel} cuando no existió restricción. Lo cual no repercutió en los valores de esfuerzo y deformación máximas de esta fibra, ya que fueron relativamente similares a los obtenidos con las otras fibras (Figura 3.25). Es claro que la cristalinidad en la muestra solo afectó el módulo (con incremento de la rigidez) sin embargo, la respuesta final del material a una carga aplicada fue proporcionada por la orientación de la fase amorfa. Esta última influyó en las orientaciones preferenciales RTC en los diversos planos y en un posible incremento de la cristalinidad como se observa en la Tabla 3.7 y 3.8, respectivamente.

Tabla 3.8 Evolución de la cristalinidad relativa obtenida por DRX, para las muestras recocidas a 120 °C/6 h.

Muestra	X _{rel} (%)
Original	61.52
Libre	59.38
500g	62.15
1000g	63.79

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que el grado de cristalinidad de las fibras cambió por efecto de las restricciones mecánicas y no por la temperatura de recocido, al grado que el tamaño original de los cristales presentes vario ligeramente para incrementar el empaquetamiento general de la zona cristalina y la orientación de la fase amorfa, aumentando así la estabilidad térmica de estas.

3.5 Influencia de la temperatura de recocido y la orientación inducida.

Si se comparan las endotermas correspondientes a las fibras que fueron las recocidas sin carga y con carga de 500 g, ambas a 224 y 120 °C/6 h, se puede observar como la temperatura de recocido y la orientación inducida por tensión, contribuyen en la perfección de los cristales presentes.

Claramente se observa en la Figura 3.29, que en el caso del recocido sin carga, la temperatura de 224 °C afecta las estructuras cristalinas originales, eliminando los cristales imperfectos o liberando zonas amorfas con alguna morfología próxima a cristalizar; quedando solo con los cristales térmicamente estables y con aquellas zonas orientadas que puedan cristalizar. Esto lo corrobora la endoterma correspondiente, la cual conserva sus tres picos sobrepuestos situados a menores T_m , pero con una menor entalpía de fusión (24.1 Jg^{-1}) respecto a la fibra original (34.2 Jg^{-1}).

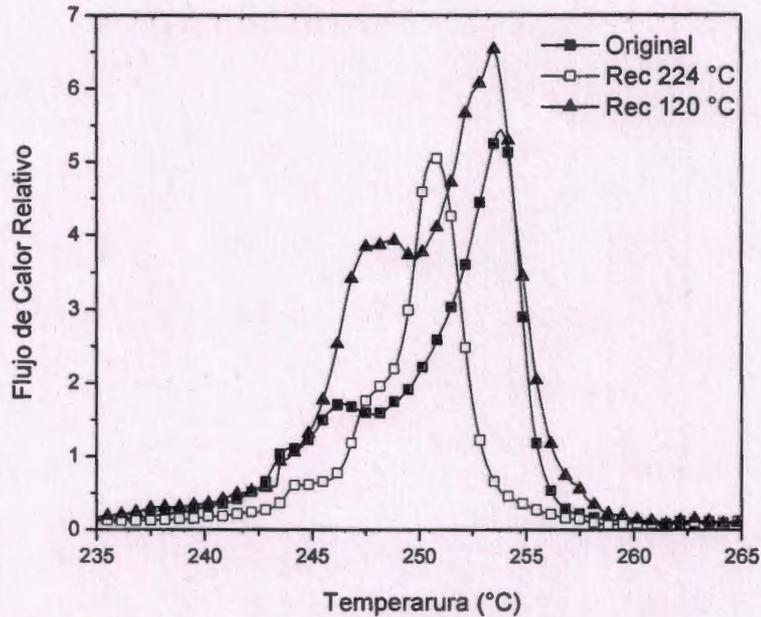


Figura 29. Endotermas de fusión de la fibra de PET recocida sin carga a 224 y 120 °C por 6 h.

La temperatura de 120 °C conservó las estructuras cristalinas originales y permitió la formación de zonas amorfas altamente orientadas por efecto de las cargas aplicadas; al parecer no fue posible incrementar el espesor de los cristalitos, ya que de haber sido así, la endoterma hubiera sido más estrecha y desplazada a mayores T_m . Aunque su entalpía de fusión fue la más elevada (50.9 Jg^{-1}).

El termograma de la fibra recocida a 224 °C bajo una carga constante de 500 g (Figura 3.30), muestra como la morfología de la fibra cambia completamente. Es posible que a esta temperatura los cristales imperfectos o zonas próximas a cristalizar pierdan su conformación, lo cual permite que al aplicar la tensión estas zonas puedan cristalizar y formar empaquetamientos térmicamente estables a esa temperatura.

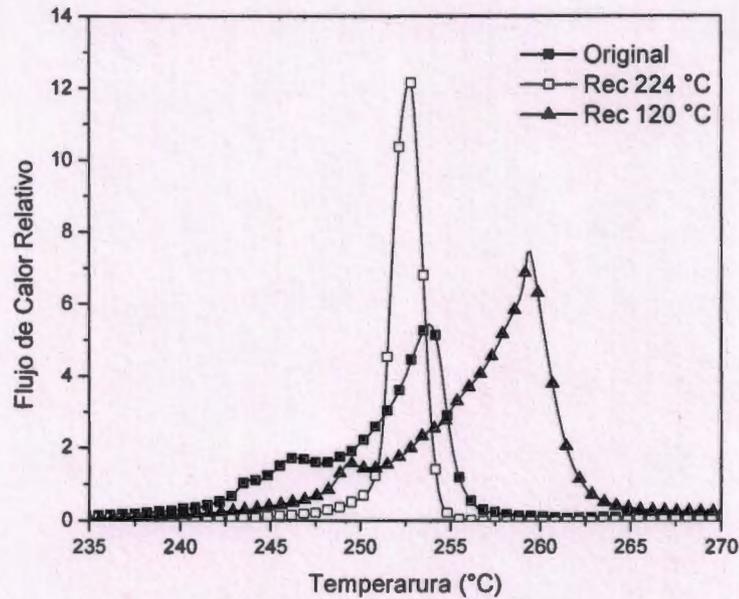


Figura 3.30 Endotermas de fusión de la fibra poliéster recocida bajo carga de 500g, a 224 y 120 °C por 6h.

Por otro lado, a la temperatura de 120 °C, las estructuras cristalinas de la fibra original incrementaron su estabilidad térmica (mayor T_m) y ligeramente su tamaño. Esto último, aparentemente pudo ser por un mejor empaquetamiento de los cristales originales, por efecto de la orientación inducida. Ya que el intervalo donde inicia la fusión de los cristales es amplio, lo cual indica que no fue posible eliminar los cristales imperfectos como ocurrió al aplicar una temperatura de 224 °C.

CONCLUSIONES

1. La fibra de Poli(Etilen Tereftalato) al ser analizada por DRX, presentó características de un material semicristalino altamente orientado.
2. El proceso de templado rápido en nitrógeno líquido para obtener muestras amorfas obtenidas a partir de fibra fundida de PET, fue aceptable ya que por DRX no mostró la existencia de material cristalino.
3. El PET presentó, en las pruebas de cristalización isotérmica, exotermas bien delimitadas en el intervalo de temperaturas de cristalización de 200 a 226 °C.
4. Las pruebas de cristalización no-isotérmica demostraron que las velocidades de calentamiento superiores a 20 °C/min, no permiten el control de la cristalización. El análisis de Osawa indicó que a estas velocidades, los procesos primarios de cristalización no son los únicos presentes en el transcurso de las pruebas.
5. Los análisis de la cinética de cristalización isotérmica y no-isotérmica fueron realizados satisfactoriamente, obteniendo las correspondientes constantes (Avrami y Ozawa) con valores fraccionales que corresponden al desarrollo de la cristalización primaria durante el transcurso de todas las pruebas. Donde el mecanismo de cristalización tuvo una tendencia hacia el crecimiento tridimensional esferulítico a partir de núcleos heterogéneos (nucleación instantánea).
6. La presencia de múltiples endotermas fueron relacionadas con los cristales formados al final de la cristalización primaria (endoterma III) y a los cristales formados al inicio de la cristalización primaria (endoterma II); además de los

formados por la recristalización (durante el barrido dinámico) de los cristales fusionados (endoterma I).

7. En base al DSC y DRX se observó que el mayor crecimiento de la estructura global cristalina (cristalitos lamelares), depende de la temperatura de cristalización y de que tan cerca se encuentre de su temperatura de fusión.
8. Mediante DRX, fue posible determinar las orientaciones preferenciales de las estructuras cristalinas originales y de los empaquetamientos, así como la evolución de la cristalinidad por efecto de la cristalinidad inducida
9. Por DSC, se observó que el PET orientado, cuando es recocido y carece de restricciones mecánicas, presenta dos comportamientos: sufre relajación molecular y cristalización cuando se encuentra a temperaturas cercanas a la T_g ; en tanto a temperaturas cercanas a la T_m , solo presenta relajación y un aumento de la fase amorfa. Así mismo, se determinó que la estabilidad térmica de la fibra de poliéster dependió de la orientación cristalina y amorfa, y no solo del grado de cristalinidad y la perfección de los cristales presentes.
10. La morfología cristalina de un material orientado se conserva aun después de recocidos con y sin restricciones, a temperaturas cercanas a la T_g .
11. La tenacidad de la fibra de PET fue determinada por el nivel de orientación en la fase amorfa, cuya evolución de la orientación era observada en la segunda inflexión de la curva Esfuerzo-Deformación, la cual era menos notoria a medida que incrementaban las cargas aplicadas a temperaturas cercanas a la T_g .
12. La rigidez (modulo) de la fibra de PET incrementó cuando los recocidos fueron realizados bajo carga constante y a diferentes temperaturas. Mientras que los recocidos realizados sin carga y a temperaturas cercanas a la T_m , provocaron una disminución en la rigidez por efecto de procesos de relajación molecular.
13. La carga aplicada mejora la orientación de las fases (amorfa-cristalina) e influye en la reducción del espesor de los cristalitos y/o en el nivel de empaquetamiento molecular, cuando son aplicadas cerca de la T_m . Sin embargo, con el aumento de las cargas se observó que el grado de cristalinidad se conserva y las propiedades mecánicas y térmicas disminuyen

por efecto de dislocaciones en los empaquetamientos, los cuales se hacen presentes a temperaturas cercanas a la T_g .

14. A partir de material orientado es más factible controlar y establecer diversas características mecánicas y morfológicas, dependiendo del tipo de carga y la temperatura de recocido.

REFERENCIAS

- Abhiraman A. S., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 583 (1983).
- Alfonso G. C., Pedemonte E. y Ponzetti L., *Polymer*, **20**, 104 (1979).
- Andrews A. H., *Proc. R. Soc. London A* **270**, 232 (1962).
- Avrami J. M., *Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941)
- Bell J. P. y Murallama T., *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1959 (1969).
- Blundell D. J., Beckett D. R. y Willcocks P. H., *Polymer* **22**, 704 (1981).
- Bragato G. y Gianotti G., *Eur. Polym. J.* **19**, 803 (1983).
- Chang C. L. y Chiu W. Y., *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 855 (1993).
- Chanzy H., *Treatise on Materials Science and Technology*, vol. 10, Parte A, Ed. Schultz, 1976.
- Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Edition, Addison-Wesley, 1978.
- Daubeny R. P., C. W. Bunn y C. J. Brown, *Proc. R. Soc. London A* **226**, 531 (1954).
- Fisher E. W. y Schmidt G., *Ang. Chem.* **74**, 551 (1962).
- Fontaine F., Ledent J., Groeninckx G. y Reynaers H., *Polymer*, **23**, 185 (1982).
- Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2857 (1962).
- Geil P. H., *Polymer Single Crystals*, Wiley-Interscience, New York, 1964.
- Goler V., Sachs F. y Sachs G., *Z. Phys.* **77**, 281 (1932).
- Groeninckx G., Reynaers H., Berghmans H. y Smets G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1311 (1980).
- Groeninckx G. y Reynaers H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1325 (1982).
- Hay J. N. y Millis P. J., *Polymer* **23**, 1380 (1982).
- Hay J. N., Fitzgerald P. A. y Wiles M., *Polymer* **17**, 1015 (1976).
- Holdsworth P. J. y Turner-Jones A., *Polymer.*, **12**, 195 (1971).
- Hoffman J. D. y Lauritzen J. L., *J. Appl. Phys.*, **44**, 4340 (1973).
- Hoffman J. D. y Weeks J. J., *J. Chem. Physics*, **42**, 4301 (1965).

- Hiroshi K. y Masaruck. *Macromolecules* **27**, 5877 (1994).
- Jaffe M. y Wunderlich B., *Kolloid Z. Z. Polymer.*, **216**, 203 (1979).
- Johnson W. A. Mehl R. F., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, **135**, 416 (1939).
- Krigbaum W. R. y Roe R. J., *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 4391 (1964).
- LeBourvellec G. y Monnerie L., *Polymer* **27**, 856 (1986).
- Mandelkern L., *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1964.
- Mandelkern L., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **68**, 310 (1979).
- Matyi R. J. y Crist B., *J. Macromol., Sci.-Phys.* **16**, 15 (1979).
- Mizushima S. y Shimanouchi T., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1320 (1949).
- Mueller F. H. y Martín H., *J. Polym. Sci. Part C* **6**, 83 (1964).
- Ozawa T., *Polymer* **12**, 150 (1971).
- Penningns A. J., *Crystal Growth*, Pag. 389, Pergamon, Oxford, 1967.
- Peszkin P. N. y schultz J. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **24**, 2591 (1986).
- Raheil I. A. M., *Polym. Int.*, **35**, 189 (1994).
- Roberts R. C., *Polym. Lond.*, **10**, 117 (1969).
- Roberts R. C., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **8**, 381 (1970).
- Smith F. y Steward R. D., *Polymer* **15**, 283 (1974).
- Snyder R. G., Krause S. J. y Séller J. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **16**, 1593 (1978).
- Stejny J., Dlugosz J. y Keller A., *J. Mater. Sci.* **14**, 1291 (1977).
- Strobl R.G., Engelke T., Meier H. y Urban G., *Colloid. Polym. Sci* **260**, 394 (1982).
- Sweet G. E. y Bell J. P., *J. Polym. Sci. Part A-2*, **10**, 1273 (1972).
- Turnbull D. y Fisher J. C., *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
- Van Vlack L. H., *Elements of Materiales Science*, Addison-Wesley, Inc., Mass., 1964.
- Wegner G., *Faraday Discuss. Roy. Soc. Chem.* **68**, 494 (1979).
- Wunderlich B., *Macromolecular physics*, Vol. 1-3, Academic Press, New York, 1973, 1976, 1980.
- Yamashita Y., *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 81 (1965).
- Zhou Ch. y Clough S. B., *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 65 (1988).
- Ziabicki A. y Jarecki L., *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 332 (1978).