

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE FARMACIA
Madrid, 1996**

**TESIS DOCTORAL
Isabel Quijada Garrido**

**DIFUSIÓN, SOLUBILIDAD E INTERACCIONES
DE ERUCAMIDA (13-CIS-DOCOSENAMIDA) EN
POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (i-PP)**

DIRECTORES:

**Dr. D. José Manuel Barrales-Rienda
Dr^a. D^a. Gloria Frutos Cabanillas**

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Ponente: Sr. Dr.

TRIBUNAL

Presidente: Sr. Dr. Francisco Garín Blanco

Vocal: Sr. Dr. José X. Lustres Garín

Vocal: Sr. Dr. José X. Gómez Ribelles

Vocal: Sr. Dr. José M. Porcía Cende

Secretario: Sr. Dr. Juan J. Freije Gómez

A mis padres

Los trabajos correspondientes a la presente Memoria han sido llevados a cabo en el Departamento de Química-Física de Polímeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.), Madrid, bajo la dirección del Dr. D. José Manuel Barrales-Rienda, Profesor de Investigación del C.S.I.C. y de la Dr^a. D^a. Gloria Frutos Cabanillas, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Estadística e Investigación Operativa de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid., a quienes deseo expresar mi mas sincero agradecimiento por la ayuda prestada y permanente magisterio durante la realización de la misma.

Deseo agradecer de forma parecida al Dr. D. Pedro Antonio Galera Gómez, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Química-Física Farmacéutica de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid haber aceptado ser mi tutor, así como por sus consejos permanentes durante todo el tiempo que ha durado el desarrollo del trabajo de la misma, así como durante su preparación.

Igualmente deseo agradecer el mantenimiento de tipo económico que he tenido durante la realización de la misma a través del disfrute de una Beca de Formación del Personal Investigador y Técnico del Plan Regional de Investigación concedida por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid. Este trabajo también se ha beneficiado de los fondos económicos del Proyecto de Investigación PB 92-0773-03-1 de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) del Ministerio de Educación y Ciencia.

De mis agradecimientos son igualmente participes el Prof. Dr. D. José Manuel Pereña Conde, y los Drs. D^a. María del Mar Carmen López-González, D^a. María del Rosario Benavente Castro y D. Ernesto Pérez Tabernero y a D. Victor Manuel Cabrera Martín Diplomado Especializado del Departamento de Química-Física de Polímeros por su valiosa ayuda y consejos prestados durante diversas etapas del trabajo que se presenta en esta Memoria.

Quisiera agradecer al Dr. D. José Luis García Fierro Profesor de Investigación del C.S.I.C. y a D. Lucio Alejo Espinoza del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C. de Cantoblanco de Madrid su colaboración en la realización de las curvas de desorción.

Quisiera también dar mis mas expresivas y especiales gracias al Dr. D. J. M. Palacios Latasa, Profesor de Investigación del C.S.I.C. y a la Sr^a. D^a Loreto Bajón Román, Diplomada Especializada en Investigación del C.S.I.C. del Departamento de Microscopía Electrónica del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de C.S.I.C. de Cantoblanco, Madrid, por la preparación de muestras y obtención de las microfotografías de microscopía electrónica.

Deseo agradecer especialmente a todos mis amigos del Instituto, los consejos, ayuda y tiempo que me prestaron.

Parte de los trabajos experimentales de la presente Tesis Doctoral no hubieran sido posibles sin la cooperación de la Compañía Española de Petroleos, S. A. (CEPSA) a través de un Contrato de Investigación y la continua y estrecha colaboración con los Drs. D. Pedro Miró, Director del Centro, del Dr. D. José Gómez Martinench Jefe del Departamento de Análisis por su generosa cesión de la columna capilar cromatográfica empleada en la determinación cuantitativa de erucamida y sobre todo por el procedimiento que se ha empleado y sus precisas recomendaciones para un problema tan delicado como es la determinación cuantitativa de este producto mediante GLC y finalmente al Dr. D. José María Mazón-Arechederra del Departamento de Polímeros por la preparación del masterbatch de erucamida al 6 % (CEPSLIP6), todos ellos del Centro de Investigación y Desarrollo de la Compañía Española de Petroleos, S. A. de Torroón de Ardoz (MADRID).

La Memoria que constituye la presente Tesis Doctoral tampoco hubiese sido posible sin la colaboración de una serie de empresas entre las que no quisiera dejar de expresar mi mas sincero agradecimiento y mi aprecio por su inestimable ayuda al Dr. A. Bisbal de DISPER, S. A. de San Andreu de la Barca (Barcelona/España) por su generoso suministro de filme de polipropileno libre de aditivos de Hostalen PPN 1060 que fue expresamente preparado para llevar a cabo una parte de la presente serie de experimentos, así como por la granza virgen del mismo. Y a los Drs. Miguel Angel Martín, Elena Gil y Alberto Cella de la División Química de AKZO CHEMICALS, S.A. del Prat de Llobregat (Barcelona/España) por el generoso suministro de una serie de diversas muestras de Erucamida empleadas durante la realización del presente trabajo.

Y finalmente quiero manifestar mi gratitud a todas aquellas personas que han hecho de una forma u otra la realización del presente trabajo y a mis compañeros del Departamento de Química-Física de Polímeros y a los miembros del Instituto en general, la colaboración prestada para la realización de este trabajo.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. PARTE EXPERIMENTAL	3
II. 1. MATERIALES	3
II.1.1. Caracterización	4
II.1.1.1. Densidad	4
II.1.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C (¹³ C-NMR)	4
II.1.1.3. Distribución de Peso Molecular (MWD)	4
II.2. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	5
II.2.1. Preparación de Mezclas	5
II.2.2. Preparación de Filmes	5
II.2.3. Preparación de Probetas para Fracturación	6
II.2.4. Preparación de la Pastilla Fuente de Erucamida	6
II.2.5. Preparación de Láminas	6
II.2.6. Calorimetría Diferencial Programada (DSC)	7
II.2.7. Difracción de Rayos X a Altos Ángulos (WAXS)	7
II.2.8. Microscopía Óptica de Luz Polarizada	8
II.2.9. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	8
II.2.10. Análisis Diferencial Termo Mecanodinámico (DMTA)	9
II.2.11. Análisis Termo Dieléctrico (DETA)	10
II.2.12. Célula de Difusión	10
II.2.13. Análisis del Contenido en Erucamida	11
II.2.14. Calibrado del Cromatógrafo de Gases	13
II.2.15. Balanza de Desorción	14
III. SOLUBILIDAD DE ERUCAMIDA EN I-PP. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE SUS MEZCLAS	15
III.1. INTRODUCCIÓN	15
III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17

III.2.1. Calorimetría Diferencial Programada (DSC)	17
III.2.1.1. Temperatura de Fusión y Entalpía de Fusión	17
III.2.1.2. Temperatura de Transición Vítreas	29
III.2.1.3. Cristalinidad del i-PP	30
III.2.1.4. Modelo para el Sistema de Erucamida/i-PP	31
III.2.2. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXS)	34
III.2.3. Cristalización Isoterma	39
A. Morfología de las Esferulitas	39
B. Velocidad de Crecimiento Esferulítico G	45
III.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	50
IV. PROPIEDADES MECANODINÁMICAS Y DIELECTRICAS	55
IV.1. INTRODUCCIÓN	55
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
IV.2.1. Análisis Termo Mecanodinámico (DMTA)	57
IV.2.1.1. Relaciones Mecanodinámicas del i-PP	57
Relajación α	57
Relajación β	59
Relajación γ	60
IV.2.1.2. Relaciones Mecanodinámicas de la Erucamida	61
IV.2.1.3. Propiedades Mecanodinámicas de las Mezclas Erucamida/iPP	62
IV.2.1.4. Energía de Activación	75
IV.2.2. Análisis Termo Dielectrico (DETA)	78
V. DIFUSIÓN	84
V.1. INTRODUCCIÓN	84
V.2. ABSORCIÓN	88
V.2.1. Modelo de Difusión de Fick	88
V.2.1.1. Consideraciones Teóricas	88
V.2.1.2. Ajuste de los Resultados Experimentales al Modelo de Fick ..	90
V.2.2. Modelos de Difusión No Fickianos	103
V.2.2.1. Difusión Controlada por Relajación: Caso II	103
V.2.2.2. Modelo Semiempírico de Sorción	108

V.2.2.3. Morfología de Polímeros Semicristalinos	109
V.2.2.3.1. Modelo de Dos Fases.	109
V.2.2.3.2. Modelo de Tres Fases	112
V.2.2.3.3. Modelo del Mosaico	114
V.2.2.3.4. Modelo de los "Bolsillos Amorfos"	115
V.2.2.3.5. Esferulita	116
V.2.2.4. Ajuste de los Resultados Experimentales al Modelo Semiempírico de Sorción	120
V.2.3. Difusión de Erucamida en Poliamida-12	135
V.2.4. Cálculo del Coeficiente de Difusión en función de la Concentración	137
V.2.5. Dependencia del Coeficiente de Difusión con el Volumen Libre	145
V.3. DESORCIÓN	147
V.3.1. Consideraciones Teóricas	147
V.3.2. Resultados y Discusión	149
V.3.2.1. Modelo de difusión de Fick	149
V.3.2.2. Modelo para Mezclas con Alto Contenido en Erucamida ...	157
VI. CONCLUSIONES	165
VII. BIBLIOGRAFÍA	168

I. INTRODUCCIÓN

Existe en la actualidad una gran demanda de filmes de polipropileno de todo tipo con unas características de lo más variadas. Monocapas, multicapas, materiales barrera, materiales para atmósfera controlada, etc. Sus aplicaciones van desde la Industria del envasado de productos alimentarios en particular hasta la del envasado y embalaje de una forma general. Estos filmes, en sus diferentes formulaciones, aparte de cumplir una serie de requisitos intrínsecos y otros extrínsecos para su preparación, manejo y aplicación y en definitiva de su utilización, tienen que satisfacer dos funciones fundamentales. En primer lugar, que en las cadenas de envasado o embalaje, puedan ser fácilmente manipulados por la maquinaria correspondiente y que no se presenten fenómenos de electrización, adhesión, etc., entre el filme y el producto o entre filme y filme o entre el filme y alguna parte de la máquina, etc. Es decir, que presente buenas propiedades de deslizamiento y antibloqueo que se puedan cuantificar. Para ello, durante la fabricación del filme e incorporación a las materias primas se le agregan los aditivos conocidos como de deslizamiento y antibloqueo. Los aditivos de deslizamiento más comúnmente utilizados en el i-PP son las amidas de ácidos grasos de cadena larga.^{1,2} Las amidas utilizadas como agentes de deslizamiento reducen también el bloqueo entre las superficies de los filmes. Como una regla general, puede decirse que el mejor agente de deslizamiento no es necesariamente el mejor agente antibloqueo. La oleamida es uno de estos aditivos de deslizamiento y antibloqueo que está sustituyendo a la oleamida por su más alto punto de fusión y su mayor resistencia al calor.³ Estos aditivos, una vez fabricado el filme y en cantidades y tiempos diversos migran a la superficie del mismo confiriéndole esas propiedades que acabamos de mencionar y por tanto haciéndole apto para su utilización. Ni que decir tiene que estos aditivos aparte de conferir esas propiedades deben cumplir con una serie de requisitos, como por ejemplo, los de tipo sanitario, etc. Unos y otros los hacen adecuados para su empleo. Existen otras aplicaciones, y por ello otra parte de la producción se emplea para recubrir las tapas de libros flexibles, folletos litografiados, y otros productos manufacturados de la Industria de Artes Gráficas. En estas aplicaciones el filme de polipropileno constituye la última capa, por lo que es importante, por un lado que el acabado de la superficie sea agradable y que tenga el aspecto de superficie fotográfica y por otro, que esta última capa haga impermeables los objetos que recubre, protegiéndolos del agua, sudor de la mano, y en general de suciedades. Muchas veces se presentan problemas de adhesión de las tapas la superficie del filme. Un defecto de aditivo, como en el caso anterior, dificulta el funcionamiento de la maquinaria, y un exceso, hace que las propiedades de los adhesivos

que se emplean, para unir el filme al cartón, se vean alteradas en el sentido de que el material compuesto blanquea, deja burbujas, se despega, etc., en definitiva, deja un producto deteriorado, mal acabado, con las consiguientes pérdidas y creación de residuos que no fácilmente reciclables.

Por todas las cosas que acabamos de exponer es por lo que el estudio de la difusión de estos aditivos a través de la matriz polimérica, y migración del mismo son de gran importancia para realizar una acertada dosificación. No existen datos en la literatura al respecto e incluso las empresas suministradoras de este tipo de productos poseen información muy fragmentaria y siempre insuficiente para una buena utilización de los mismos. Los conocimientos que utiliza la Industria en este sector son meramente empíricos.

Este problema no ha sido atacado adecuadamente para conocer las funciones de los aditivos, en general, y del sistema formado por la erucamida y el polipropileno isotáctico particular.

Es por todo ello, por lo que se ha pensado estudiar el problema desde su base con un planteamiento riguroso y científico. Las aportaciones que podamos hacer a este respecto pueden ser interesantes. En definitiva tenemos dos problemas, uno el de la interacción termodinámica entre el aditivo y la base polimérica que forman el filme y otro, el problema cinético, es decir, cómo y cuando tiene lugar esta migración hasta la superficie y de qué manera se realiza la misma, además del posible control de la cantidad por unidad de superficie en cada caso y de su dependencia con la temperatura.

Bajo el denominador común de migración, hay un amplio y variado campo de procesos de tipo físico y de interacciones que implican al polímero, los constituyentes del filme y alrededores. Estos, por ejemplo incluyen, la difusión de los aditivos, su solubilidad en la matriz polimérica, cómo afectan éstos a la cristalinidad de la misma, sus interacciones termodinámicas, que son las que al fin y al cabo determinan que sean compatibles o incompatibles, movimientos moleculares, etc., El estudio desarrollado sobre la difusión de la erucamida en polipropileno isotáctico se ha realizado teniendo en cuenta todos estos aspectos y algunos otros pormenores. Los resultados que se han obtenido son interesantes tanto desde el punto de vista académico, como desde el punto de vista de su aplicación a problemas concretos muy interesantes dentro del campo de la utilización de filmes de materiales plásticos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIALES

Polipropileno $[-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_3)-]_n$

La granza y los filmes de polipropileno isotáctico de 40 μm de espesor utilizados, han sido de Hostalen PPN 1060, sin aditivos; fueron suministrados por Disper, S. A. Sant Andreu de la Barca (Barcelona/Spain), con un índice de fluidez nominal de MFI= 9 g/10 min. a 230 °C y 5 N, una densidad nominal a 23 °C de 0.905 g.cm³, y un 54.2 % de cristalinidad..

Erucamida (13-cis-docosenamida) $(\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}_2)$

Se utilizó una muestra comercial de ARMOSLIP (EXP) Beads con un 97 % de pureza (determinada por CGLC), suministrada gratuitamente por AKZO Chemicals, S.A. División Química, El Prat de Llobregat (Barcelona/Spain). Su punto de fusión determinado mediante DSC a una velocidad de calentamiento de $R_H = 20.0$ K/min. fue de 86 °C. Se empleó para la elaboración de las mezclas y como material estándar para el calibrado del cromatógrafo.

Masterbatch de Erucamida/Polipropileno al 6 % en peso

Un concentrado (masterbatch) de un 6 % de erucamida en polipropileno, CEP SLIP6, utilizado para la fabricación de la pastilla fuente de erucamida en los experimentos de difusión, fue suministrado por el Departamento de Investigación de Polímeros del Centro de Investigación de la Compañía Española de Petróleos, S.A. Torrejón de Ardoz (Madrid/Spain).

Ácido esteárico

Se utilizó ácido esteárico de 99 % de pureza (Fluka, A.G.) como patrón interno para las determinaciones cromatográficas de erucamida.

Cloroformo

Se utilizó un cloroformo de grado analítico sin ningún tratamiento previo (Quimicén, S.A., Madrid/Spain) para las extracciones de erucamida en el Soxhlet.

II.1.1. Caracterización

II.1.1.1. Densidad

La densidad del i-PP puro, determinada mediante una técnica de flotación y picnometría fue de 0.898 g.cm^{-3} , que corresponde con una grado de cristalinidad del 54.2 %, calculado mediante la siguiente relación:

$$X_c(\%) = \frac{\rho_c}{\rho} \left[\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right] \cdot 100$$

donde X_c es el grado de cristalinidad, ρ_c es la densidad del polímero totalmente cristalino, ρ es la densidad de la muestra cuya cristalinidad se quiere determinar y ρ_a es la densidad del polímero totalmente amorfo.

Para este cálculo se consideraron las siguientes densidades del cristal y del amorfo:⁴
 $\rho_c = 0.943 \text{ g.cm}^{-3}$ y $\rho_a = 0.850 \text{ g.cm}^{-3}$.

Este valor de la cristalinidad está de acuerdo con el estimado mediante calorimetría diferencial programada del 50.0 % para una muestra con la misma historia térmica.

II.1.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR)

La fracción de pentadas isotácticas (IPF=0.92) se evaluó mediante espectroscopía de ^{13}C -NMR, utilizando un espectrómetro Bruker AC300 operando a 75.47 MHz y 7.046 T. El espectro se realizó en solución de 1,3,5-triclorobenceno a 393 K utilizando $\text{Cl}_4\text{C}_2\text{D}_2$ como patrón interno.

II.1.1.3. Distribución de Peso Molecular (MWD)

Los pesos moleculares promedios y factor de polidispersidad (pesos moleculares en daltons (g.mol^{-1}), $\bar{M}_n = 9.79 \times 10^4$; $\bar{M}_w = 4.35 \times 10^5$; $\bar{M}_z = 3.34 \times 10^6$; $\bar{M}_v = 3.18 \times 10^5$ y $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 0.44$) se determinaron mediante Cromatografía de Permeación de Gel con un Cromatógrafo Waters modelo ALC/GPC 150 a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en 1,3,5-triclorobenceno, siguiendo las técnicas estándar.

II.2. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.2.1. Preparación de Mezclas

Las mezclas se prepararon en seco en un mezclador de fabricación casera, el i-PP se fundió a la temperatura de 240 °C y entonces se incorporó la erucamida. La mezcla se mantuvo con agitación constante y con una corriente de N₂ durante 10 minutos. Con el fin de prevenir la degradación oxidativa, se añadió un antioxidante, el IRGANOX 1076 (Ciba-Geigi, Basel/Switzerland). En cada caso se prepararon alrededor de 15 g de mezcla.

La composición real de cada una de las mezclas se determinó por diferencia de pesada, mediante la extracción a reflujo de una muestra de cada una de ellas en un Soxhlet con 100 mL de cloroformo durante dos horas y media, tiempo que consideramos suficiente para la completa extracción del aditivo. El material una vez extraído se secó a presión reducida a la temperatura de 70°C, hasta que se alcanzó una pesada constante. Este peso se consideró como el contenido de i-PP en la mezcla. El contenido en erucamida se determinó mediante cromatografía capilar gas-líquido (CGLC) a partir del extracto clorofórmico, siguiendo un método que explicaremos en detalle en el apartado II.2.13.

II.2.2. Preparación de Filmes

Los filmes que se utilizaron posteriormente para las medidas de calorimetría diferencial programada (DSC), rayos X a ángulos altos (WAXS), análisis termo mecanodinámico (DMTA) y análisis termo dieléctrico (DETA), se prepararon a partir de las mezclas, mediante moldeo por compresión entre dos planchas de latón recubiertas con aluminio, en una prensa automática Collins Modelo 300, aplicando el siguiente programa de presión y temperatura a los platos:

- 1.- 3 minutos a la presión de 5 bar y 200 °C.
- 2.- 3 minutos a la presión de 10 bar y 200 °C.
- 3.- 5 minutos a la presión de 35 bar y 200 °C.
- 4.- Enfriamiento rápido entre platos refrigerados con agua fría durante 5 minutos a la presión de 35 bar.

Las presiones y los tiempos, se escogieron mediante tanteo previo por el método de ensayo y error. Se intentó que el tiempo fuese el suficiente para que las características de los filmes fuesen buenas, pero el mínimo para evitar la degradación del mismo. La temperatura aplicada fue la necesaria para que fundiese la mezcla.

II.2.3. Preparación de Probetas para Fracturación

Las probetas, preparadas a partir de las mezclas y empleadas en los experimentos de microscopía electrónica de barrido (SEM), de $2 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$ se moldearon por compresión en la misma prensa que los filmes, aplicando el siguiente programa de presión y temperatura a los platos:

- 1.- 3 minutos a la presión de 5 bar y 200 °C.
- 2.- 2 minutos a la presión de 35 bar y 200 °C.
- 3.- 3 minutos a la presión de 120 bar y 200 °C.
- 4.- Enfriamiento rápido entre platos refrigerados con agua fría durante 5 minutos a la presión de 120 bar.

Los criterios seguidos para la elección de estas condiciones fueron los mismos que en la preparación de filmes.

II.2.4. Preparación de la Pastilla Fuente de Erucamida

La pastilla utilizada como fuente de erucamida tenía un diámetro de 6 cm y 0.3 cm de espesor y se fabricó a partir de un masterbatch del 6 % de erucamida. El molde estaba compuesto por dos planchas de latón entre las cuales se situaba otra con un espesor de 3 mm y una apertura circular de 6 cm de diámetro, que va a servir para poner en su interior el masterbatch. El conjunto se introdujo en una prensa automática Collin 300 y se le aplicó el siguiente programa de temperatura y presión:

- 1.- 5 minutos a la presión de 2 bar y 210 °C.
- 2.- 3 minutos a la presión de 50 bar y 210 °C.
- 3.- 5 minutos a la presión de 120 bar y 210 °C.
- 4.- Enfriamiento entre platos refrigerados con agua fría durante 5 minutos a la presión de 140 bar.

Los criterios seguidos para la elección de estas condiciones fueron los mismos que en la preparación de filmes.

II.2.5. Preparación de Láminas

Las láminas de $10 \times 30 \times 1 \text{ mm}$, utilizadas para el estudio de desorción, se prepararon a partir de algunas de las mezclas mediante moldeo por compresión en una prensa automática Collin 300 aplicando el siguiente programa de temperatura y presión:

- 1.- 3 minutos a la presión de 5 bar y 200 °C

- 2.- 2 minutos a la presión de 35 bar y 200 °C
- 3.- 3 minutos a la presión de 120 bar y 200 °C
- 4.—Enfriamiento entre platos refrigerados con agua fría durante 5 minutos a la presión de 140 bar.

Los criterios escogidos para la elección de estas condiciones fueron los mismos que en la preparación de filmes.

II.2.6. Calorimetría Diferencial Programada (DSC)

Las medidas se realizaron utilizando un calorímetro diferencial programado Modelo DSC-7 Perkin-Elmer bajo una corriente de N₂. El aparato estaba conectado a un sistema de enfriamiento. Con el fin de destruir los posibles centros de nucleación y someter a todas las muestras a la misma historia térmica, las muestras se calentaron primeramente a 200 °C durante 15 minutos. La cristalización y el siguiente proceso de calentamiento se realizaron a la velocidad de 20 K/min.

El peso de todas las muestras fue entre 5 y 10 mg.

Las temperaturas de fusión de las muestras se evaluaron a partir del máximo de las endotermas de fusión. Las entalpías aparentes de fusión del i-PP sin aditivar, de la erucamida pura y de sus mezclas, se calcularon del área del pico endotérmico de DSC utilizando la entalpía de fusión del indio, $\Delta H_m(\text{indio})=28.46 \text{ J.g}^{-1}$ como patrón.

La fracción cristalina y amorfa se calcularon a partir de la siguiente relación:

$$w_c = \Delta H_m / \Delta H_{i-PP}$$

$$w_a = (1-w_c)$$

donde $\Delta H_{i-PP} = 184.1 \text{ J.g}^{-1}$ es la entalpía de fusión por gramo del i-PP 100% cristalino.⁵

El valor de la $T_g(T_{1/2})$ se estimó según el criterio de Barrales-Rienda et al.,⁶ para determinar la temperatura de transición vítrea, a partir de las trazas C_p -T obtenidas mediante calorimetría diferencial programada. $T_{1/2}$ es la temperatura en el punto medio de la línea trazada entre la temperatura de intersección de la tangente inicial con la tangente trazada en el punto de inflexión del DSCgrama y la temperatura de intersección correspondiente a la tangente final.

II.2.7. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXS)

Los estudios de difracción de Rayos X a ángulos altos se realizaron a temperatura ambiente con un difractómetro Philips y un generador operando a 40 kV y 20 mA. Los

difractogramas se registraron en un intervalo entre 3 y 35 2θ utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada a través de Ni. Las medidas se realizaron sobre láminas cuadradas de aproximadamente 2 cm de lado, cortadas a partir de los filmes realizados en la prensa. La adquisición tiene lugar por reflexión y el error estimado en 2θ es aproximadamente de ± 0.2 grados.

II.2.8. Microscopía Óptica de Luz Polarizada

Tanto la morfología como la velocidad de crecimiento esferulítico del i-PP y de sus mezclas con erucamida se estudiaron mediante microscopía óptica de luz polarizada.

La cristalización se observó entre polarizadores cruzados a 80X aumentos, con un microscopio Carl Zeiss Amplitival (Jena, Germany) Modelo POL-D, equipado con una platina calentable Mettler Modelo FP 82 HT con una precisión de ± 0.2 °C, conectada a una unidad de control de temperatura Mettler FP 80 HIT.

En líneas generales, se siguió el mismo protocolo empleado por St Jean et al.⁷ para preparar las muestras para análisis termo-óptico.

Las muestras se fundieron en la platina calentable entre un porta y un cubre objetos, a la temperatura de 210 °C durante 5 min. Se presionó ligeramente el cubre objetos para formar una ligera película de unas 10 μm medidas con un micrómetro. Una vez transcurrido este tiempo la muestra se enfrió rápidamente hasta la temperatura de estudio.

La medida del radio esferulítico se realizó mediante observación directa, utilizando un micrómetro ocular calibrado.

En la presente serie de experimentos el i-PP y sus mezclas se cristalizaron isotérmicamente desde el fundido a las temperaturas de 403, 404, 406, 408, 411 y 412 K. Estas temperaturas son muy superiores a la temperatura de fusión de la erucamida, de manera que ésta permanece fundida mientras que el i-PP cristaliza.

II.2.9. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las probetas preparadas mediante moldeo por compresión en la prensa se fracturaron criogénicamente en la dirección perpendicular a la dirección de compresión, después de su inmersión en nitrógeno líquido durante 30 minutos. La superficie de fractura fue recubierta con una capa de 60 Å de oro-paladio, con el fin de hacerlo conductivo y poder observar su morfología. Las superficies de fractura se observaron mediante un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución ISI-DS 130 que trabajaba a 20 kV

II.2.10. Análisis Termo Mecanodinámico (DMTA)

Las relajaciones mecanodinámicas se midieron con un Analizador Térmico Mecanodinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la temperatura a varias frecuencias y también en función de la frecuencia a varias temperaturas. El aparato⁸ consta de un cabezal para la sujeción de la probeta y variación de su temperatura, consola electrónica de medidas, módulo de control de temperatura y ordenador para programar el modo de medida, realizar los cálculos y representar los resultados.

El modo de operación del instrumento se basa en el principio de medidas mecánicas mediante el método de oscilación sinusoidal forzada a tracción. La probeta de polímero se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento del cabezal del equipo, mediante un sistema de mordazas, cuya geometría puede cambiarse dependiendo del modo de deformación. Una de las mordazas está unida a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales (osciloscopio). Tanto el transductor de desplazamiento como el generador de ondas están colocados sobre una unidad móvil controlada por un motor, cuya función es mantener la probeta con una fuerza estática predeterminada para evitar que forme bucles. El barrido de temperaturas puede realizarse desde $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante un programa de calentamiento al que se superpone, por debajo de la temperatura ambiente, una corriente controlada de nitrógeno líquido.

El equipo puede trabajar a diferentes frecuencias, entre 0.01 y 200 Hz, por lo cual la velocidad de calentamiento ha de adecuarse a las frecuencias de trabajo y al número de frecuencias que se desee medir en cada barrido. En general, cuanto más bajas sean las frecuencias de trabajo y/o mayor sea el número de éstas, más lenta ha de ser la velocidad de calentamiento.

Las probetas se prepararon a partir de los filmes, sus dimensiones fueron de 2.2 mm de ancho y 1-2 cm de longitud y un espesor aproximado de 200-300 μm .

Se trabajó en el modo de tensión. El módulo de almacenamiento, E' , módulo de pérdida, E'' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, se obtuvieron en función de la temperatura en un intervalo desde 123 hasta 400 K, a una velocidad de calentamiento de 2 K/min, a las frecuencias nominales de 3, 10 y 30 Hz.

Las muestras que contienen una cantidad grande de erucamida no tienen la suficiente resistencia mecánica como para realizar sus medidas mecanodinámicas en el modo de tensión. En la literatura están recogidos un serie de procedimientos para la medida de este tipo de

materiales en los que la muestra se impregna sobre una fina lámina de metal,^{9,10} fibra de vidrio o papel de filtro.¹¹ Nuestras muestras se impregnaron sobre una lámina de aluminio después de comprobar la inactividad de este soporte en el intervalo de temperatura estudiado.

II.2.11. Análisis Termo Dieléctrico (DETA)

Las relajaciones dieléctricas se midieron en un Analizador Térmico Dieléctrico de Polymer Laboratories, que tiene un Gen Rad 1869 M como puente de medidas automático. La permitividad, ϵ' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, de cada muestra fueron obtenidas en función de la temperatura desde 133 hasta 373 K, a unas frecuencias de 1, 6 y 20 kHz. La temperatura de la cámara en donde está situada la célula de medida fue programada a una velocidad de 2.0 K/min. Durante todo el experimento se mantuvo una corriente de nitrógeno para evitar la deposición de hielo sobre la muestra.

II.2.12. Célula de Difusión

La célula que se utilizó para establecer los perfiles de concentración en la matriz polimérica, empleados posteriormente para la determinación de los coeficientes de difusión, es similar a la descrita por Roe et al.¹² y Al-Malaika et al.¹³ Una descripción esquemática de la misma se muestra en la *Figura II.1*. Esta célula está compuesta por una pastilla central de 6.0 cm de diámetro y un espesor de 0.3 cm. que actúa como fuente de aditivo. Contiene un exceso de aditivo de alrededor del 5-6 % en peso.

Dos pilas de filmes de i-PP sin erucamida se situaron por encima y por debajo de la pastilla. Cada uno de estos filmes tenía 6.0 cm de diámetro y aproximadamente 40 μm de espesor, como ya hemos señalado anteriormente.

La fuente y los dos paquetes estaban unidos íntimamente en forma de sandwich. El conjunto se introdujo en la célula propiamente dicha, tal como se muestra en la mencionada *Figura II.1*. Previamente a las medidas nos cercioramos de que el contacto entre los filmes y la pastilla era correcto y total, lo que se consiguió ajustando las tuercas de la célula mediante una llave de par de torsión constante (Norbar, Inglaterra, con un par de torsión constante de capacidad de 1 a 20 N.m.). El par aplicado fue de 10 N.m.

El dispositivo de difusión se introdujo en un horno con un control de temperatura muy preciso. El horno utilizado forma parte de un cromatógrafo Modelo Carlo Erba Fractovap C tipo AID/f. El intervalo de variación de la temperatura se mantuvo inferior a 0.5 K. La temperatura fue medida continuamente mediante un termómetro de cuarzo Hewlett-Packard

2804 A, con una sonda Modelo 18111 A (Mountain View, CA. USA).

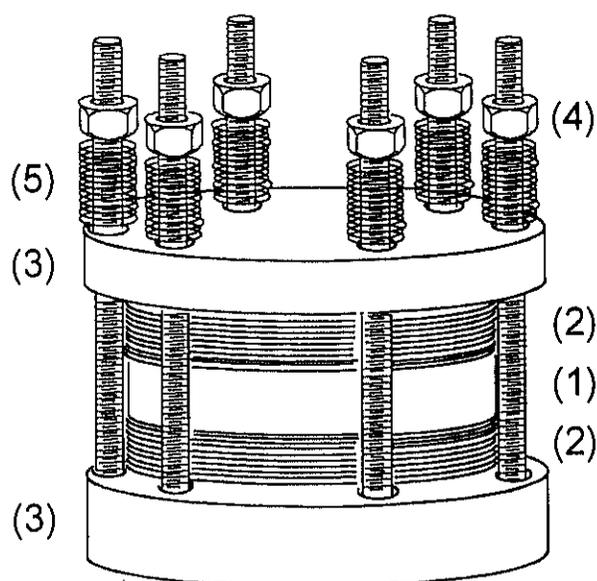


Figura II.1.- Representación esquemática del montaje de la celda de medida de perfiles de difusión. (1) Fuente de erucamida. Una pastilla de I-PP de 0.3 cm de espesor y 6 cm de diámetro que contiene del 5-6 % de erucamida. (2) Paquete de filmes del polímero en el que se están realizando las medidas de difusión; cada filme de 40 μm de espesor y 6 cm de diámetro. (3) Platos de latón de 1 y 1.5 cm de espesor. (4) Varilla roscada, tornillos y arandelas de acero inoxidable y (5) Muelles de compresión para mantener una presión constante entre los filmes y la fuente.

Una vez transcurrido el tiempo de difusión, se procedió al análisis inmediato de los resultados de cada experiencia. Los dos paquetes de filmes, superior e inferior fueron analizados separadamente. Cada uno de los filmes se extrajo y su contenido en erucamida fue estimado individualmente mediante CGLC.

Para construir el perfil de concentración, la distancia x de cada uno de los filmes i a la fuente se calculó como $x = (e/2) + (i-1).e$, en donde e es el espesor del filme. Se tomó $e=40 \mu\text{m}$, que es la media aritmética de los espesores de una serie aleatoria de filmes.

II.2.13. Análisis del Contenido en Erucamida

En la mayor parte de los casos, los aditivos no pueden determinarse directamente sino que tienen que ser separados del material en el que han sido incorporados. Generalmente esta separación preliminar se realiza mediante extracción. Se utilizan básicamente tres tipos de extracciones: extracción en Soxhlet, disolución y precipitación del polímero, o bien, mediante

extracción con fluidos supercríticos. El primer tipo es el más clásico, fácil, rápido de ejecución y de resultados muy precisos. Una vez separado el aditivo de la matriz es necesaria su cuantificación mediante alguna técnica analítica. En este caso utilizamos la cromatografía de gases, empleando el procedimiento desarrollado por Brengartner,¹⁴ con algunas modificaciones¹⁵ para la separación cromatográfica de amidas de ácidos grasos. Cada mezcla fue extraída a reflujo en un extractor Soxhlet con aproximadamente 100 mL de cloroformo durante dos horas y media. El extracto fue concentrado a vacío en un rotavapor. A cada una de las soluciones problema se le añadió una cantidad conocida de ácido esteárico que se emplea como patrón interno para las cuantificaciones.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Modelo 3920, equipado con un detector de ionización de llama (FID), una columna de relleno de 10 m del tipo HP-1 (dimetilpolisiloxano), con un diámetro interno de 0.53 mm y un espesor de película de 2.65 μm . Como gas eluyente se utilizó nitrógeno, con una velocidad de flujo de 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Con el fin de obtener un cromatograma de gases lo más resuelto posible, en el presente caso fue necesaria la elución de los productos mediante la programación de temperatura de la columna cromatográfica. El programa de temperaturas consistió en mantener el horno durante 2 minutos a una temperatura de 230 $^{\circ}\text{C}$, seguido de un aumento de temperatura a una velocidad de 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta 285 $^{\circ}\text{C}$. En la *Figura II.2* se muestra de una forma esquemática el programa de temperatura empleado. Esta temperatura final fue mantenida durante 4 min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 275 y 280 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esta metodología fue empleada para determinar el contenido real de erucamida en cada una de las mezclas y en cada uno de los filmes de los experimentos de difusión.

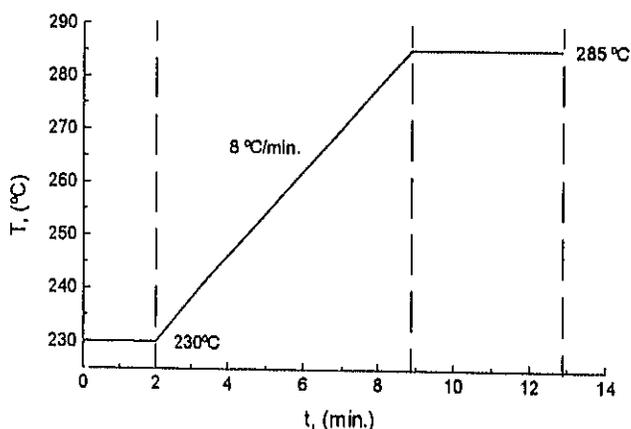


Figura II.2.- Programa de temperatura de la columna cromatográfica en la determinación cuantitativa del contenido en erucamida de las muestras.

II.2.14. Calibrado del Cromatógrafo de Gases

Para determinar de forma cuantitativa la cantidad de erucamida en las mezclas y en los filmes de difusión, a partir de su área correspondiente en los cromatogramas, es necesario realizar previamente un *calibrado* de la señal correspondiente.

Hay un gran número de métodos de calibrado, el que se ha utilizado en nuestro caso es el *calibrado relativo o mediante patrón interno*. El patrón interno es una sustancia que se añade en una cantidad conocida a la disolución de la muestra que vamos a analizar. La relación entre las áreas de los picos cromatográficos correspondientes al patrón interno y a la sustancia problema es proporcional a la relación entre las cantidades de patrón y problema, siendo el factor de proporcionalidad el *factor de respuesta* f_r . Mediante el calibrado obtuvimos el valor de f_r . Las condiciones que debe cumplir una sustancia para servir como patrón interno son las siguientes:

- (a).- No encontrarse en la muestra que se desea analizar.
- (b).- Tener similitud con la sustancia problema.
- (c).- Proporcionar picos bien resueltos.
- (d).- Eluir en un tiempo cercano al de la sustancia problema.

Para la determinación de erucamida, se utilizó como patrón interno el ácido esteárico que cumplía todos los requisitos anteriores.

La metodología seguida fue:

- (1).- Preparación de una disolución madre de erucamida (0.5 g.L^{-1}).
- (2).- Preparación de una disolución madre de ácido esteárico (1 g.L^{-1}).
- (3).- Preparación de las disoluciones de calibrado: en una serie de matraces aforados de 10 mL de capacidad se prepararon distintas diluciones a partir de la disolución madre de erucamida, a cada una ellas se le añadió 1 mL de la disolución madre de esteárico. De esta manera, la concentración de ácido esteárico era constante en cada matraz mientras que la de erucamida variaba.
- (4).- En el cromatógrafo se inyectaron las muestras de calibrado obteniéndose las áreas de ácido esteárico y erucamida en cada disolución.
- (5).- Cálculo del factor de respuesta f_r , mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{A_e}{A_s} = \frac{1}{f_r} \frac{m_e}{m_s}$$

donde A_e y A_s son las áreas de los picos cromatográficos correspondientes a la erucamida y al ácido esteárico, respectivamente, y m_e y m_s son las cantidades de erucamida y ácido esteárico en la disolución de calibrado, respectivamente. La representación de A_e/A_s frente a m_e/m_s proporciona una

recta cuya pendiente es $1/f_r$. Los resultados obtenidos del calibrado han sido representados gráficamente en la *Figura II.3*.

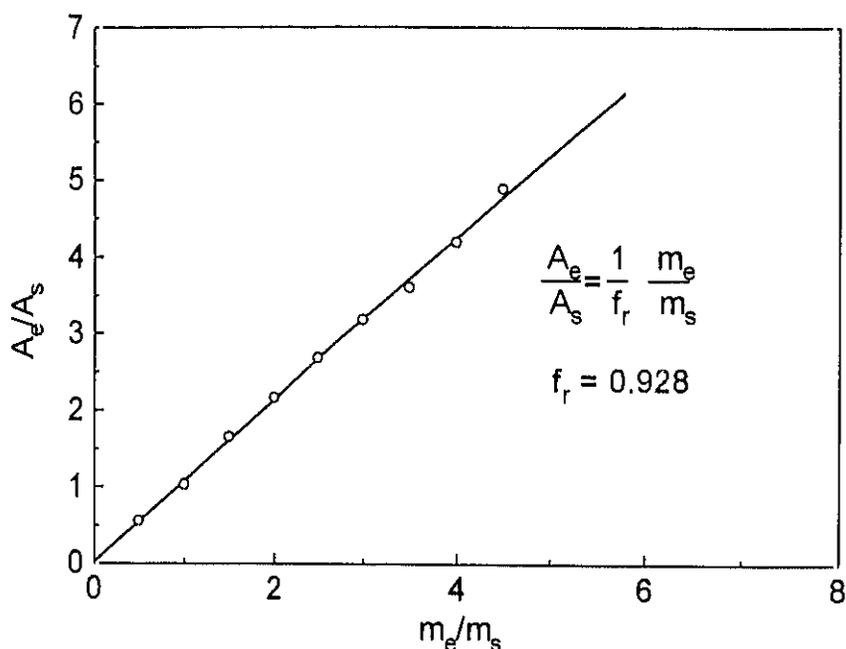


Figura II.3.- Recta de calibrado para la determinación del contenido en erucamida

II.2.15. Balanza de Desorción

Los experimentos de desorción han sido realizados utilizando una técnica gravimétrica. Para ello, se empleó una Electrobalanza (Model RG, Cahn Division, Ventron Instruments Corp., Paramount, California) conectada a una línea de alto vacío (10^{-5} - 10^{-6} mm de Hg). Las medidas se han realizado con una sensibilidad de 10^{-6} g. La temperatura se mantuvo de forma constante, mediante un horno controlado electrónicamente. La temperatura y el peso de la muestra fueron registrados de forma continua mediante un ordenador.

III. SOLUBILIDAD DE ERUCAMIDA EN I-PP. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE SUS MEZCLAS

III.1. INTRODUCCIÓN

La solubilidad de moléculas pequeñas en polímeros está determinada por el volumen libre del polímero, las características estructurales de la molécula y el polímero, así como las interacciones entre ambos.¹⁶⁻¹⁹ El problema de las interacciones termodinámicas entre el i-PP y estas sustancias pequeñas no se conoce en profundidad.²⁰⁻²² Se sabe que los aditivos se localizan en las regiones amorfas, aunque influyen en la formación de la fase cristalina.²³

La calorimetría diferencial programada es una técnica muy utilizada para caracterizar mezclas de polímeros²⁴⁻³⁵ y también mezclas de polímeros con sustancias sencillas.³⁶⁻⁴² La temperatura de transición vítrea T_g se utiliza con frecuencia para determinar la compatibilidad de la fase amorfa de la mezcla. En sistemas en los que al menos uno de los dos componentes es cristalino, el estudio de las características de fusión y cristalización se utiliza para determinar el grado de miscibilidad.

Muestras macroscópicamente homogéneas de polímeros y de sistemas polímero-plastificante, muestran únicamente una T_g calorimétrica a una temperatura intermedia a la de los compuestos puros. En estos sistemas el intervalo de temperatura en el que se produce la transición vítrea aumenta, es decir se produce un ensanchamiento de la transición.^{24,25}

Escala y Stein,²⁶ estudiaron la cristalización de mezclas de polietilentereftalato (PET) y polibutílereftalato (PBT). Estos autores consideraron que ambos componentes eran compatibles en el estado fundido, por el hecho de presentar una única transición vítrea que variaba con la composición. Sin embargo, observaron que cada uno de los polímeros cristalizaba separadamente según su propia celdilla unidad, y además no observaron variación de T_m en comparación con los compuestos puros.

Norton y Keller,²⁷ utilizaron también el DSC para determinar la cocrystalización o la segregación en mezclas de polietileno lineal y ramificado.

Las características de cristalización también se han utilizado para evaluar la morfología de las mezclas. Así por ejemplo, Ghijssels et al.,²⁸ estudiaron el sistema formado por el polipropileno y un caucho termoplástico, encontrando una exoterma que no aparecía en los compuestos puros y que relacionaron con el grado de dispersión.

Siegmann²⁹ estudió la cristalización de mezclas de polipropileno/1-polibuteno,

encontrando dos procesos de cristalización separados aunque cada uno de ellos estaba afectado por el otro componente.

En algunos casos se ha detectado la presencia de eutécticos en determinados sistemas polímero y moléculas sencillas.³⁶⁻³⁹ Parikh y Phillips³⁸ estudiaron el sistema formado por acridina y polietileno orientado, encontraron tres poblaciones de moléculas cristalinas, una de ellas orientadas al azar en las regiones amorfas y las otras dos adsorbidas en la superficie de alguna cara del cristal del polietileno y cristalizadas epitaxialmente.

Otras técnicas empleadas con frecuencia en el estudio de mezclas son: la difracción de rayos X,^{34,35,43,44} la microscopía óptica empleando luz polarizada⁴⁵⁻⁵⁵ y la microscopía electrónica de barrido.^{56,57} La primera es especialmente interesante porque nos permite observar si en las mezclas ocurre algún cambio en la estructura cristalina de cualquiera de los componentes. Con la microscopía óptica puede determinarse la velocidad de crecimiento esferulítico, que también es un parámetro que nos permite conocer las interacciones de los componentes de la mezcla. Podemos ver si el aditivo se comporta como un diluyente, como un plastificante o bien si no altera la velocidad de cristalización. Cambios en la morfología de las esferulitas pueden informarnos sobre las características de la mezcla.

La microscopía electrónica de barrido es muy utilizada para determinar la morfología y el grado de dispersión en el que se encuentran los componentes de la mezcla, así como para ver si existe una buena adhesión interfacial.

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.2.1. Galorimetría Diferencial Programada (DSC)

III.2.1.1. Temperatura de Fusión y Entalpía de Fusión

En las *Figuras III.1 y III.2*, podemos ver en unos DSCgramas el comportamiento térmico del i-PP, la erucamida pura y alguna de sus mezclas, desde 300 a 473 K, obtenidos a la velocidad de calentamiento nominal de 20.0 K/min. Se eligió esta velocidad de calentamiento para evitar posibles procesos de recristalización que son tan comunes en el polipropileno⁵⁸ y para poder detectar transiciones que envuelvan pequeños cambios de calor.

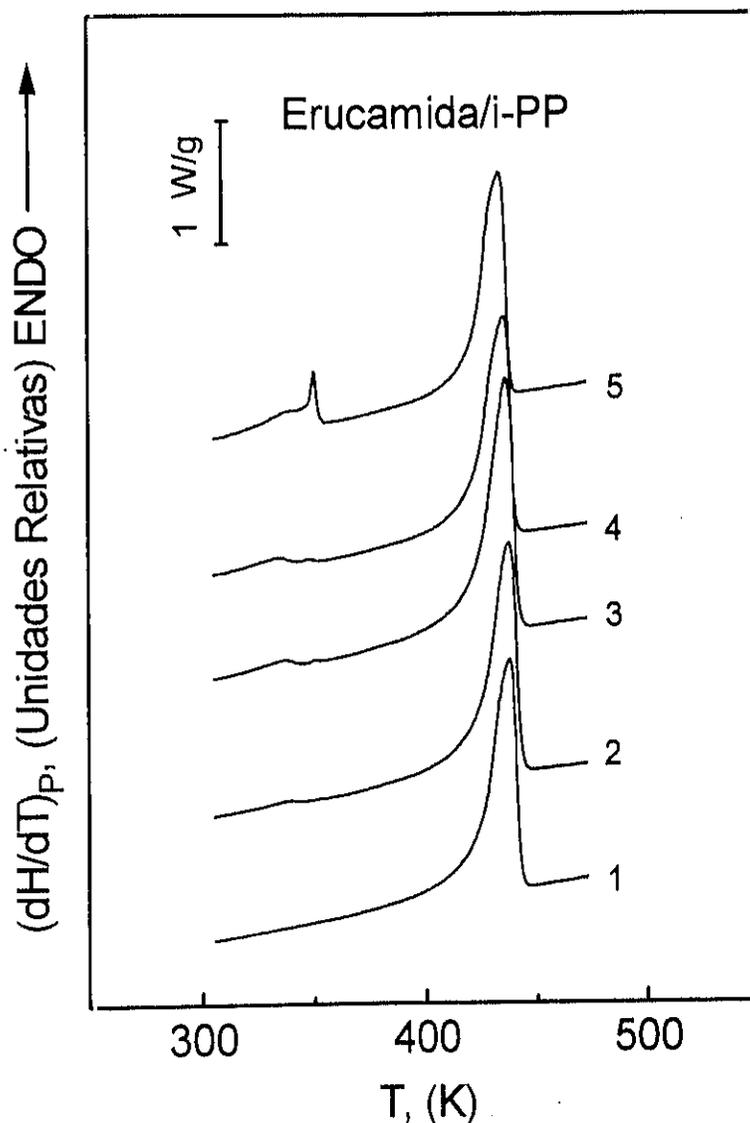


Figura III.1. DSCgramas registrados a una velocidad de calentamiento nominal de 20.0 K/min., para el i-PP y una serie de mezclas de erucamida/i-PP. Muestras: (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida y (5) 16 % erucamida.

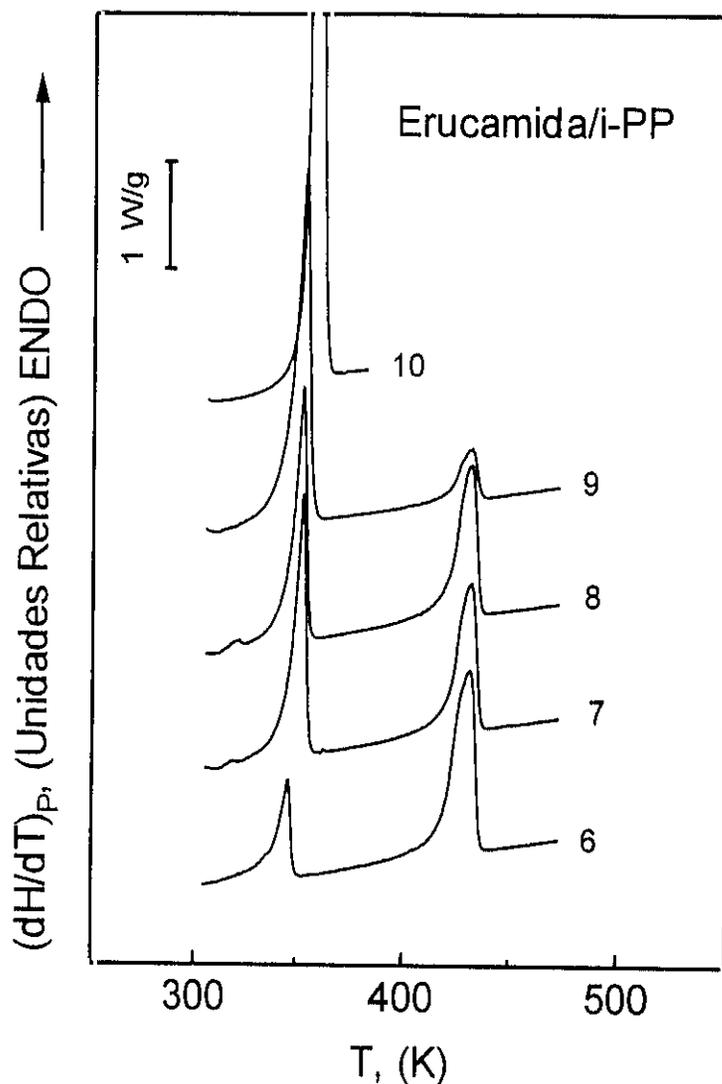


Figura III.2.- DSCgramas registrados a una velocidad de calentamiento nominal de 20.0 K/min., para el i-PP, erucamida y una serie de mezclas de erucamida/i-PP. Muestras: (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida; (9) 85 % erucamida y (10) 100% erucamida (erucamida pura).

Como se puede observar, las temperaturas de los máximos de fusión correspondientes a la erucamida y al i-PP en cada una de las mezclas, permanecen casi invariables en todo el intervalo de composiciones estudiado. La endoterma de fusión correspondiente al polipropileno es la que aparece a temperatura más alta (alrededor de 440 K), como un pico bastante ancho y corresponde a la fusión de la forma α del i-PP.⁵⁹

En la *Figura III.1* puede verse fácilmente que las mezclas de bajo contenido en erucamida, presentan dos endotermas alrededor de 340 y 355 K. La endoterma que aparece a más alta temperatura, es un pico agudo que por su forma y localización, es la misma que

aparece en la muestra correspondiente a la erucamida pura, como puede verse en la traza 10 de la *Figura III.2*. El máximo de este pico se desplaza ligeramente a temperatura más alta al aumentar el contenido de erucamida en la mezcla, como veremos posteriormente. Como puede verse con más claridad en las *Figuras III.3* y *III.4*, estas endotermas se encuentran solapadas y se han separado mediante un método de deconvolución de curvas, como vemos en dichas *Figuras*, resolviéndose más claramente para bajos contenidos de erucamida.

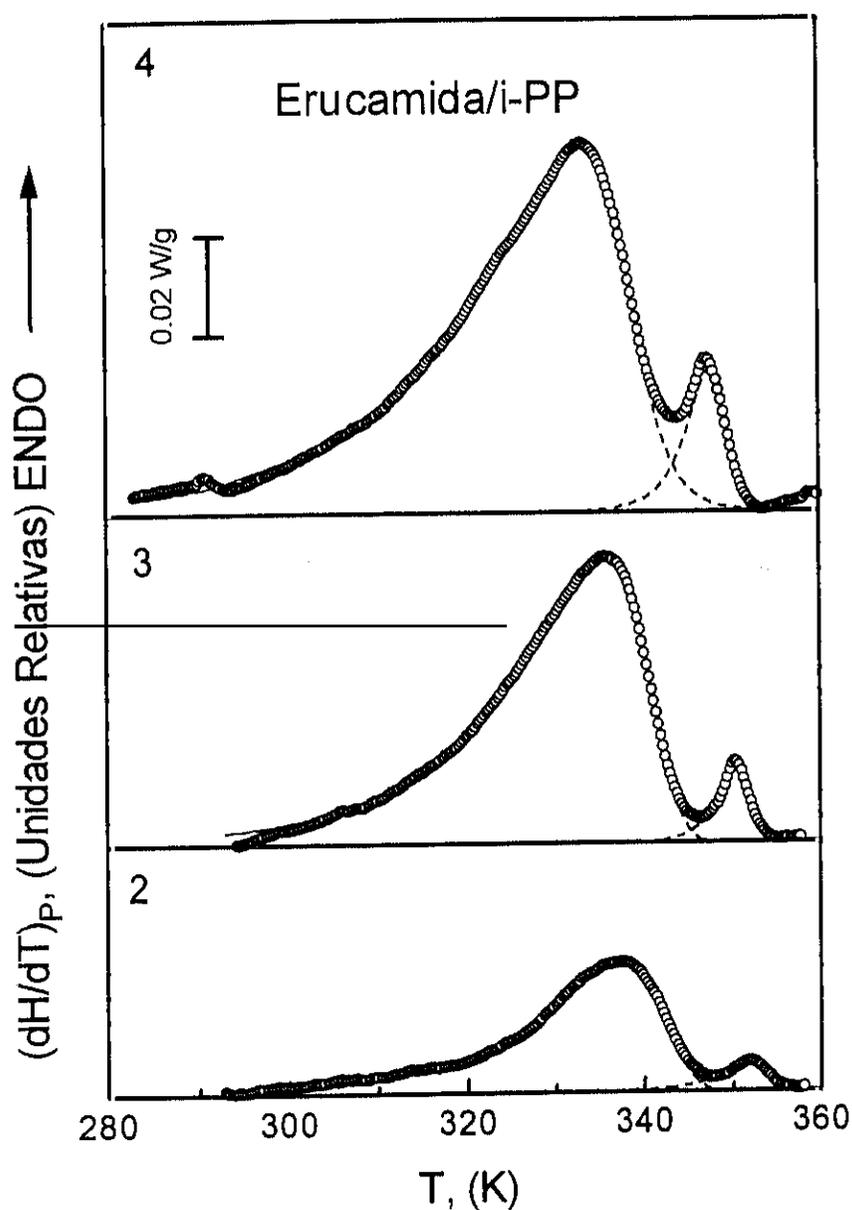


Figura III.3.- Deconvolución, en la región de fusión de la erucamida, para una serie de muestras erucamida/i-PP que se mostraban en la *Figura III.1*. (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida.

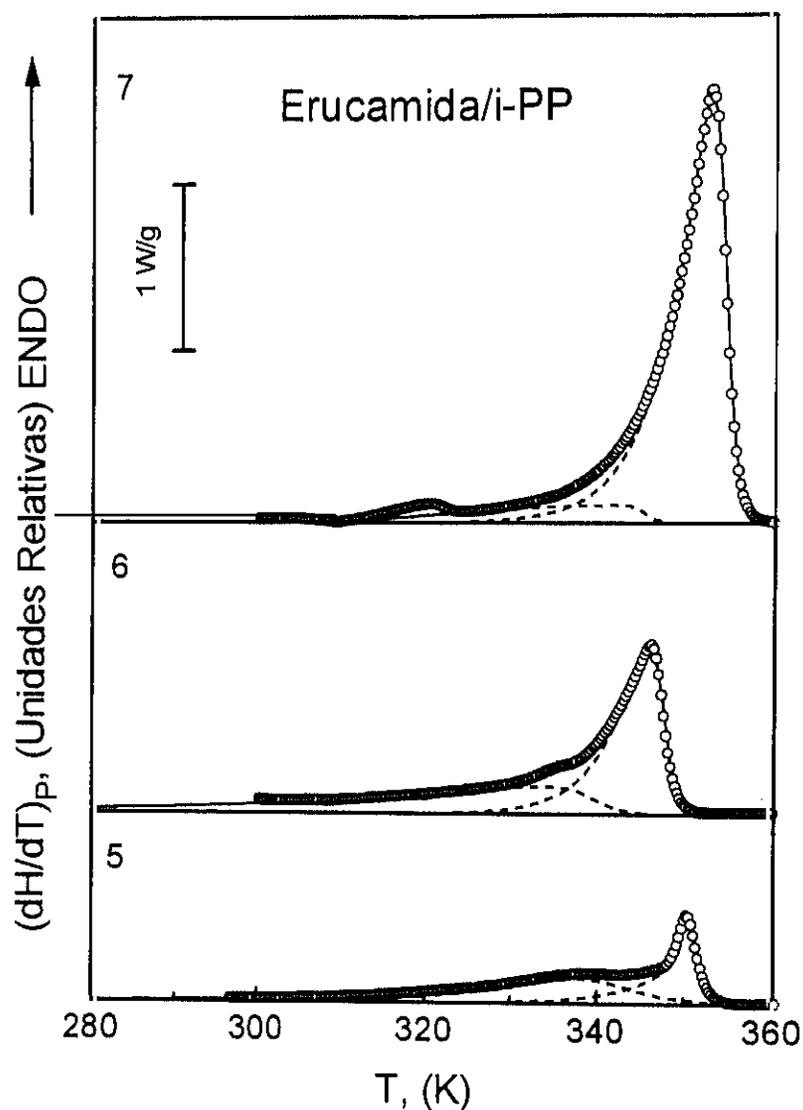


Figura III.4.- Deconvolución, en la región de fusión de la erucamida, para una serie de muestras erucamida/i-PP que se mostraban en las Figuras II.1 y II.2; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida.

El pico que aparece a más baja temperatura es bastante ancho y disminuye comparativamente con el que aparece a temperatura más alta, al aumentar el contenido de erucamida en la muestra.

Todavía no vamos a discutir sobre el posible origen de la endoterma de más baja temperatura. La entalpía aparente de fusión de la erucamida se ha calculado teniendo en cuenta únicamente el área de la endoterma de más alta temperatura y se encuentra

representada en la *Figura III.5* en función del contenido de erucamida en la mezcla. Como puede verse, la entalpía aparente aumenta con el contenido de erucamida en la muestra, hasta alcanzar la entalpía correspondiente a la erucamida pura, mientras que la entalpía del i-PP permanece casi constante.

La disminución tan acusada de la entalpía de la erucamida, a la vez que aparece una nueva endoterma a temperatura más baja, nos hace pensar que la endoterma de más baja temperatura corresponde también a la fusión de erucamida, pero con una estructura cristalina diferente, la aparición de esta segunda especie cristalina tenemos que atribuirle a algún tipo de interacción con el i-PP, ya que no la hemos observado en la fusión de la erucamida pura.

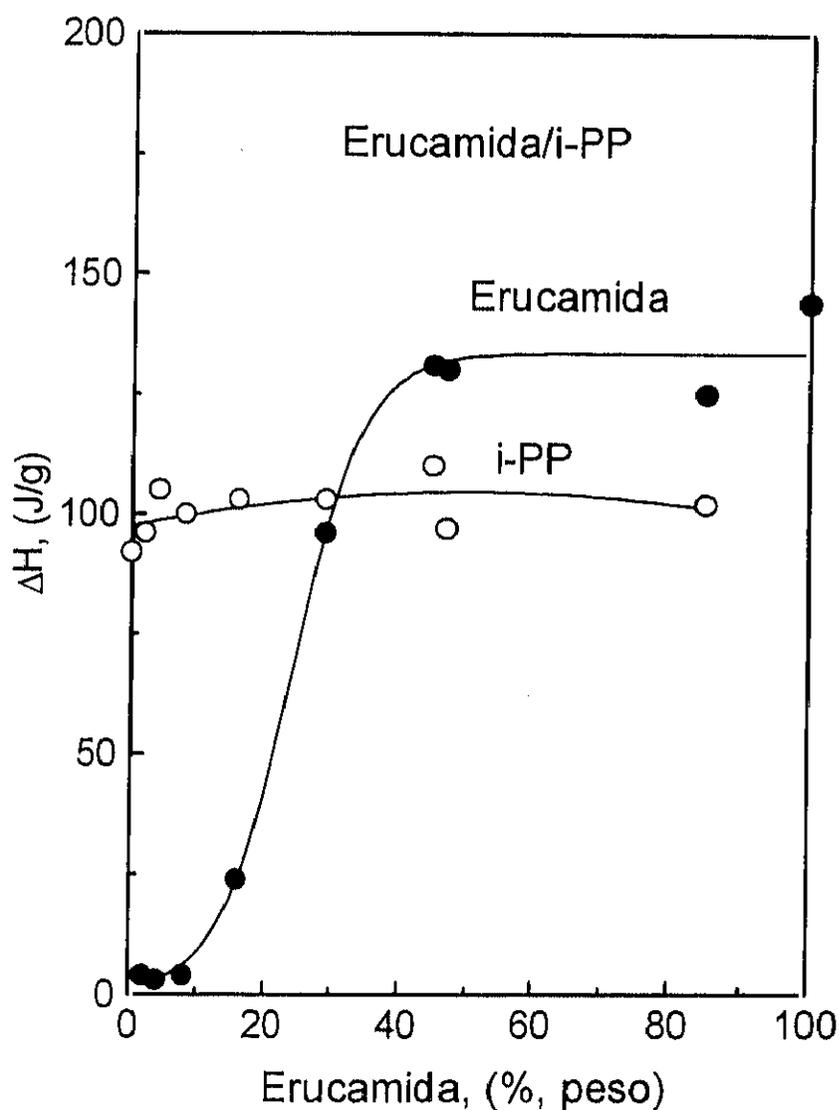


Figura III.5. Entalpías aparentes de fusión ΔH_m , determinadas mediante DSC, del i-PP sin aditivar y en las mezclas (○) y de la erucamida pura y en las mezclas (●), como una función del contenido de erucamida en las mezclas.

Algunos autores han demostrado que en mezclas de polímeros y moléculas grandes de bajo peso molecular, las moléculas grandes como son los aditivos o impurezas, se separan de los cristales polímeros en crecimiento y se acumulan en las regiones no cristalinas, por un lado entre las esferulitas y por otro lado entre las fibrillas radiales cristalinas de las esferulitas y en la depresión central de éstas.⁶⁰⁻⁶⁴

Por tanto, vamos a suponer que la erucamida ha sufrido algún cambio en su estructura cristalina original, debido probablemente a que ahora se localiza en las regiones amorfas de las esferulitas o en las regiones amorfas que las rodean. Dicho de otro modo, la erucamida puede cristalizar también como microdominios entre las esferulitas. Vamos a suponer que a esta erucamida le corresponde la endoterma de fusión que aparece a más baja temperatura (*Figuras III.3 y III.4*), a 340 K. La erucamida presenta una población dual de cristales con endotermas de fusión características, siendo el área de cada una de ellas proporcional tanto al contenido de erucamida como a la proporción de regiones amorfas del i-PP. Ambas magnitudes están interrelacionadas. Las dos endotermas se distinguen fácilmente hasta un contenido en erucamida del 29 % y por encima de este valor no es posible diferenciar la contribución de cada una de ellas por sus características.

El pico que aparece a la temperatura más alta lo hemos asignado a la que llamaremos erucamida externa, ERUCAMIDA I, esta erucamida está en forma de glóbulos o dropletos en la matriz del i-PP, como se describirá mas adelante en el apartado III.2.4. La endoterma que aparece a más baja temperatura la hemos asignado a la erucamida situada en las regiones amorfas intra- y/o inter-esferulíticas del i-PP, a esta erucamida la llamaremos ERUCAMIDA II.

La cantidad total de ERUCAMIDA I se ha calculado a partir del área de la endoterma que aparece a más alta temperatura, utilizando la entalpía de fusión de la erucamida pura ($\Delta H_{ERU I} = 144.2 \text{ J.g}^{-1}$). La cantidad de ERUCAMIDA II, se ha calculado por diferencia entre el contenido total de erucamida utilizado para preparar cada mezcla (estimado por pesada después de una extracción en un Soxhlet y verificado mediante CGLC capilar, como ha sido indicado en la parte experimental) y la cantidad de ERUCAMIDA I.

De la relación entre el área de la endoterma que aparece a baja temperatura y la cantidad de ERUCAMIDA II calculada, se puede obtener la entalpía aparente de fusión correspondiente a esta especie cristalina. En la *Figura III.6* se encuentra representada el área correspondiente a esta endoterma para una serie de mezclas frente a la cantidad de ERUCAMIDA II estimada. Esta representación se ajusta bien a una recta, de cuya pendiente se obtiene la entalpía de fusión de esta especie cristalina $\Delta H_{ERU II} = 78.6 \text{ J.g}^{-1}$.

Si esta erucamida se encuentra, como nosotros proponemos, en las regiones amorfas de las esferulitas o en las regiones amorfas que rodean a las esferulitas, debería existir una relación ERUCAMIDA II/REGIONES AMORFAS, constante en todas las mezclas. En efecto, si observamos las Figuras III.1-III.4 veremos que en las mezclas en las que la proporción de erucamida es pequeña, casi toda la erucamida se encuentra como ERUCAMIDA II. A medida que aumenta la proporción de erucamida, se hace más patente la endoterma de más alta temperatura, debido a que al aumentar la erucamida disminuye el i-PP, y por tanto las regiones amorfas de éste.

Las temperaturas de fusión correspondientes al i-PP y a la erucamida aislados y en sus mezclas, así como sus entalpías aparentes de fusión se encuentran recogidas en la Tabla III.1.

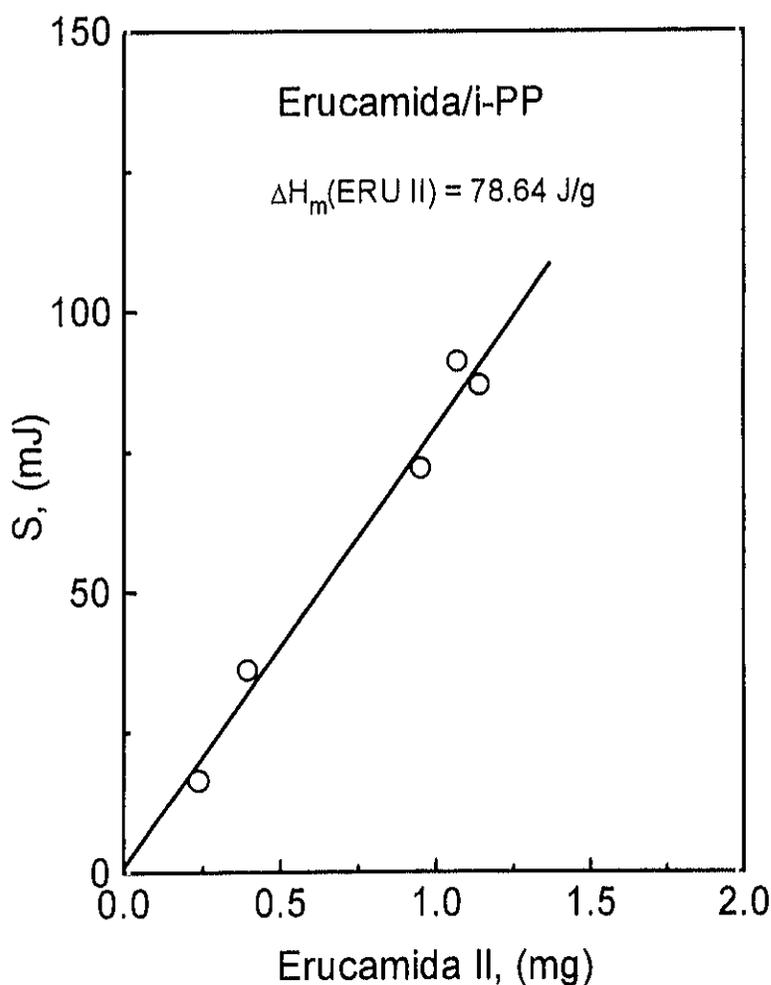


Figura III.6.- Representación del área de la endoterma de fusión debida a la erucamida que se encuentra en las regiones amorfas de las esferulitas y/o en los alrededores de las esferulitas (ERUCAMIDA II) frente al contenido de ERUCAMIDA II en las mezclas erucamida/i-PP.

Tabla III.1

Puntos de fusión T_m , y Entalpías Aparentes de Fusión ΔH_m del i-PP y Erucamida (ERUCAMIDA I y ERUCAMIDA II) y una Serie de Sus Mezclas por DSC a una Velocidad de Calentamiento de $R_H=20.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Muestra	Composición en Erucamida (% peso)	i-PP				Erucamida cristalina			
		T_g (K)	T_m (K)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	X_c^a (%)	(ERUCAMIDA I) (Externa) ^{b)}		(ERUCAMIDA II) (Interna) ^{c)}	
						T (K)	ΔH_m (J.g ⁻¹) ^{d)}	T (K)	ΔH_m (J.g ⁻¹) ^{e)}
1	0	268	438	92	50.0	--	--	--	--
2	2	268	437	96	52.1	352	4	337	70
3	4	265	436	105	57.0	350	3	335	83
4	8	269	435	100	54.3	348	4	336	75
5	16	267	433	103	55.9	350	24	336	81
6	29	--	431	103	55.9	346	96	342	84
7	45	--	432	110	59.8	353	128	--	--
8	47	--	432	97	52.7	353	124	--	--
9	85	--	432	102	55.4	354	122	--	--
10	100	--	--	--	--	360	144	--	--

a) $X_c=(\Delta H_m/184.1)\cdot 100$

b) Como glóbulos o dropletos en la matriz polimérica (ERUCAMIDA I).

c) En las regiones amorfas de las esferulitas del i-PP (ERUCAMIDA II).

d) Esta entalpía no es la entalpía de fusión real de la ERUCAMIDA I, sino la entalpía obtenida a partir de la endoterma de más alta temperatura y la cantidad total de erucamida en la muestra.

e) Esta entalpía ha sido calculada a partir del área de la endoterma de menor temperatura y la cantidad de Erucamida II, calculada como se ha indicado en el texto.

En la *Figura III.7* se muestran las temperaturas de fusión de las tres especies cristalinas encontradas en este sistema. Como vemos no hay variación apreciable en la temperatura de fusión de los componentes con su proporción en la mezcla. Si suponemos que nos encontramos a una temperatura en la que ambos compuestos están fundidos, al enfriar primero cristalizaría el polipropileno. Según vamos disminuyendo la temperatura, tendríamos el polipropileno sólido y erucamida fundida, una parte de la cual se encontraría dispersa en las regiones amorfas del i-PP. Al continuar enfriando, una parte de la erucamida cristalizaría en su estructura cristalina original (ERUCAMIDA I), mientras que el resto seguiría fundida en las regiones amorfas del i-PP (ERUCAMIDA II) hasta llegar a su temperatura de cristalización.

Existen numerosos estudios en la literatura sobre la solubilidad de sustancias de bajo peso molecular en polímeros, en especial cuando éstos se comportan como diluyentes,⁴⁰⁻⁴² en cuyo caso se puede aplicar la ecuación de diluyentes de Flory.⁶⁵

Cuando la temperatura de fusión del polímero y de la sustancia de bajo peso molecular son comparables, puede darse la formación de eutécticos. Smith y Pennings³⁶ estudiaron la cristalización del polietileno y diluyentes de alto punto de fusión mediante calorimetría y microscopía. Estos autores determinaron la composición del eutéctico formado y su temperatura de fusión, resaltando que las condiciones de cristalización influyen drásticamente en el eutéctico. Zwiers et al.³⁷ también encontraron la formación de eutécticos en sistemas formados por poli(L-láctico) y diluyentes de elevado punto de fusión. Parikh y Phillips³⁸ determinaron el diagrama de fases de los sistemas LDPE-acridina y HDPE-fenacina, observando la formación de eutécticos; en general se trata de sustancias de naturaleza aromática que pueden crecer epitaxialmente sobre alguna cara del cristal del polietileno.

Myasnikova et al.⁶⁶ estudiaron la solubilidad de varias sustancias de bajo peso molecular en i-PP. El punto de fusión de estas sustancias, contrariamente a los casos anteriores, era mucho menor que el del i-PP. Estos autores⁶⁶ determinaron el diagrama de fases de estos sistemas mediante la observación de la evolución de las mezclas en el calentamiento a través de un microscopio. En todos los casos obtuvieron diagramas de fase de tipo eutéctico. El sistema estudiado más detalladamente fue el formado por difenilo/i-PP, obtuvieron un punto de fusión para el difenilo de 69°C, mientras que el del eutéctico fue de 57-61°C, para una concentración molar de difenilo del 80 %. Hasta un 12 % molar el difenilo observaron la formación de una disolución sólida en la matriz del i-PP.

Nuestro sistema es similar a los estudiados por Myasnikova et al.,⁶⁶ es decir una sustancia de bajo peso molecular con un punto de fusión inferior al del i-PP. Sin embargo,

nosotros no hemos observado la formación del eutéctico y además la erucamida no parece tener efecto diluyente sobre el i-PP, ya que apenas disminuye su punto de fusión, como puede observarse en la *Figura III.7*. El método utilizado por dichos autores para determinar el diagrama de fases no parece demasiado fiable, mientras que la calorimetría empleada en nuestro caso para determinar los puntos de fusión en nuestro caso, es un método más exacto para determinar puntos de fusión cuando se trata de construir diagramas de fases.

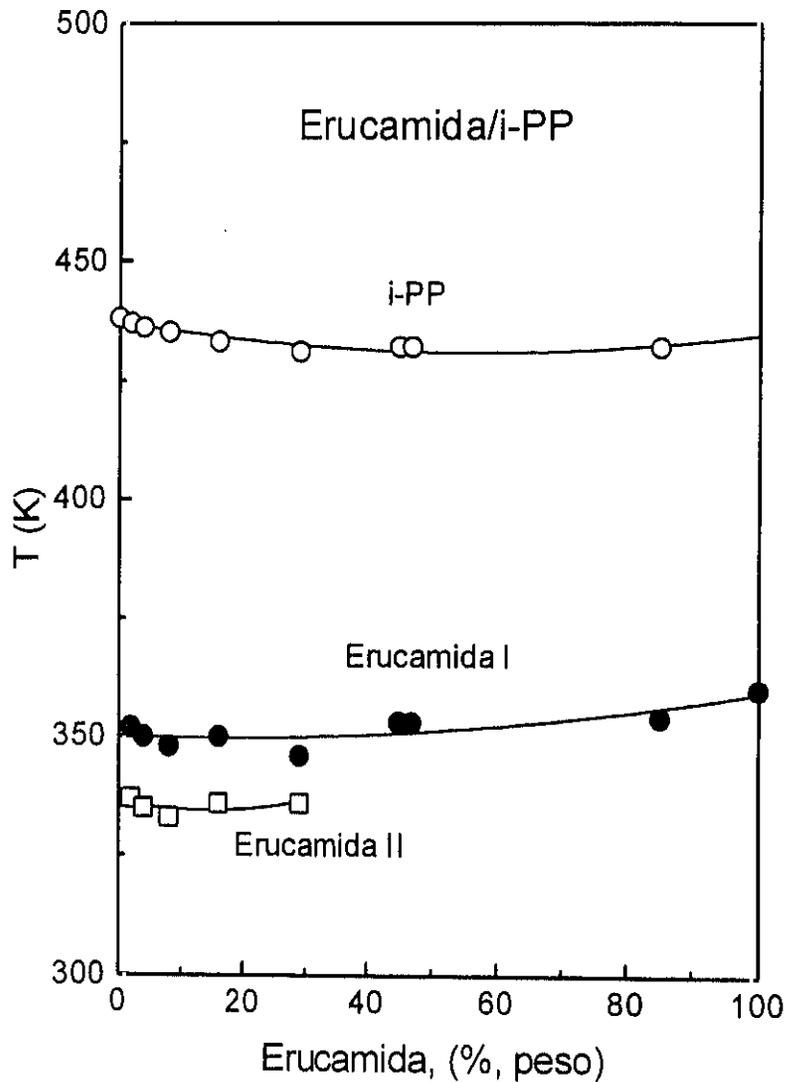


Figura III.7.- Temperatura de fusión del i-PP (○), temperatura de fusión de la erucamida en los glóbulos o dropletos ERUCAMIDA I (●) y temperatura de fusión de la erucamida que se encuentra en las regiones amorfas intra- o inter-esferulíticas ERUCAMIDA II (□).

Paralelamente a todo lo expuesto anteriormente, realizado con las mezclas preparadas mediante mezclado en seco, hemos realizado otro tipo de experimentos que nos ayudarán a comprobar la hipótesis que hemos planteado. Estos consisten en la preparación de mezclas mediante la difusión de erucamida en i-PP, por un lado mediante la inmersión de un filme de i-PP en el aditivo en el estado fundido (inmersión-difusión) y por otro, por el método de la pila de filmes en contacto con una fuente de aditivo (difusión)

En la *Figura III.8* se muestran las trazas de DSC de una serie de mezclas erucamida/i-PP, preparadas mediante difusión (a), inmersión-difusión (b y c) y mezclado en seco (2, 3 y 4). Como vemos en dicha *Figura*, en las mezclas preparadas por difusión e inmersión-difusión, solamente aparece la endoterma de más baja temperatura, correspondiente a la ERUCAMIDA II. La composición de cada una de estas muestras se determinó según se ha descrito en la parte experimental. La entalpía se calculó de la relación entre el área de esta endoterma y el contenido en erucamida de la muestra. En la *Tabla III.2* se muestran las temperaturas de fusión y la entalpía aparente de fusión de la ERUCAMIDA II en estas mezclas. Asimismo y con fines comparativos, se han incluido, los datos correspondientes a alguna de las mezclas preparadas mediante cristalización desde el fundido.

Los valores de entalpía para la endoterma de más baja temperatura, obtenidos mediante los experimentos de difusión y de inmersión-difusión, están de acuerdo con los obtenidos a partir de la deconvolución de las endotermas de fusión como se ha indicado anteriormente en las muestras preparadas mediante mezclado en seco.

Tabla III.2

Propiedades Térmicas de la ERUCAMIDA II

Muestras	Procedimiento de preparado	Tiempo (días)	ERUCAMIDA II		Contenido en Erucamida (% peso)
			T_m (K)	$\Delta H_m \pm 10$ (J.g ⁻¹)	
(a)	Experimento de difusión a 348 K	12	~323	77	1.2
(b)	Por inmersión en erucamida fundida a 373 K	5	333	94	2.4
(c)		1	337	88	2.4
(2)	Mezcla en fundido de los dos componentes	0	337	68	2
(3)		0	335	91	4
(4)		0	333	65	8

La relevancia de este experimento reside en el hecho de que como la difusión tiene lugar únicamente a través de las zonas amorfas de los polímeros,¹⁶ no nos queda ninguna duda al afirmar que esta endoterma corresponde a una erucamida que se encuentra en las regiones amorfas del i-PP, la que habíamos denominado ERUCAMIDA II. Por otra parte descartamos la posibilidad de que esta endoterma se debiera a alguna impureza o degradación de la erucamida, lo cual es muy importante para descartar esta última posibilidad como una hipótesis.

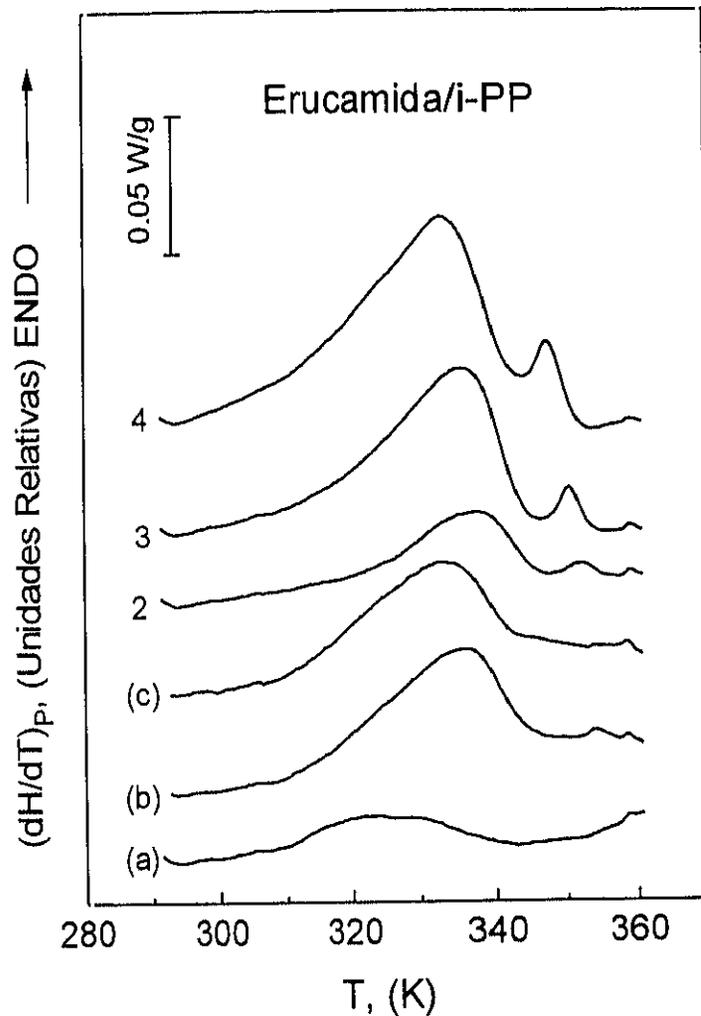


Figura III.8.- DSCgramas registrados durante un primer ciclo de calentamiento a una velocidad nominal de $R_H=20.0$ K/min., para una serie de mezclas de erucamida/i-PP, preparadas de la siguiente manera: (a) por difusión, 1.2 % erucamida; (b) por inmersión-difusión durante 5 días, 2.4 % erucamida; (c) por inmersión-difusión durante 1 día, 2.4 % erucamida; (2) por mezcla en seco, 2 % erucamida (3) por mezcla en seco 4 % y (4) por mezcla en seco, 8 % de erucamida. Ver la *Tabla III.2* para la descripción y composición de las muestras (2), (3) y (4). La preparación de las muestras (a) y (b) está en el texto y su descripción puede verse en la *Tabla III.2*.

III.2.1.2. Temperatura de Transición Vítrea (T_g).

En la *Figura III.9* pueden verse las trazas DSC para el i-PP y alguna de sus mezclas con erucamida en la zona de la transición vítrea del i-PP, registradas a la velocidad nominal de 20.0 K/min. Al ser un polímero semicristalino, la temperatura de transición vítrea no se aprecia muy claramente por calorimetría. Por esto, sólo se ha podido determinar el valor de T_g en las muestras con un mayor contenido en i-PP.

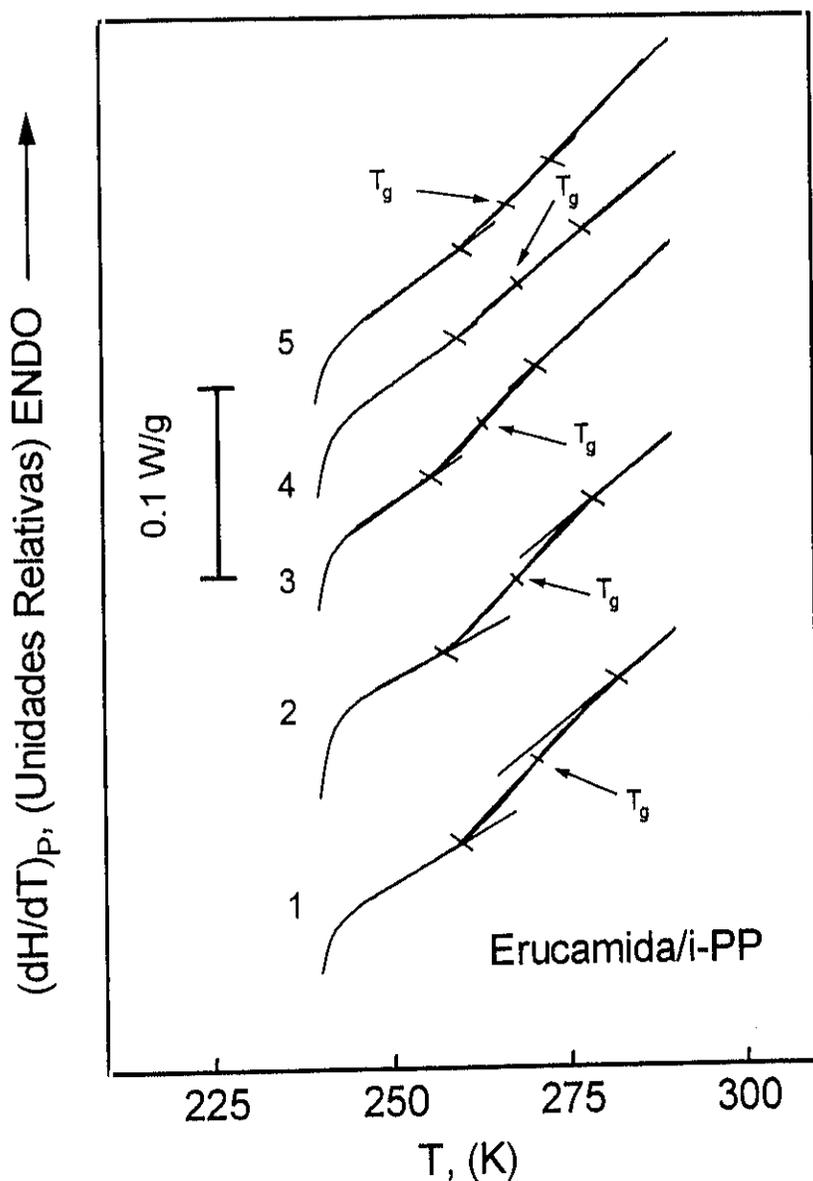


Figura III.9.- DSCgramas en la región de la T_g del i-PP; Muestras: (1) 0 % de erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida y (5) 16 % de erucamida.

Dichos valores de T_g se encuentran recogidos en la tercera columna de la *Tabla III.1* y representados en la *Figura III.10* en función del porcentaje de erucamida en la muestra. Como se observa, no parece haber una variación apreciable de la T_g con el contenido de erucamida en las mezclas estudiadas.

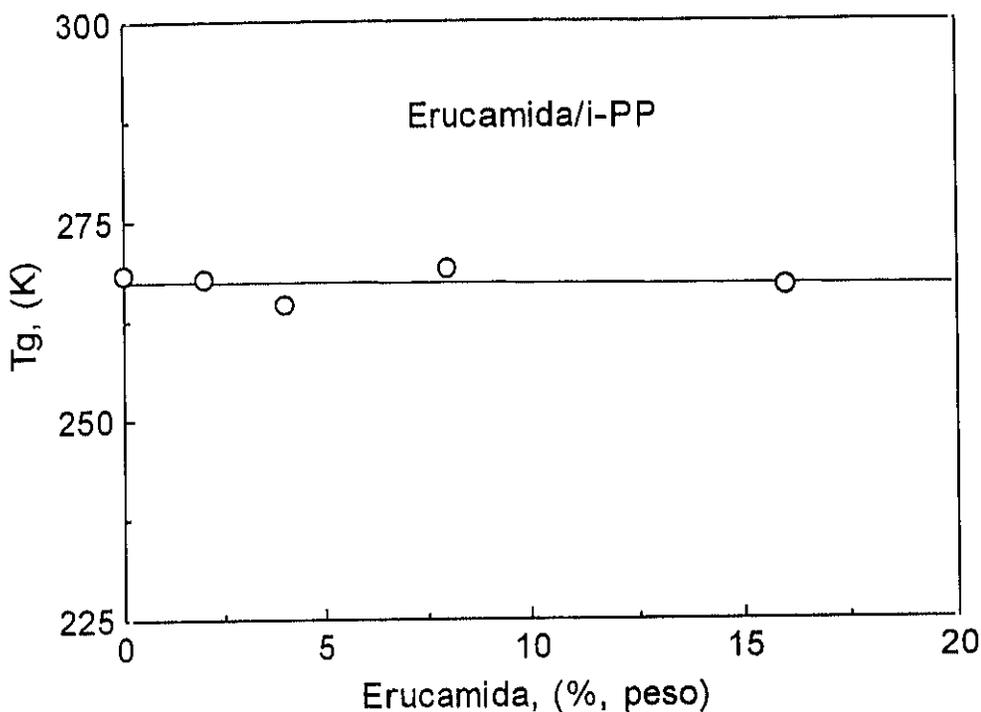


Figura III.10.- Temperatura de transición vítrea T_g en función del contenido en erucamida.

III.2.1.3. Cristalinidad del i-PP.

La cristalinidad X_c , del i-PP, se determinó tomando un valor de 184.1 J.g^{-1} para la entalpía del i-PP totalmente cristalino.⁵

Los valores de la cristalinidad del i-PP sin aditivar y del i-PP en las mezclas erucamida/i-PP se muestran en la sexta columna de la *Tabla III.1* y están representados en la *Figura III.11* en función de la composición de erucamida en la mezcla. Como se observa, la cristalinidad no cambia apreciablemente con el contenido de erucamida. Por esta razón podemos concluir que la fracción amorfa de i-PP disponible para nuestro aditivo es constante en el intervalo de composición estudiado. Sin embargo, no podemos decidir si la ERUCAMIDA II, se encuentra en la región que rodea a las esferulitas o si se encuentra dispersa en las regiones amorfas de las esferulitas, formando en ambos casos microdominios cristalinos.

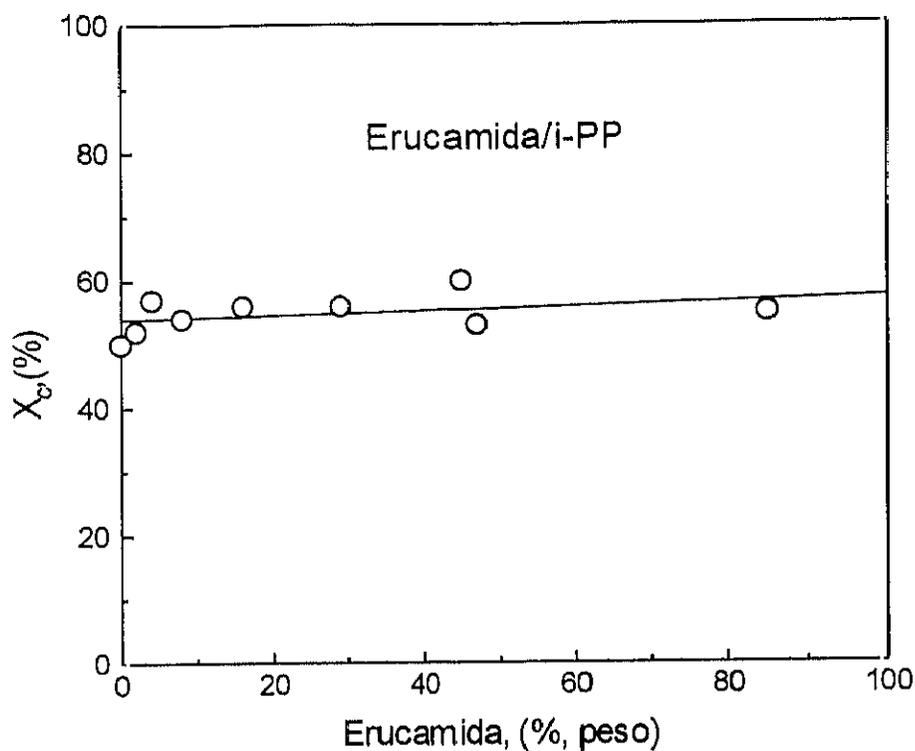


Figura III.11.- Cristalinidad del i-PP sin aditivar y en sus mezclas con erucamida como una función del contenido en erucamida de cada una de las muestras estudiadas.

III.2.1.4. Modelo para el Sistema Erucamida/i-PP.

Anteriormente hemos propuesto que una parte de la erucamida, la ERUCAMIDA II, se encuentra cristalizada en el interior de las zonas amorfas del i-PP, por otra parte hemos comprobado que la cantidad de regiones amorfas del i-PP permanece constante en todo el intervalo de composición, si nuestra hipótesis es cierta, la cantidad de ERUCAMIDA II en una mezcla determinada debería ser proporcional a la cantidad de regiones amorfas del i-PP. Esta proporcionalidad la podemos expresar matemáticamente, de manera que podemos llegar a una expresión que relacione la entalpía de las dos endotermas conjuntamente (ERUCAMIDA I + ERUCAMIDA II) y la proporción de erucamida en la mezcla.

Si suponemos que x es la fracción en peso de erucamida en la mezcla, entonces $(1-x)$ representará el contenido por unidad de i-PP en la mezcla. Como hemos visto anteriormente en la *Figura III.11*, el grado de cristalinidad del i-PP permanece constante en todo el intervalo de composición, siendo del 56 %. Por tanto para una muestra determinada, el contenido de i-PP amorfo será $(1-0.56)$ y el producto $(1-0.56) \cdot (1-x)$ representará el contenido de i-PP amorfo en la mezcla, o lo que es lo mismo, la región amorfa de las esferulitas y/o la región amorfa que rodea a las esferulitas. Esta fracción es capaz de acomodar un porcentaje de

erucamida que vamos a denominar como F . Así, el contenido de erucamida en las dos regiones amorfas vendrá dado por $(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F$. La proporción de erucamida en la fase amorfa del i-PP en relación al contenido total de erucamida puede expresarse como $[(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F]/x$ y si llamamos $\Delta H_{ERU II}$ a la entalpía aparente de fusión de la erucamida en las esferulitas, entonces el calor total debido a la fusión de la erucamida localizada en las regiones amorfas de las esferulitas podrá expresarse como, $[(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F \cdot \Delta H_{ERU II}]/x$.

Por otra parte, si $(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F$ representa la erucamida localizada en las regiones amorfas de las esferulitas (ERUCAMIDA II), entonces $x - (1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F$ representará la cantidad de erucamida que forma parte de los glóbulos o dropletos, y $[x - (1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F \cdot \Delta H_{ERU I}]/x$ representará el calor debido a la fusión de la erucamida localizada en los glóbulos. De la relación entre el área correspondiente a las dos endotermas y la cantidad total de erucamida en la mezcla, hemos calculado una entalpía de fusión que hemos llamado ΔH_{total} . De modo que la entalpía de fusión correspondiente a las dos formas cristalinas de manera conjunta ΔH_{total} será la suma de los calores de fusión correspondientes a cada una de ellas:

$$\Delta H_{total} = \frac{(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F \cdot \Delta H_{ERU II}}{x} + \frac{x - (1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F \cdot \Delta H_{ERU I}}{x} \quad (III.1)$$

Reordenando términos, tenemos:

$$\Delta H_{total} = \frac{1-x}{x} \cdot (1-0.56) \cdot F \cdot \Delta H_{ERU II} + \left[1 - \frac{1-x}{x} \cdot (1-0.56) \cdot F \right] \cdot \Delta H_{ERU I} \quad (III.2)$$

Cuando x tiende a 1, ΔH_{total} es igual a $\Delta H_{ERU I}$. Sin embargo esta expresión no es cierta para todo el intervalo de valores, porque por debajo de un determinado valor de x no todas las regiones amorfas del i-PP están ocupadas, es decir, no hay erucamida suficiente para llenar todas las regiones amorfas y queda un volumen vacío. Así que por debajo de este valor de x , la entalpía total medida ΔH_{total} sería la entalpía correspondiente a la ERUCAMIDA II, $\Delta H_{ERU II}$. Las Ecuaciones III.1 y III.3 son ciertas para valores de x mayores de $(1-0.56) \cdot (1-x) \cdot F$.

En la Figura III.12 se representan las entalpías aparentes de fusión ΔH_{total} frente a la fracción en peso de erucamida, x . La línea continua ha sido calculada mediante el ajuste por regresión no lineal a la Ecuación III.1. El mejor ajuste se obtuvo tomando $\Delta H_{ERU II} = 76 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $\Delta H_{ERU I} = 133 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ y $F = 0.31$, para cuyo valor se obtiene que $x_{min} = 0.12$ (fracción de erucamida a la que se llenan todas las zonas amorfas).

Como puede verse el modelo teórico propuesto reproduce satisfactoriamente los

resultados experimentales obtenidos.

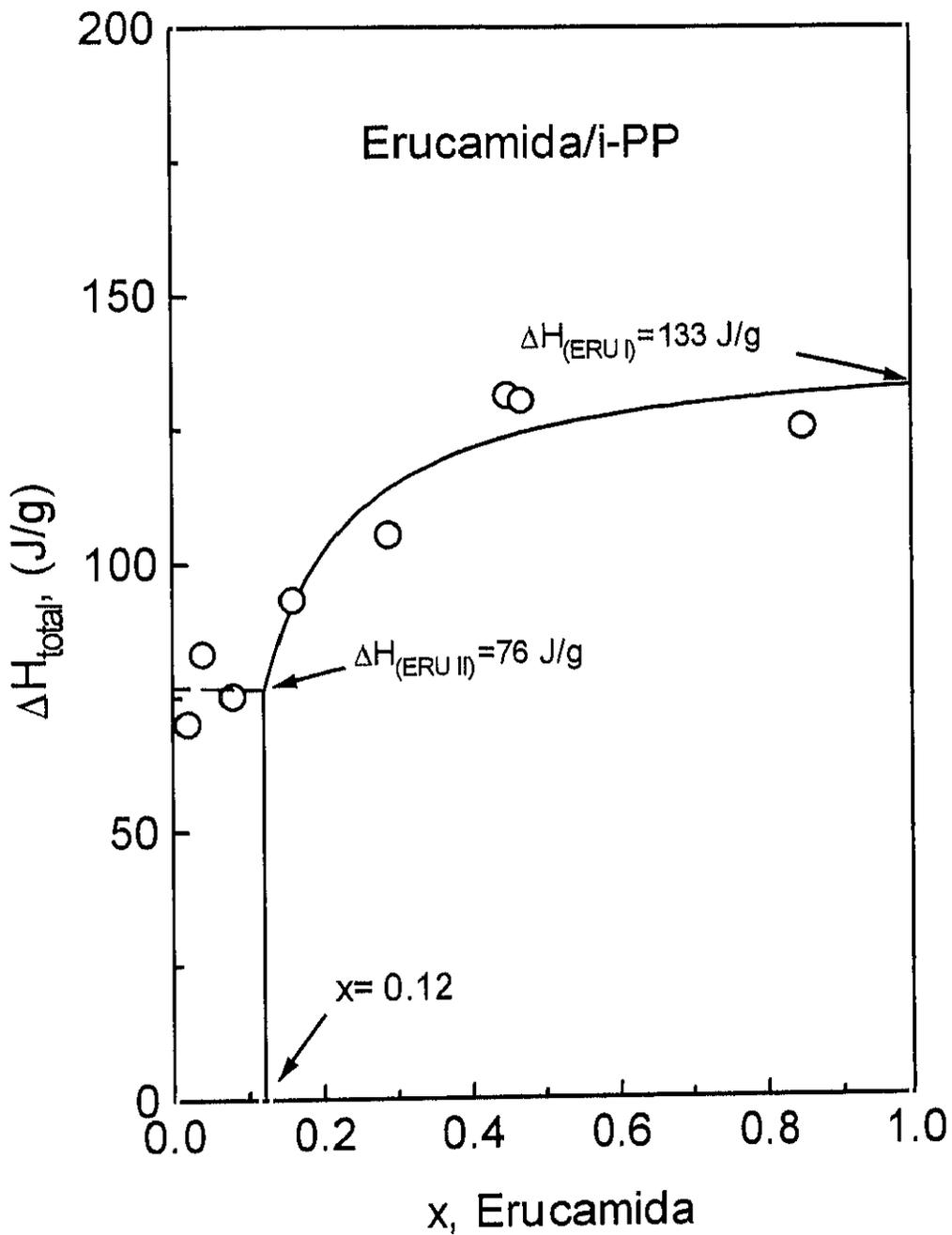


Figura III.12.- Entalpías aparentes de fusión de la erucamida ΔH_{total} en las mezclas de erucamida/i-PP como una función del contenido de erucamida en la muestra. La línea continua ha sido trazada mediante el ajuste a la Ecuación III.1.

III.2.2. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXS).

En la *Figura III.13* se muestra el espectro de difracción a altos ángulos para una muestra de i-PP puro. Como vemos, en dicha *Figura* aparecen los máximos de difracción correspondientes a la estructura cristalina⁶⁷ α , (110) a 14.4, (040) a 17.2, (130) a 18.8, (111) a 21.4, (131) y (041) a 22.1 y (060) a 25.7, 2θ

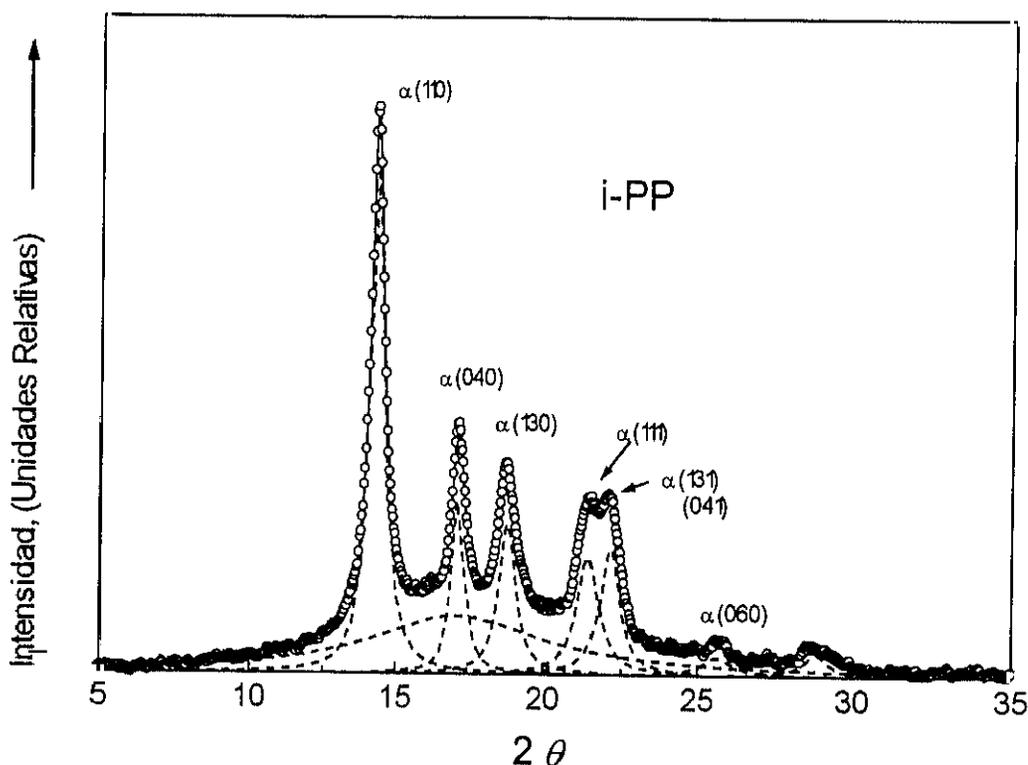


Figura III.13.- Diagrama de difracción a altos ángulos para una muestra de i-PP sin aditivos.

En las *Figuras III.14* y *III.15*, se muestran los difractogramas a ángulos altos para el i-PP puro, mezclas erucamida/i-PP y erucamida pura. Como vemos se trata de una mezcla incompatible ya que cada uno de los dos componentes presenta en las mezclas las mismas difracciones que cuando cristaliza cada uno por separado. Es de destacar que en las mezclas se aprecia una pequeña proporción de la forma cristalina β , (300) a 16.3 2θ . Wenig y Fiedel⁴³ observaron que en las mezclas de polipropileno isotáctico y trans-poliocetenileno, una pequeña parte del polipropileno cristalizaba en la forma hexagonal β . Este hecho también fue observado por Wenig y Wasiak³⁵ en el caso de una mezcla de polipropileno y un elastómero de etileno-propileno.

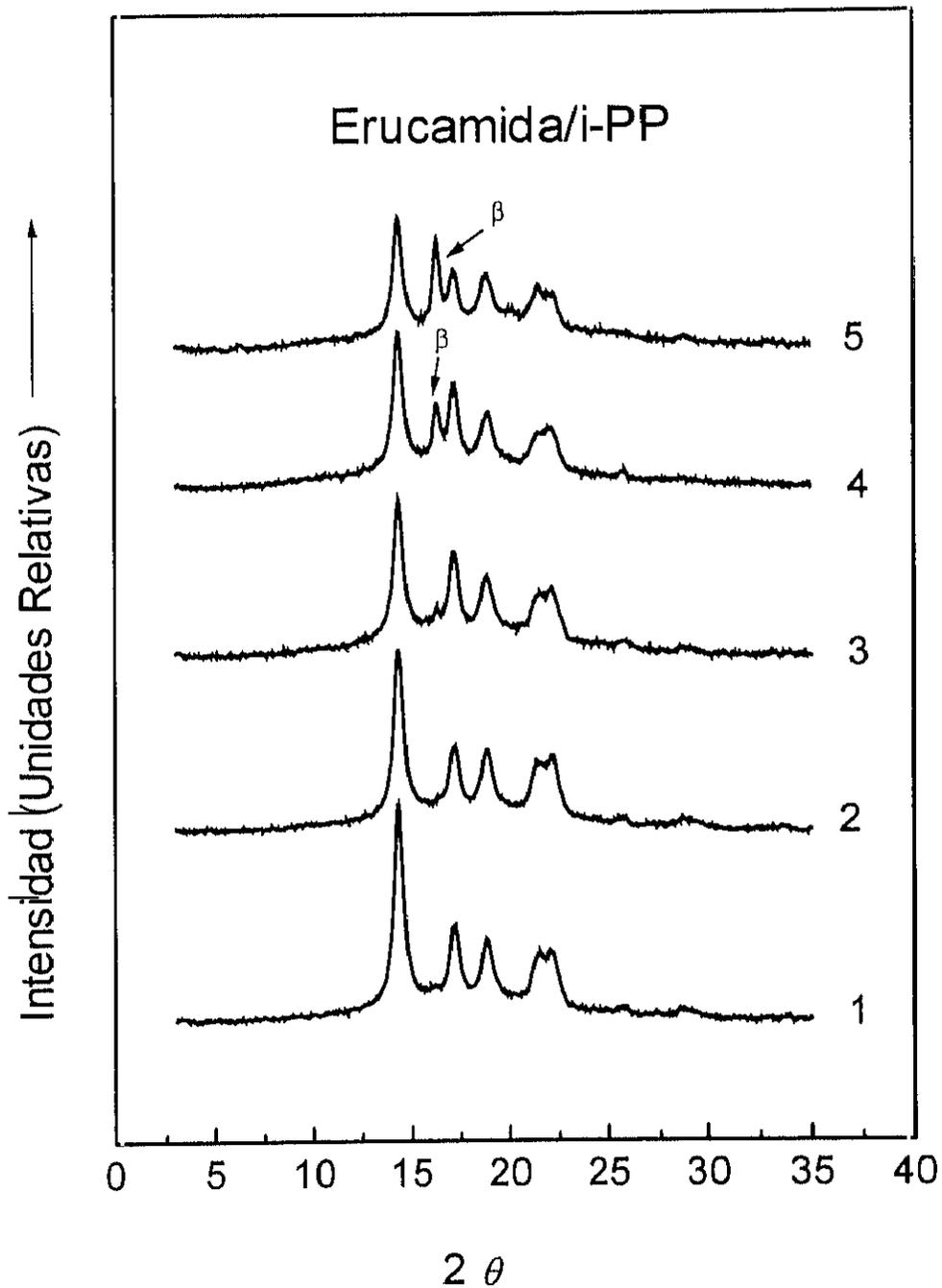


Figura III.14.- Diagrama de difracción a ángulos altos (WAXS), para el i-PP y una serie de mezclas erucamida/i-PP. Muestras (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % de erucamida; (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida.

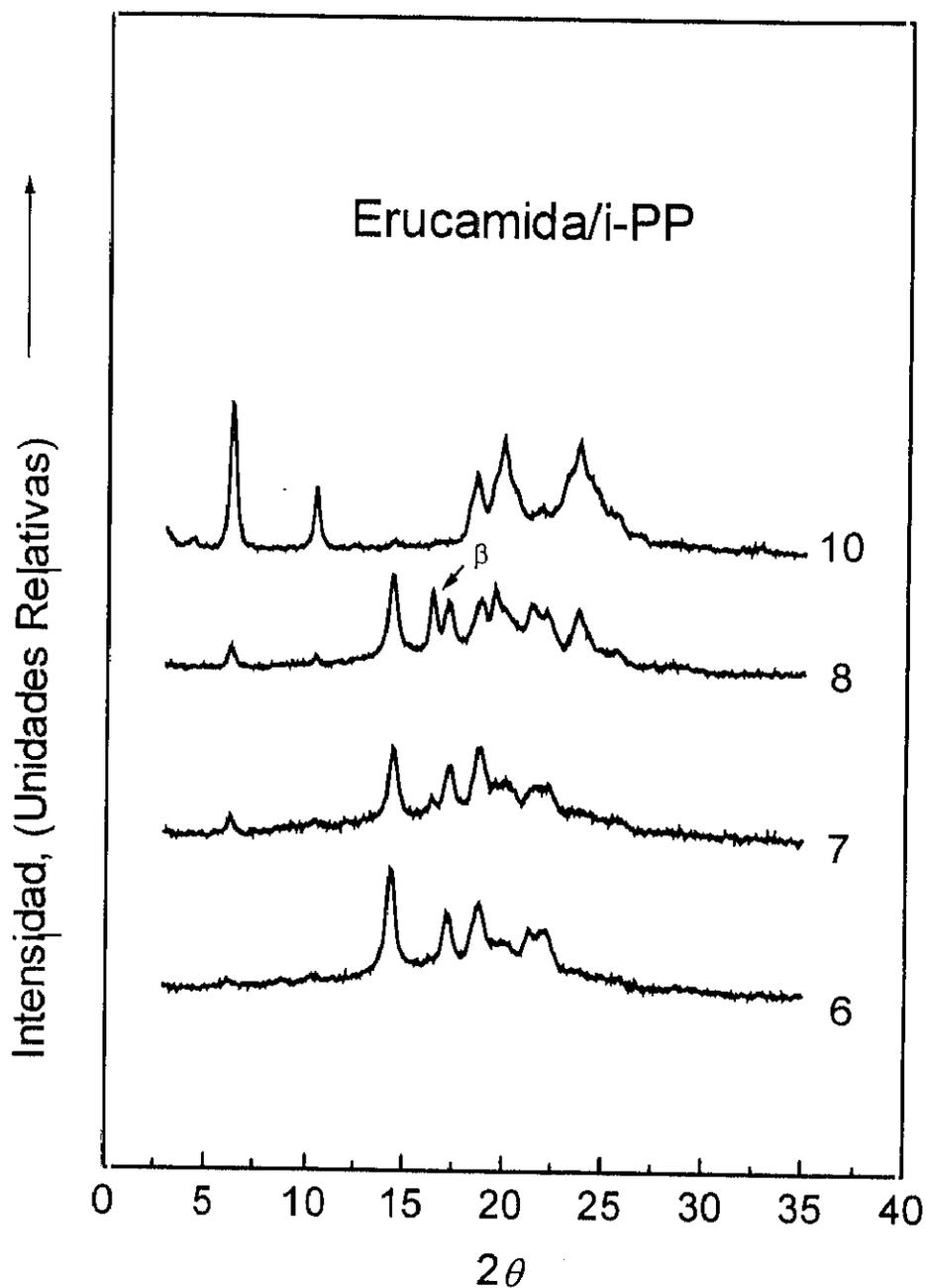


Figura III.15.- Diagrama de difracción a ángulos altos (WAXS), para la erucamida y una serie de mezclas erucamida/i-PP. Muestras: (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida y (10) 100% erucamida (erucamida pura)

No hemos observado diferencias entre la erucamida pura y la erucamida en las mezclas, lo que puede ser consecuencia de la sensibilidad del método de difracción en el caso de que las mezclas tengan un bajo contenido en erucamida. En este caso los máximos de difracción correspondientes a la erucamida pueden estar solapados con el halo amorfo del i-PP y debido a su pequeña contribución no pueden separarse entre sí.

En la literatura consultada no ha sido posible encontrar ningún estudio cristalográfico de la erucamida, por lo que éste será tema de estudio en un futuro inmediato. Suzuki et al.⁶⁸ estudiaron el polimorfismo del ácido erúxico por DSC, difracción de rayos X y microscopía óptica encontrando cuatro formas polimórficas, α_1 , γ_1 , α y γ .

En la *Tabla III.3* se encuentran recogidos los ángulos de difracción y sus correspondientes espaciados para el i-PP, la erucamida y las mezclas erucamida/i-PP.

Como vemos en las *Figuras III.14 y 15* y en la *Tabla III.3*, a partir de la muestra 5 ya pueden apreciarse algunos de los máximos de difracción correspondientes a la erucamida.

Tabla III.3

Espaciados Correspondientes al i-PP, Erucamida y a Una Serie de Sus Mezclas

Muestra	Composición Erucamida (%, peso)	d(Å)																	
		i-PP									Erucamida								
1	0	6.18	--	5.16	4.71	4.15	4.02	3.47	3.10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2	2	6.17	--	5.16	4.71	4.15	4.01	3.48	3.09	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3	4	6.17	5.43	5.15	4.70	4.14	4.02	3.44	3.08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	8	6.16	5.41	5.15	4.71	4.14	4.02	3.43	3.07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5	16	6.16	5.41	5.15	4.71	4.14	4.00	--	3.10	14.20	--	--	--	4.42	--	--	--	--	--
6	29	6.16		5.17	4.72	4.16	4.02	--	--	14.20	8.69	--	--	4.44	--	--	--	3.73	--
7	45	6.12	5.40	5.13	4.71	4.11	3.98	3.46	3.20	14.03	8.56	--	4.52	4.42	--	--	--	3.75	3.46
8	47	6.15	5.40	5.15	4.73	4.14	4.00	3.48	3.12	14.06	8.54	--	4.51	4.43	--	--	--	3.74	--
10	100	--	--	--	--	--	--	--	--	13.99	8.54	4.77	4.56	4.45	4.32	4.07	3.83	3.74	3.65

Los espaciados de la columna sombreada corresponden a la forma β del i-PP

III.2.3. Cristalización Isoterma

Los experimentos de cristalización isoterma se han realizado con el fin de analizar el efecto que tiene un aditivo incompatible, como la erucamida, sobre la morfología y cinética de cristalización del i-PP en el sistema erucamida/i-PP.

A. Morfología de las Esferulitas.

El i-PP cristaliza principalmente, desde el estado fundido, como una mezcla de esferulitas, definidas por Norton y Keller⁶⁹ y por Basset y Olley^{70,71} como esferulitas de Tipo I y Tipo II. Las características atribuidas a este tipo de esferulitas son: 1) birrefringencia ligeramente negativa para las del primer tipo y ligeramente positiva para los del segundo, 2) ambas cristalizan en la forma α monoclinica y 3) nuclean de manera rápida aunque luego crecen más lentamente que las esferulitas del Tipo III y Tipo IV. Estas dos últimas esferulitas cristalizan en la forma β hexagonal, que presenta una fuerte birrefringencia negativa, de manera que ópticamente muestran una mayor claridad. Normalmente el i-PP cristaliza desde el fundido en dos primeros tipos, aunque los otros dos aparecen bajo ciertas condiciones de cristalización.

En nuestro caso, hemos observado que en determinadas condiciones cristaliza la forma β de i-PP, en general a las temperaturas de cristalización mas bajas ($T < 405$ K), la presencia de la forma β ya había sido detectada por difracción de rayos X, en las mezclas procedentes de los filmes realizados mediante prensado. En las *Figuras III.16 y III.17*, puede observarse una inclusión de una esferulita β entre un grupo de esferulitas α , para una muestra de i-PP sin aditivar cristalizada a la temperatura de 398 K y para una muestra de un 45 % en peso de erucamida a la temperatura de 403 K, respectivamente.

En general para bajas concentraciones de erucamida no se observa variación entre el aspecto de las esferulitas del i-PP sin aditivar y del i-PP en las mezclas para una misma temperatura. En la *Figura III.18* podemos ver el aspecto de una muestra de un 4 % en peso de erucamida cristalizada a la temperatura de 406 K.

No se puede decir lo mismo para el caso de las muestras de composición intermedia y más alta de erucamida. Microfotografías tomadas durante la cristalización de las mezclas muestran que cuando el contenido en erucamida es mayor del 16 %, se observan dos fases con dominios de erucamida embebidos en la regiones de las esferulitas del i-PP. Esto produce que las esferulitas formadas tengan una apariencia granulosa, como puede observarse en la *Figura III.19*, donde se presenta una muestra del 16 % en peso de erucamida cristalizada a la temperatura de 406 K.

Estas esferulitas no presentan el mismo aspecto durante todo el tiempo de cristalización. Al principio las inclusiones de erucamida, que aparecen como gotitas o gránulos sobre la esferulita, son más evidentes y el borde de la esferulita no es liso. En el transcurso de la cristalización la esferulita va recuperando su aspecto normal, las gotitas parecen disminuir de tamaño y los bordes de la esferulita se hacen más nítidos y definidos, sobre todo cuando la temperatura de cristalización es más alta, en cuyo caso la esferulita tiene más tiempo para expulsar al exterior las inclusiones de erucamida.

En el caso de las muestras de composición más alta, las esferulitas son más difíciles de localizar. En estas muestras pueden verse grupos de esferulitas dispersos en los dominios de erucamida, que no han crecido de una forma homogénea, presentando formas irregulares. Algunas tienen el borde dentado y otras están incompletas, con el aspecto de haber sido mordidas. Esto se observa claramente en la esferulita situada en la parte inferior de la fotografía mostrada en la *Figura III.20*, en esta *Figura* podemos ver no sólo el tamaño variable sino también el aspecto granuloso que presentan las esferulitas correspondientes a la cristalización a 406 K de una muestra de un 45 % en peso de erucamida. En la *Figura III.21* se muestra una esferulita correspondiente a una muestra de un 68 % en peso de erucamida, en la que podemos ver inclusiones de erucamida en la parte radial y en la parte central de la esferulita. Esta muestra se cristalizó a la temperatura de 412 K y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente, momento en que fue obtenida la fotografía.

El comportamiento y la morfología más variado se observa en la muestra de composición más alta (85 % en peso de erucamida). En la *Figura III.22* puede verse una microfotografía de esta mezcla cristalizada a la temperatura de 408 K. En ella podemos ver las esferulitas unidas unas a otras como en forma de collares y casi ninguna de ellas está completa. Cuando una muestra de esta misma composición se cristaliza a una temperatura algo inferior, se observa la formación de hedritas, según puede verse en la microfotografía de la *Figura III.23*.

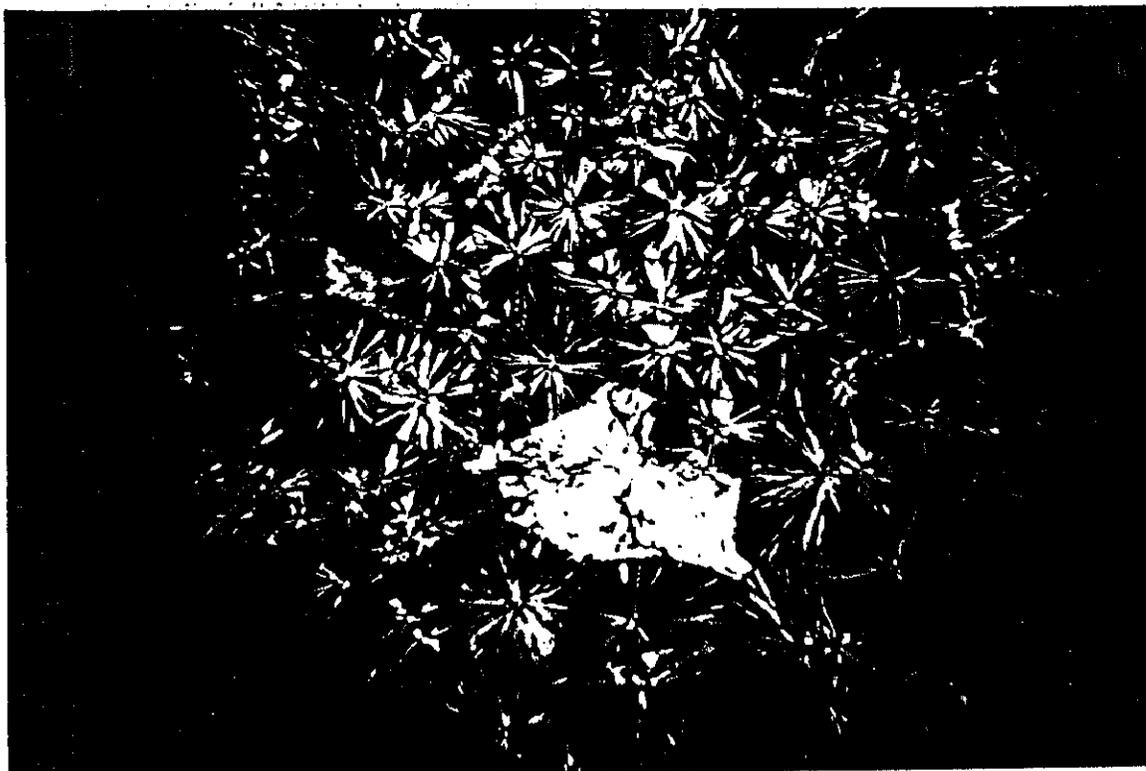


Figura III.16.- Esferulita β ocluida entre un grupo de esferulitas α , para una muestra de i-PP sin aditivar a una temperatura de cristalización de 393 K.

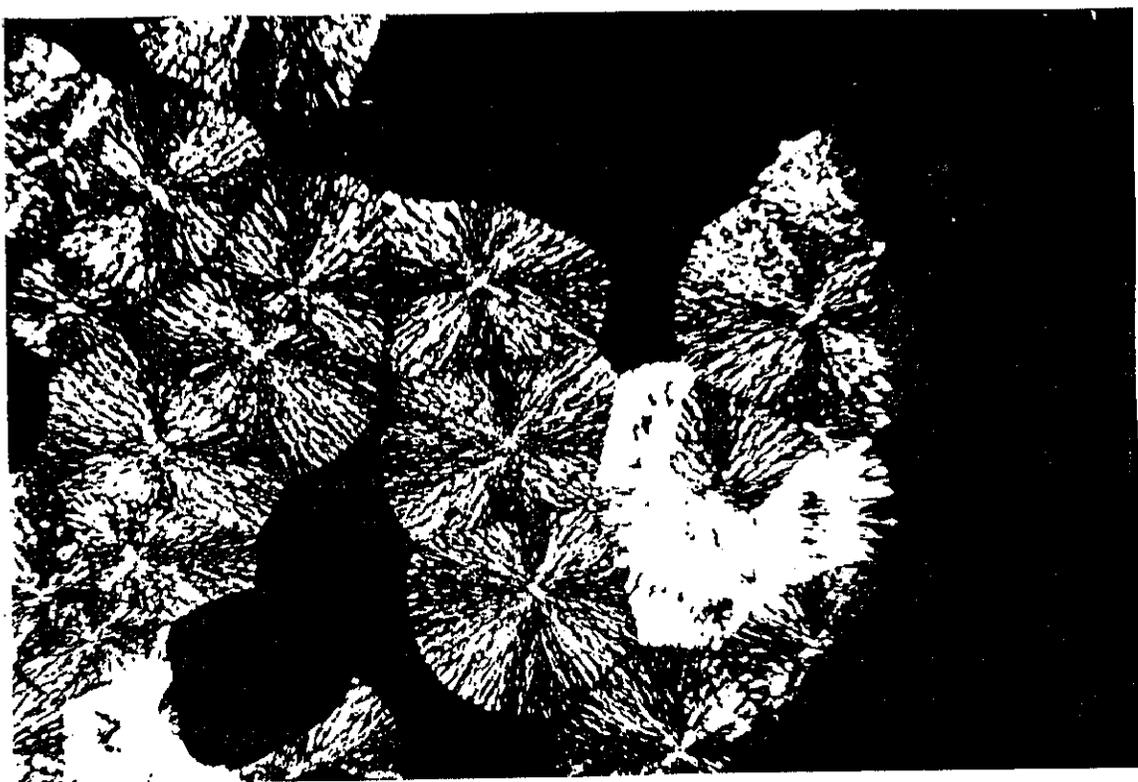


Figura III.17.- Esferulita β ocluida entre un grupo de esferulitas α , para una muestra del 45 % en peso de erucamida, a la temperatura de cristalización de 403 K.



Figura III.18.- Grupo de esferulitas α , en una muestra del 4 % en peso de erucamida, cristalizada a la temperatura de 406 K.

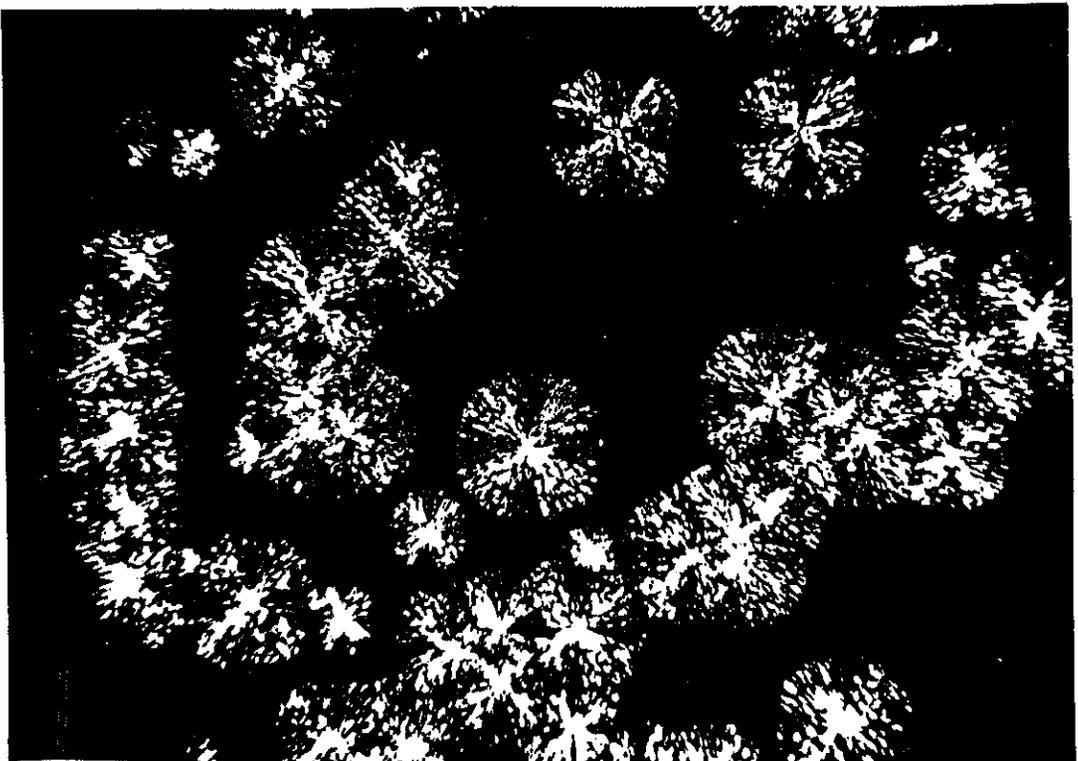


Figura III.19.- Grupo de esferulitas α , en una muestra del 16 % en peso de erucamida, cristalizada a una temperatura de 406 K.

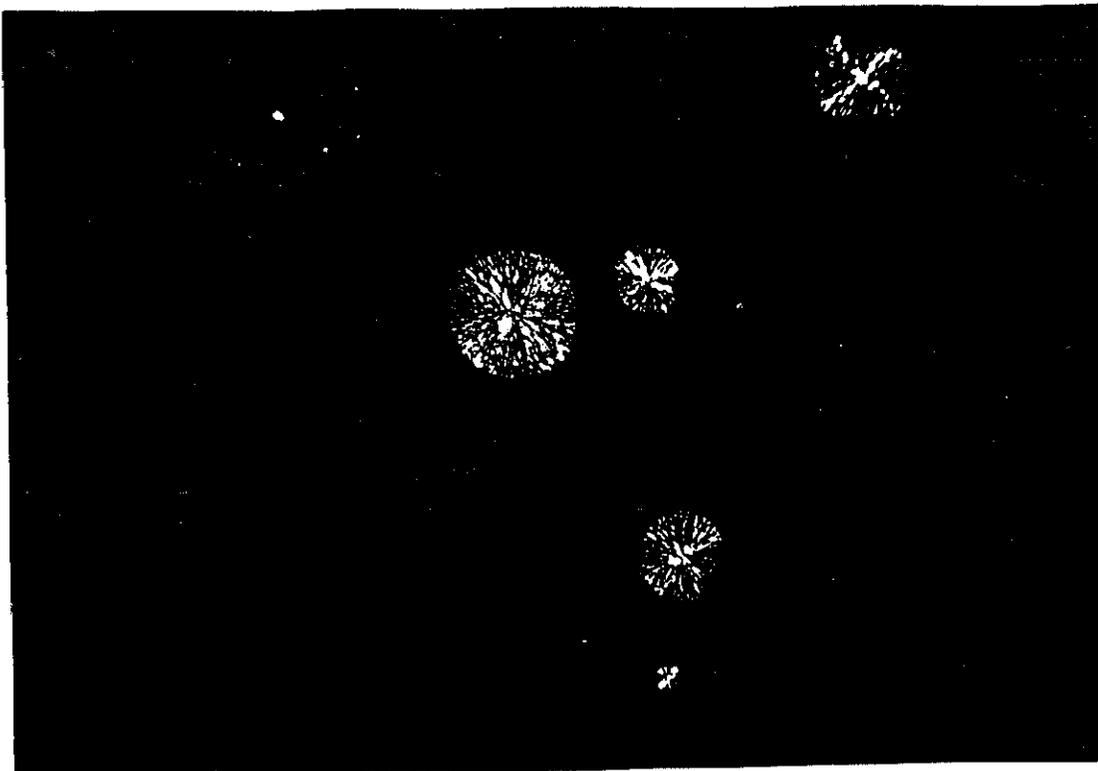


Figura III.20.- Esferulitas correspondientes a una muestra del 45 % en peso de erucamida, cristalizada a una temperatura de 406 K.

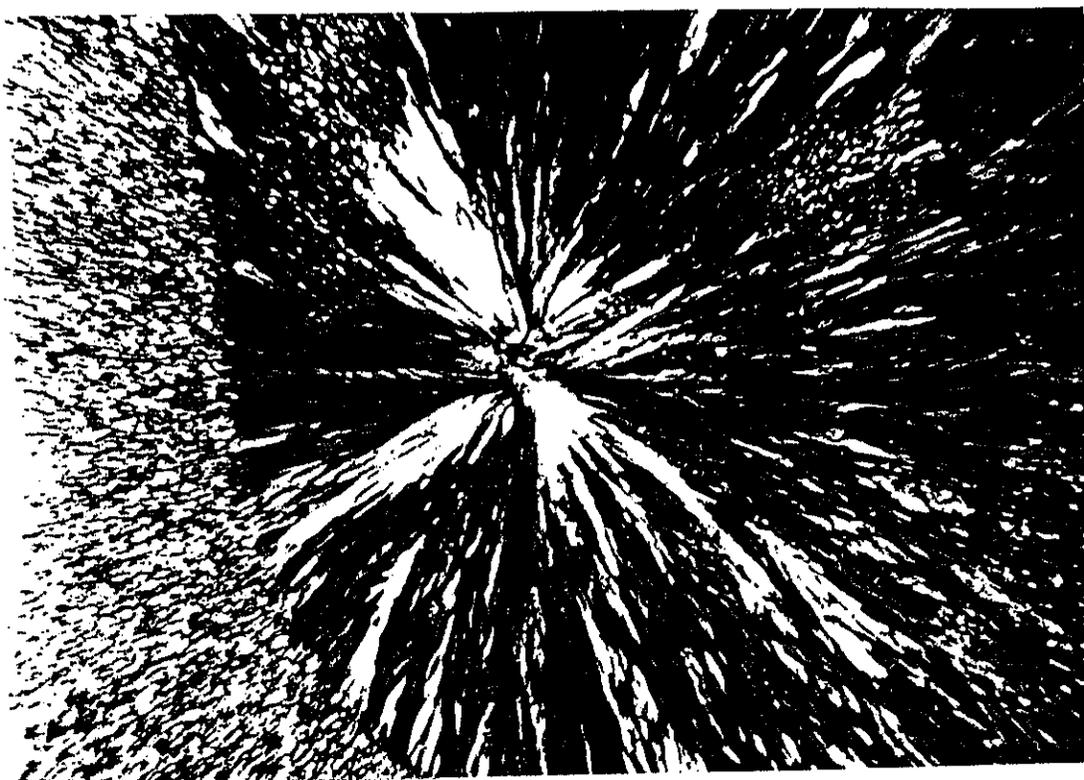


Figura III.21.- Inclusiones de erucamida en una esferulita de i-PP, correspondiente a una muestra del 68 % en peso de erucamida, cristalizada a la temperatura de 412 K y enfriada hasta temperatura ambiente.

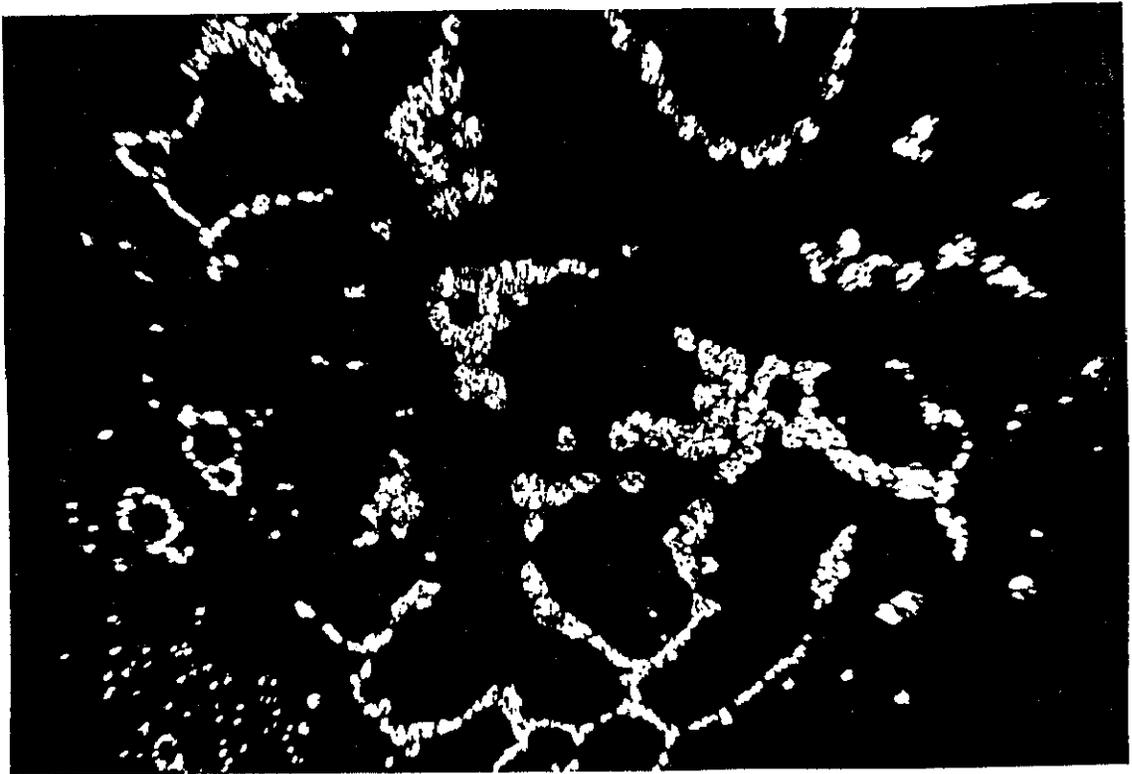


Figura III.22.- Esferulitas correspondientes a una muestra del 85 % en peso de erucamida, cristalizada a una temperatura de 408 K.

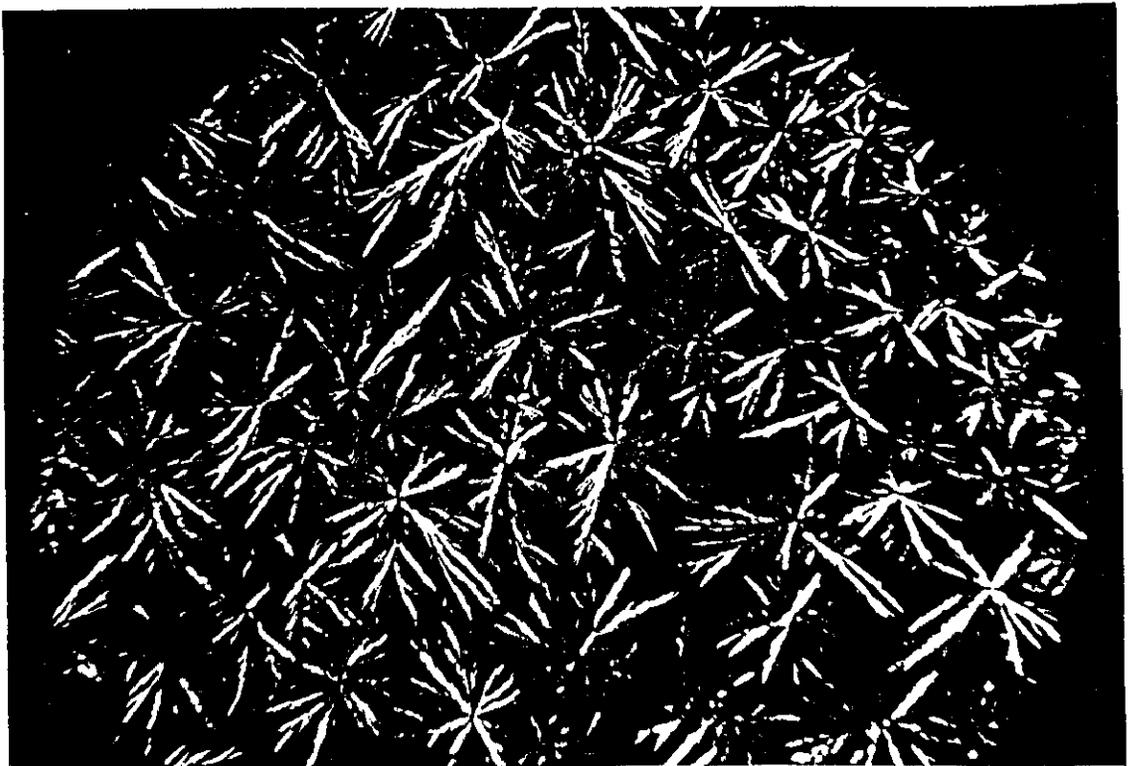


Figura III.23.- Hedritas correspondientes a una muestra del 85 % en peso de erucamida, cristalizada a la temperatura de 406 K.

B. Velocidad de Crecimiento Esferulítico G.

En la literatura han aparecido algunos estudios de cristalización de polímeros en mezclas con sustancias de bajo peso molecular, disolventes, diluyentes o plastificantes, en amplios intervalos de concentración. La mayor parte de estos estudios se han centrado en el desarrollo de ecuaciones de cinética de cristalización^{72,73} y en describir el efecto de la dilución sobre la velocidad de cristalización^{45,46} y la morfología cristalina.⁴⁷ Keith y Paden^{74,75} propusieron que la adición de diluyentes reducía la densidad de nucleación e incrementaba la movilidad de las cadenas del polímero. Consecuentemente, la velocidad de cristalización y la morfología de las esferulitas variaban significativamente cuando el i-PP se cristalizaba en presencia de polipropileno atáctico de bajo peso molecular.⁷⁴⁻⁷⁶

En los casos de mezclas miscibles, los cambios en la temperatura de transición vítrea de la matriz pueden compensar el efecto diluyente y esto puede producir un aumento de la velocidad de crecimiento esferulítico.^{48,49}

En el caso de un sistema incompatible como el nuestro, no pensamos que tenga efecto diluyente ni plastificante sobre el polipropileno. La medida del radio de crecimiento de la esferulita ha sido representado en función del tiempo, como se muestra en la *Figura III.24*, para cada una de las temperaturas de cristalización estudiadas. Las representaciones se pueden ajustar a una línea recta y de su pendiente se obtiene la velocidad de crecimiento esferulítico, cuyos valores se encuentran recogidos en la *Tabla III.4* para todas las temperaturas de cristalización estudiadas. En todos los casos se han obtenido coeficientes de correlación lineal ≥ 0.99 .

En la *Figura III.25* se han representado las velocidades de crecimiento esferulítico en función del contenido en erucamida de la mezcla. Como se puede observar, la velocidad de crecimiento esferulítico disminuye claramente a todas las temperaturas de cristalización estudiadas si se compara con la velocidad de crecimiento del i-PP puro. No obstante esta disminución alcanza un *plateau* para muestras con gran cantidad de diluyente (alrededor del 30 % de erucamida y en adelante), aumentando incluso en algún caso para alguna de las muestras de composición más alta. Como hemos visto anteriormente, la morfología de las esferulitas en las mezclas experimentaba algún cambio, sobre todo para altos contenidos de erucamida. La velocidad de cristalización también se ve afectada, aunque la disminución de la velocidad de cristalización no es continua para todo el intervalo de composición como ocurre en el caso de una mezcla con un diluyente.⁴⁵

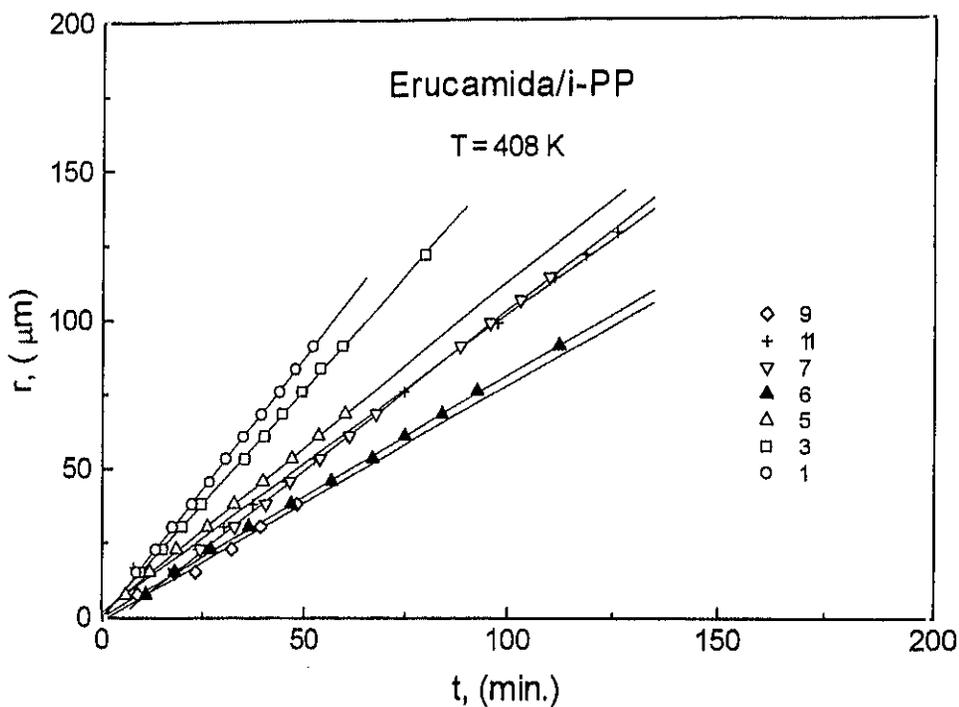


Figura III.24.- Efecto del contenido en erucamida sobre la velocidad de crecimiento esferulítico G , del i-PP puro y del i-PP en las mezclas erucamida/i-PP. Muestras: (1) 0 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (11) 68 % erucamida y (9) 85 % erucamida.

Tabla III.4

Velocidad de Crecimiento Esferulítico para el i-PP Puro y el i-PP en Sus Mezclas con Erucamida como una Función de la Temperatura de Cristalización T_c y del Porcentaje de Erucamida.

T_c (K)	$G(T)$, ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)						
	Contenido en Erucamida, (% peso)						
	0	4	16	29	45	68	85
403	5.22	4.62	3.90	2.63	2.95	3.02	3.40
404	4.12	3.82	3.16	2.46	2.64	2.44	2.45
406	2.52	2.25	1.55	1.42	1.60	1.49	1.50
408	1.76	1.53	1.11	0.81	1.08	1.06	0.79
411	0.90	0.88	0.63	0.49	0.54	0.55	0.42
412	0.79	0.77	0.56	0.38	0.45	0.52	0.42

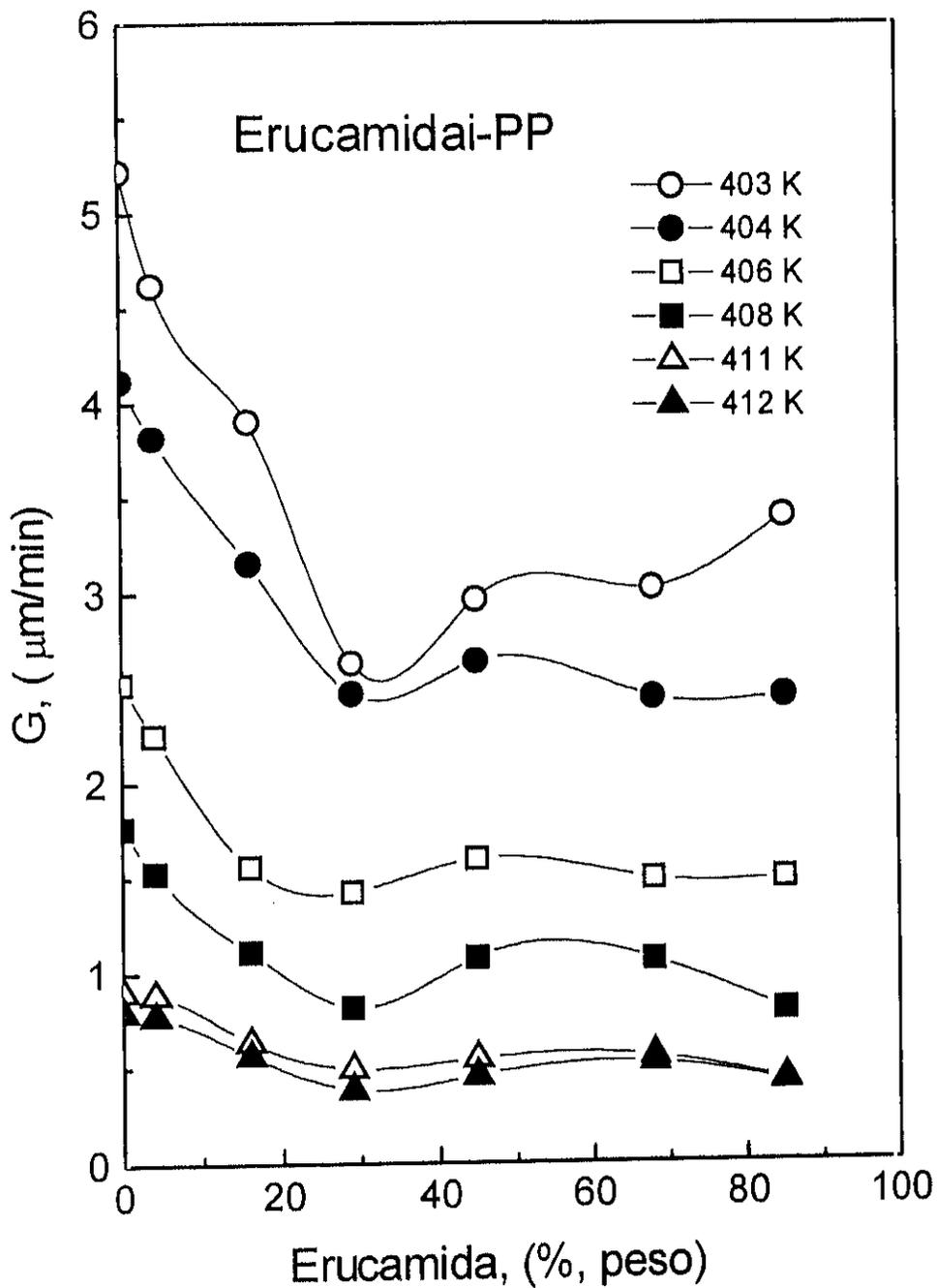


Figura III.25.- Representación de la velocidad de crecimiento esferulítico G , como una función del contenido en erucamida para una serie de mezclas erucamida/l-PP, a diferentes temperaturas de cristalización. Se ha incluido el l-PP con fines comparativos.

El comportamiento de nuestro sistema puede se puede explicar teniendo en cuenta **que** se trata de una mezcla inmiscible de dos sustancias termodinámicamente incompatibles.

Martuscelli et al.⁴⁸ han realizado una modificación de la ecuación de Turbull-Fisher⁷⁷ para describir la cristalización de mezclas inmiscibles, introduciendo términos que tienen **en** cuenta la disipación de energía debida a la presencia de una segunda fase:

$$G = G_0 \exp \left(\frac{-\Delta E_d - \Delta\Phi}{kT_c} \right) \exp \left(\frac{-(E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5)}{kT_c} \right)$$

G_0 = factor pre-exponencial.

ΔE_d = energía de activación del transporte de un segmento de cadena a través de la interfase líquido cristal.

$\Delta\Phi$ = es la energía libre necesaria para formar un núcleo de tamaño crítico.

k = constante de Boltzman.

E_1 = es la energía disipada por el cristal para expulsar a segundo componente de la mezcla a las regiones interlaminares.

E_2 = es la energía disipada por el frente de la esferulita para desplazar los dominios de este segundo componente en el fundido.

E_3 = es la energía cinética necesaria para superar la inercia de los dropletos de la segunda fase.

E_4 = es la energía que se necesita para formar nuevas interfases entre la esferulita y las gotas cuando estas se embeben en las esferulitas.

E_5 = es la energía disipada cuando las gotas que se han embebido se deforman por el frente de cristalización.

El trabajo realizado por las esferulitas en crecimiento para expulsar al otro componente a las regiones interlaminares es de gran importancia cuando el radio de la esferulita es menor de un tamaño crítico. Una consecuencia es una pérdida de energía en el frente de crecimiento lo que produce una disminución del crecimiento radial de la esferulita. Esta explicación **está** de acuerdo con el comportamiento encontrado en el presente sistema, hasta la composición de aproximadamente un 30 % en peso de erucamida.

El embebimiento de las inclusiones en la esferulita ocurre siempre que la energía interfacial entre las inclusiones y la matriz fundida es mayor que la energía interfacial correspondiente a las inclusiones y la matriz sólida (cuando la diferencia entre estas **dos**

energías es positiva). Por el contrario, cuando la diferencia entre estas dos energías es negativa, las partículas de pequeño tamaño son segregadas rápidamente de la esferulita, mientras que las inclusiones mayores a un tamaño crítico, son empujadas al exterior pero sólo avanzan una distancia pequeña por lo que son atrapadas en el frente de crecimiento de la esferulita. La expulsión de las inclusiones de la esferulita produce una disminución considerable de la velocidad de crecimiento esferulítico, mientras que el embebimiento de las inclusiones no.⁴⁹⁻⁵³ A más altas concentraciones la velocidad de cristalización se mantiene e incluso puede subir ligeramente, para estas muestras el aspecto granuloso de las esferulitas persistía durante toda la cristalización, la erucamida embebida no era expulsada al exterior de la esferulita.

La cristalización de mezclas de polipropileno (i-PP)/polietileno (PE) ha sido objeto de estudio por numerosos autores. Según Galeski et al.,⁵⁰ las inclusiones de PE en la matriz de i-PP constituyen obstáculos geométricos que producen cambios en la morfología del i-PP, pero que tienen poco efecto sobre la velocidad de crecimiento de la esferulita. Bartczak et al.⁵⁴ observaron que las inclusiones del HDPE en el i-PP no eran expulsadas por las esferulitas en crecimiento a las regiones interesferulíticas. Las esferulitas engloban estas inclusiones y en algún caso las esferulitas se deformaban en este proceso. Estas partículas de HDPE una vez embebidas no son expulsadas al exterior. Estos autores concluyen que la energía interfacial entre el HDPE fundido y la esferulita de i-PP es menor que en el caso del i-PP y el HDPE fundidos. St Jean et al.⁷ estudiaron la velocidad de crecimiento esferulítico del i-PP en mezclas inmiscibles con ionómeros de polietileno, en las mezclas resultó que la velocidad de crecimiento era mayor que en el i-PP puro. Según estos autores las mezclas de estos compuestos no eran compatibles porque la T_g de los ionómeros determinada mediante DMTA estaba por encima de la del i-PP, este aumento de velocidad lo atribuyen a que cuando el proceso de separación de fases ocurre simultáneamente al proceso de cristalización, puede facilitar el transporte de segmentos de i-PP al frente de cristalización, mediante movimientos moleculares o por la adición de un volumen extra, esto es lo que puede haber tenido lugar en nuestro caso para la muestra de una composición más alta en erucamida.

III.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En las *Figuras III.26-29* se muestran microfotografías características realizadas por SEM para el i-PP y alguna de sus mezclas con erucamida.

Como puede verse en las muestras con un contenido en erucamida más alto se advierte la presencia de una segunda fase en forma de glóbulos o dropletos debido a la erucamida. En las muestras con un contenido bajo en erucamida, 2 y 4 %, la superficie de fractura muestra un aspecto similar al polipropileno y no aparecen glóbulos de erucamida, como puede verse en las *Figuras III.26(2) y III.27(3)*. En las muestras con un contenido más alto de erucamida puede apreciarse la presencia de glóbulos, el tamaño de estos varía desde 0.3 a 10 μm dependiendo de la muestra.

Si observamos la *Figura III.29* puede verse como algunos de los glóbulos se han desprendido de la matriz dejando huecos en el lugar que ocupaban. Esto nos revela que la adhesión interfacial es baja, como era de suponer en dos sustancias incompatibles como la erucamida y el polipropileno. La morfología encontrada es similar a la descrita anteriormente por Valenza y Acierno⁵⁶ para el caso de mezclas de polipropileno isotáctico/poliamida-12 y por Valenza et al.⁵⁷ para el caso de mezclas de polipropileno isotáctico/poliamida-6.

Los resultados obtenidos por SEM apoyan las hipótesis que habíamos planteado anteriormente mediante calorimetría. Para concentraciones bajas de erucamida habíamos propuesto que esta se encontraba en las regiones amorfas de las esferulitas o en las regiones amorfas que se rodean a las esferulitas, lo que está de acuerdo con que no se hayan encontrado glóbulos en las muestras de baja composición en erucamida. Para muestras más ricas en erucamida habíamos visto que esta cristalizaba con una estructura similar a la de la erucamida pura, esta erucamida será la que se encuentra en forma de glóbulos en las microfotografías realizadas por SEM.

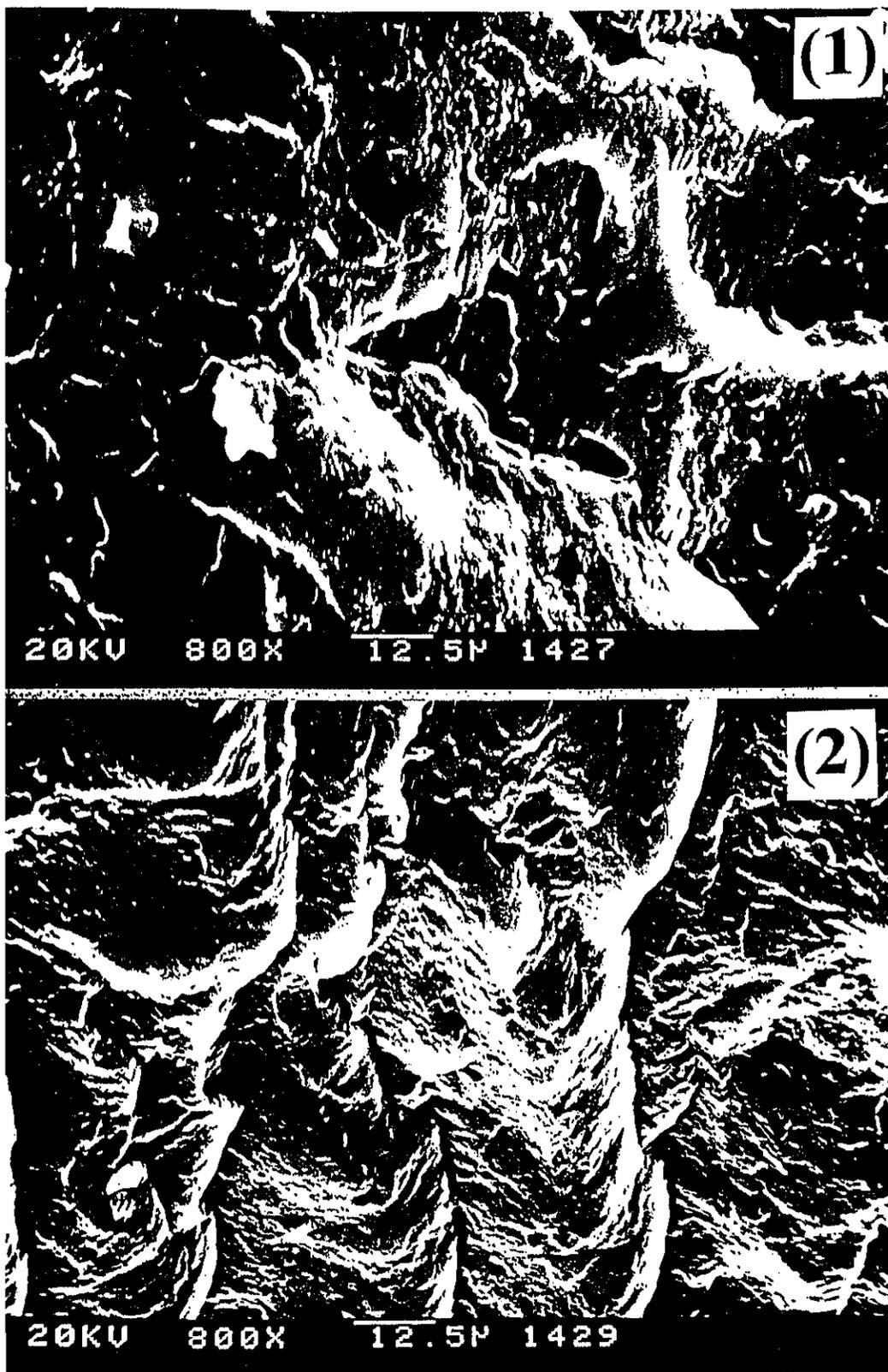


Figura III.26.- Microfotografía a temperatura ambiente de la superficie de fractura de:
(1) 0 % erucamida; (2) 2 % erucamida.

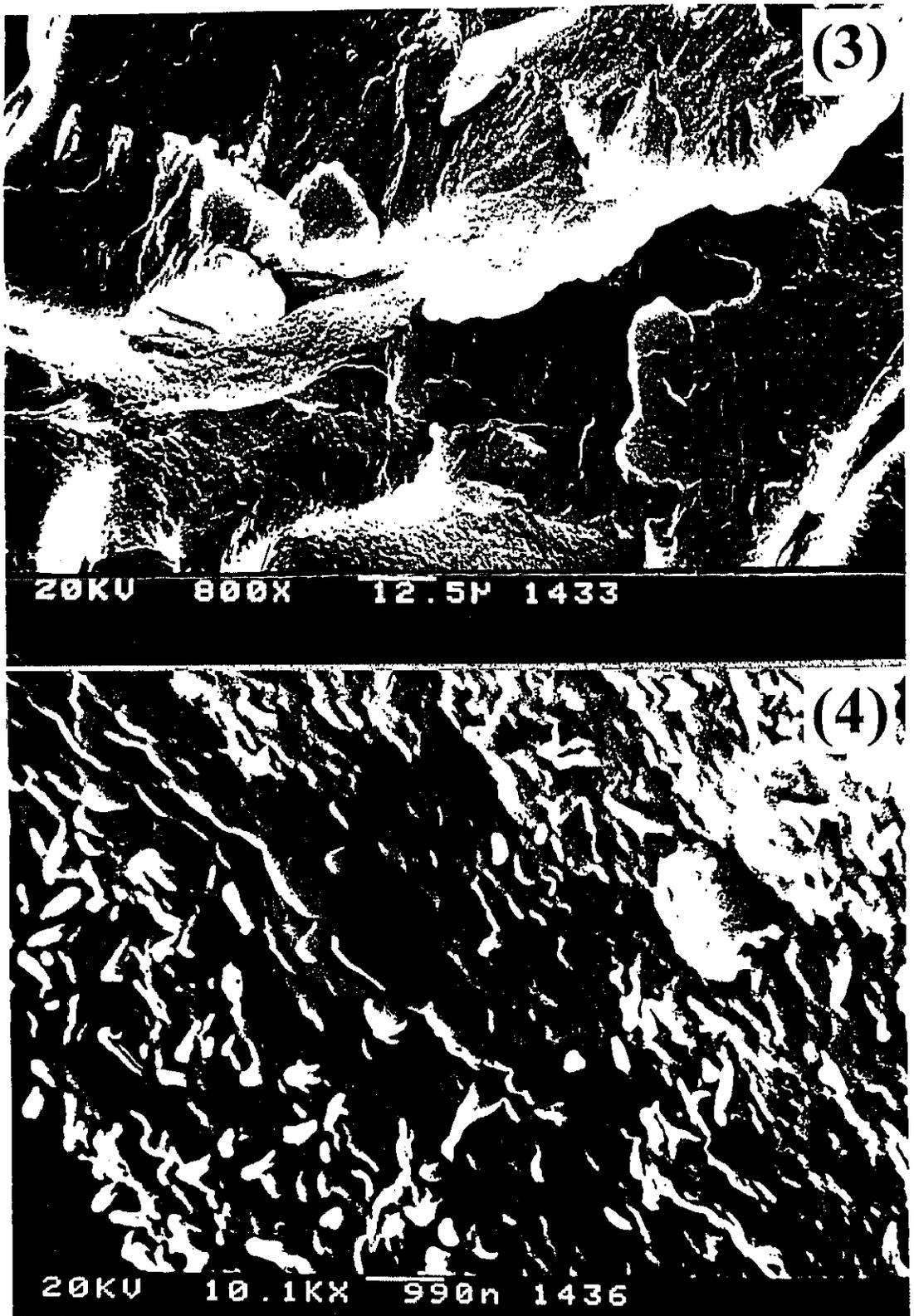


Figura III.27.- Microfotografía a temperatura ambiente de la superficie de fractura de:
(3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida.

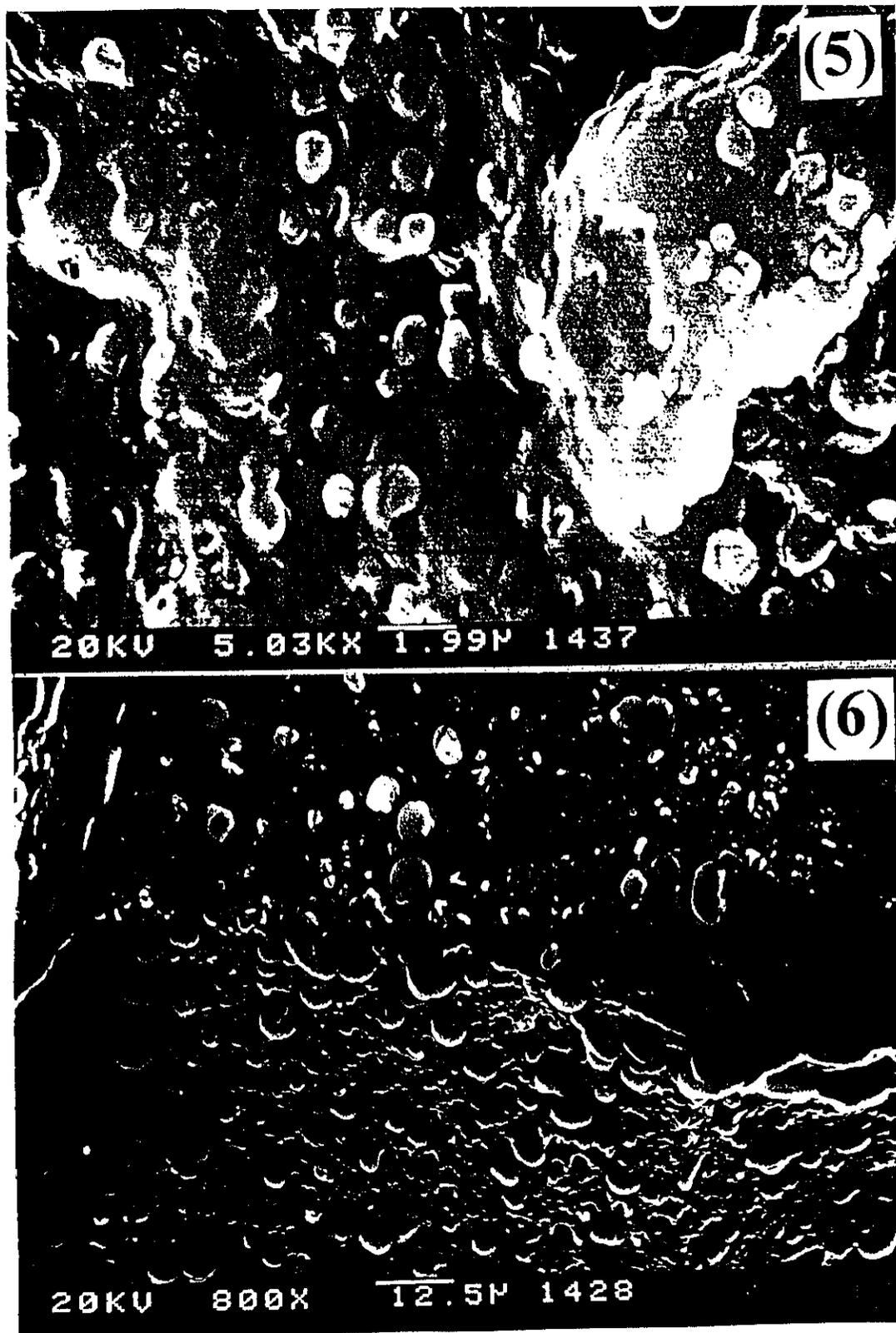


Figura III.28.- Microfotografía a temperatura ambiente de la superficie de fractura de:
(5) 16 % erucamida; (6) 25 % erucamida.

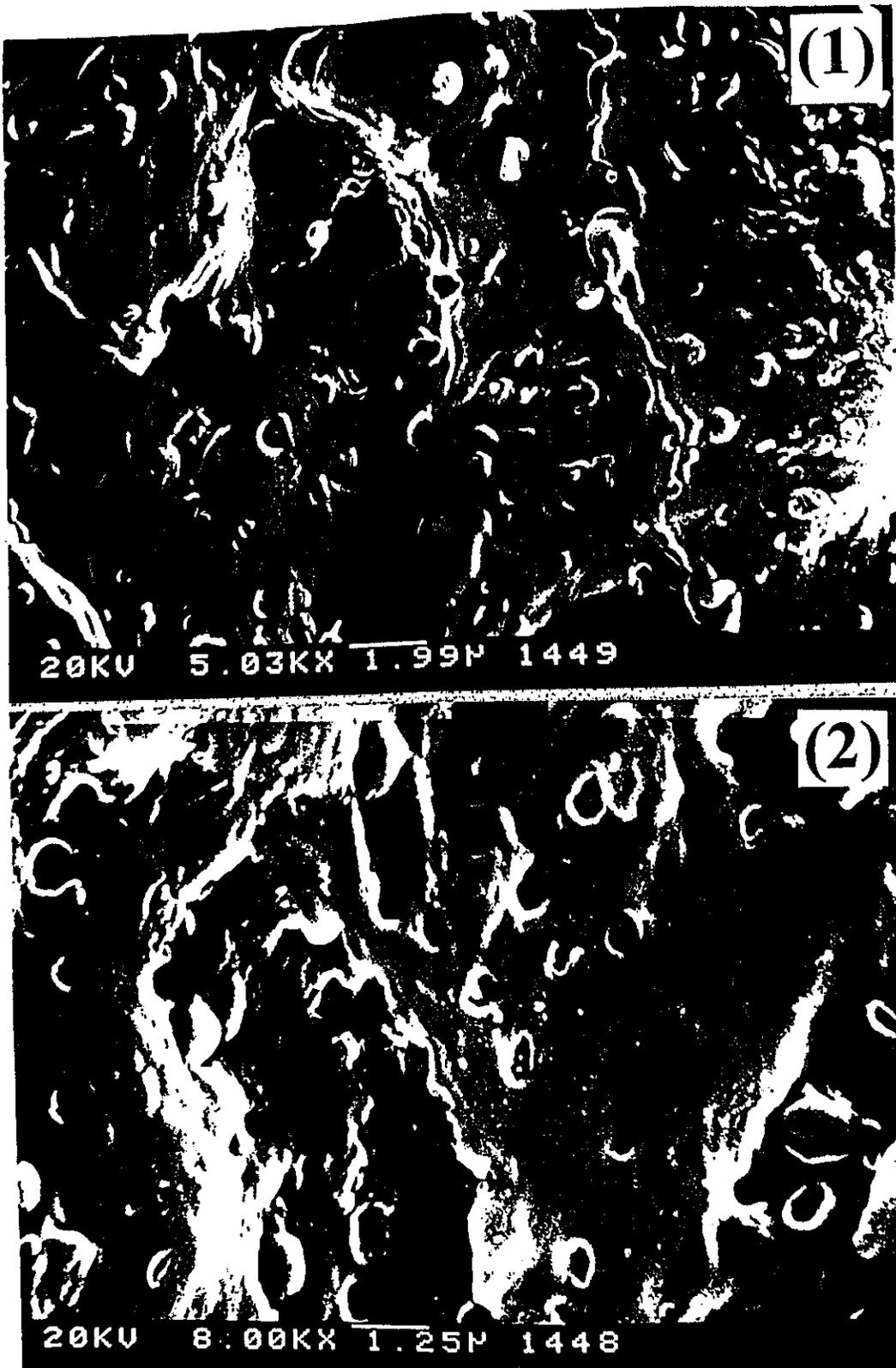


Figura III.29.- Microfotografía a temperatura ambiente de la superficie de fractura de una muestra de 16 % de erucamida, (1) pueden verse los glóbulos de erucamida, en la matriz de i-PP; (2) algunos glóbulos se han desprendido y han dejado una cavidad en el lugar que ocupaban..

IV. PROPIEDADES MECANODINAMICAS Y DIELECTRICAS

IV.1. INTRODUCCIÓN

Tanto el análisis termo mecanodinámico como el análisis termo dieléctrico, proporcionan más cantidad de información acerca de un polímero que ninguna otra técnica en solitario. Entre sus múltiples aplicaciones, ambas técnicas de análisis son de gran utilidad en el estudio de copolímeros y mezclas.⁷⁸⁻⁸²

Mezclas incompatibles o multifase tienden a mostrar las características de todos los componentes presentes en la muestra, de manera proporcional a su composición. Sin embargo, en muestras relativamente compatibles o miscibles desaparecen las características de todos o de alguno de los componentes de la mezcla.⁷⁹ En el caso de una mezcla de dos sustancias, el máximo correspondiente a la T_g se localizará entre los máximos correspondientes a cada uno de los componentes.

El caso de mezclas de sustancias sencillas con polímeros está menos estudiado,⁸³⁻⁹³ pero se puede abordar desde una perspectiva similar al de una mezcla de dos polímeros, de manera que el cambio en la intensidad, en la temperatura a la que aparece una relajación, o la aparición o desaparición de alguna de ellas nos dará información de las interacciones de esta sustancia con el polímero estudiado.

Entre los múltiples efectos que puede producir una molécula sencilla en un polímero está la plastificación,⁸³⁻⁸⁷ en este caso se observa una disminución de la temperatura a la que aparece la relajación correspondiente a la transición vítrea del polímero acompañado de un ensanchamiento de esta transición. La capacidad de un plastificante para disminuir la T_g se relaciona con el grado de compatibilidad plastificante-polímero. En general la compatibilización puede racionalizarse en términos de interacciones entre los plastificantes y el polímero, entre las que se incluyen enlaces de hidrógeno e interacciones polares.

También puede observarse el efecto contrario, la antiplastificación.⁸⁸⁻⁹⁰ El término antiplastificación se utiliza para describir la rigidez y fragilidad producida en algunas mezclas polímero-diluyente en contraste con la disminución del módulo observado en los sistemas plastificantes. El efecto antiplastificante también produce la desaparición de alguna relajación secundaria.⁹⁰

En ocasiones el comportamiento es más complejo. Seymour et al.⁸⁴ encontraron en el caso de ésteres de celulosa que la plastificación no solo disminuía la relajación α

correspondiente a la transición vítrea, sino que también afectaba al resto de las relajaciones e incluso aparecía una nueva relajación en las mezclas. También observaron un aumento del módulo en algún caso, este comportamiento de antiplastificación era efecto de la temperatura de medida, según estos autores una misma sustancia puede comportarse como plastificante a una temperatura y como antiplastificante a otra.

Las relajaciones dieléctricas de las mezclas de diversos poli(n-alkilmetacrilato)s y sus mezclas con p-nitroanilina fueron estudiadas por Dionísio et al.⁹² que encontraron que la presencia de soluto tenía una fuerte influencia en los procesos de relajación del polímero. Esta influencia la atribuyeron a la formación de enlaces de H entre el polímero y el soluto

IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1. Análisis Termo Mecanodinámico (DMTA)

IV.2.1.1. Relajaciones Mecanodinámicas del i-PP

En la *Figura IV.1* se muestra el módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y la tangente de pérdida mecanodinámica $\tan \delta$, en función de la temperatura, para una muestra de i-PP sin aditivo, a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz. Pueden apreciarse tres regiones de relajación, que por simplicidad y siguiendo la nomenclatura que hemos encontrado en la literatura, las vamos a llamar α_{i-PP} , β_{i-PP} , γ_{i-PP} .⁹⁴⁻¹¹⁰ La relajación γ apenas se aprecia en la representación de la $\tan \delta$, pero sí en la de E'' donde se puede ver como un pico muy ancho alrededor de 225 K. En el comportamiento de la $\tan \delta$, se observa como al aumentar la frecuencia aumenta la intensidad del máximo para la relajación α , mientras que la intensidad de las relajaciones β y γ , aumenta al disminuir la frecuencia de medida.

Relajación α .

Es la relajación que aparece a más alta temperatura de las tres, aproximadamente entre 310 y 350 K.

La posición de esta relajación varía con diversos factores (estructura, densidad, etc), aunque su origen es controvertido, se cree que requiere la presencia de la fase cristalina.

La relajación α se debe a un mecanismo más simple que la relajación β , envuelve movimientos menos cooperativos que la transición vítrea. Los tiempos de relajación siguen la ley de Arrhenius en un amplio intervalo de temperaturas, lo que indica una microestructura constante a diferencia de la T_g .

McCrum⁹⁴ la asoció a la morfología de la zona cristalina ya que su intensidad era mayor en las muestras subenfriadas rápidamente que en las enfriadas gradualmente a partir del fundido. Sin embargo Flocke⁹⁵ había considerado que era una relajación debida a la fase amorfa del i-PP.

Algunos autores como Wada et al.⁹⁶, propusieron que es una relajación de la fase amorfa debido a las restricciones impuestas por los cristales a los que rodean: en otras palabras, ellos distinguen fase amorfa intercristalina y fase amorfa interesferulita.

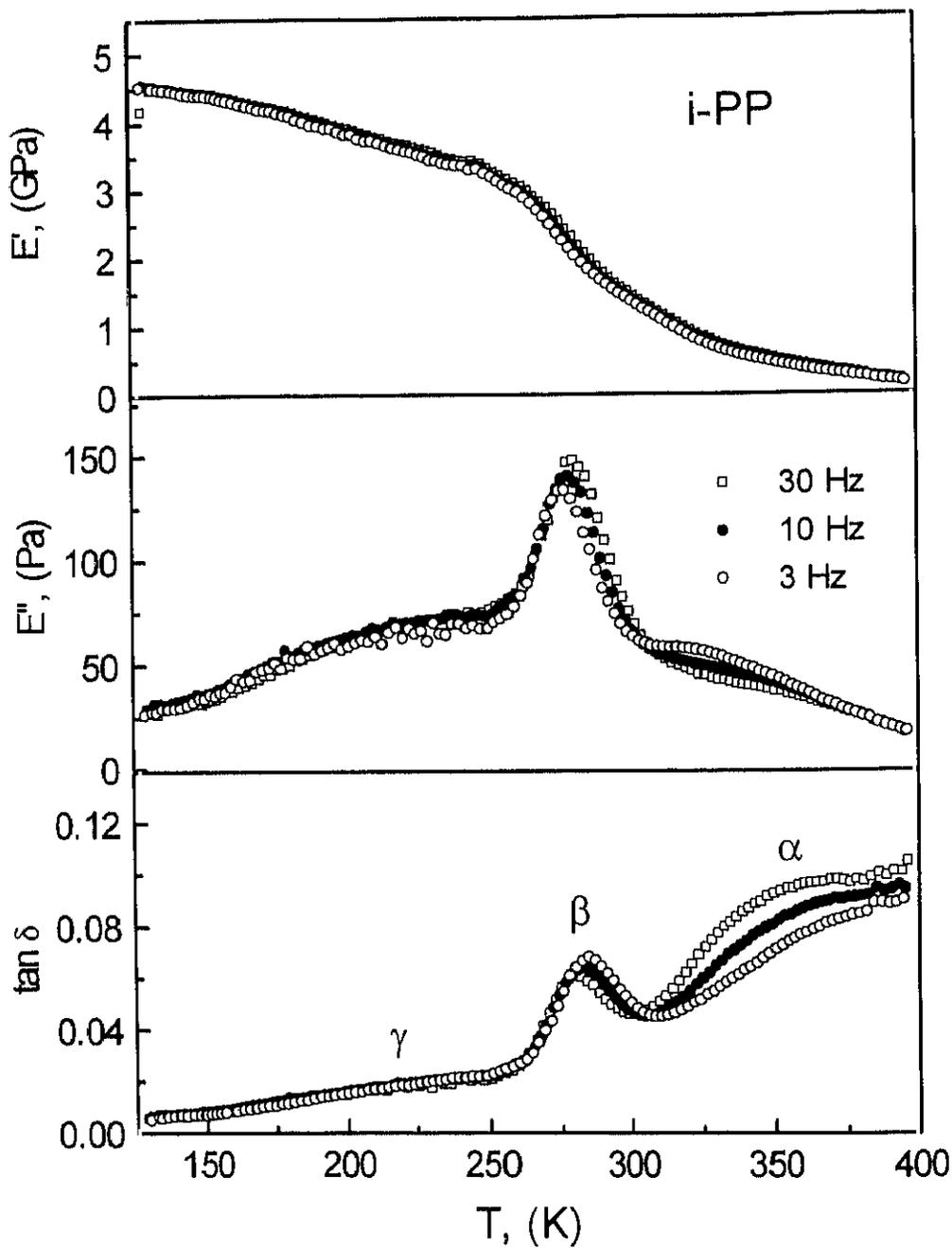


Figura IV.1.- Módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y tangente de pérdida mecánodinámica $\tan \delta$, frente a la temperatura T , a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz para el i-PP sin aditivo.

En base a estudios de difracción de rayos X dinámicos, Kawai et al.⁹⁷ sugirieron que la relajación α en el polipropileno es de origen intralaminar, envolviendo inclinación de las laminillas en la zona polar de las esferulitas. Es de destacar el trabajo realizado por Roy et al.⁹⁸ en muestras cristalizadas por gelación en decalina y estiradas posteriormente. Según estos autores, la relajación α envuelve un único mecanismo. Así, para muestras con relación baja de estirado sugieren el origen de la relajación es el mismo propuesto por Kawai et al.,⁹⁷ pero en muestras con relaciones altas de estirado, en las que la morfología laminar se ha transformado en una estructura fibrosa con las cadenas orientadas a lo largo de la dirección de estirado, no puede tener lugar una reorientación del cristal, en este caso la relajación α sólo envuelve movimientos intracristalinos.

Jourdan et al.,⁹⁹ propusieron que el origen de esta relajación sería el movimiento de defectos en las zonas cristalinas, como habían propuesto Reneker y Mazur,¹⁰⁰ y Boyd¹⁰¹ en el caso de la relajación α del polietileno. Según Jourdan et al.⁹⁹ estos movimientos tienen lugar en la zona cristalina aunque las zonas amorfas juegan un importante papel al tener que adaptarse por movimientos cooperativos.

Relajación β .

Es la relajación que aparece a una temperatura intermedia, alrededor de 273 K. Se considera la transición vítrea del i-PP, aunque también existe cierta controversia sobre su origen.

Flocke,⁹⁵ empleando muestras de polipropileno de distintas tacticidades observó que la intensidad de la relajación aumentaba al disminuir la tacticidad de la muestra. McCrum⁹⁴ también estudió el efecto de la tacticidad sobre la relajación β , confirmando esta proporcionalidad inversa, por lo que McCrum⁹⁴ la consideró asociada a la fracción atáctica del i-PP.

La anchura de esta relajación es mucho mayor que en polímeros totalmente amorfos. Algunos autores⁹⁶ han propuesto que en realidad envuelve dos relajaciones, una debida a las regiones amorfas y otra debida a las regiones amorfas unidas a los cristalitas.

Kawai et al.,⁹⁷ a partir de estudios de difracción de rayos X dinámicos y birrefringencia dinámica concluyeron que la relajación β es un fenómeno que ocurre en las fronteras interlaminares. Recientemente Roy et al.⁹⁸ han comprobado que muestras en las que se había extraído por completo la fracción atáctica y se habían cristalizado posteriormente por gelación (en las que la cristalinidad es muy elevada), no aparecía la relajación, lo que corroboraba la hipótesis de que la relajación β es la transición vítrea. Estos mismos autores,⁹⁸ observaron que

la intensidad de la relajación disminuía al aumentar la relación de estirado y también disminuía la temperatura del máximo. El estirado aumenta la cristalinidad y produce una disminución del contenido interlaminar, lo que explicaría la disminución de la intensidad.

En algunos casos se ha observado en el i-PP otra relajación β' debida a una fase de etileno/propileno que pueda existir en algunos casos muy concretos de mezclas de bajo contenido en etileno.²⁹

Relajación γ .

Es la relajación que aparece a más baja temperatura, como un pico ancho alrededor de 200 K, que se asoció a movimientos localizados en las regiones amorfas del i-PP.¹⁰² En algunas muestras no aparece. Ianamura et al.¹⁰³ observaron que disminuía su intensidad como efecto del hinchamiento por disolventes; también observaron que al aumentar el grado de hinchamiento de la muestra, la relajación γ se separaba en dos, una a -85° y otra a -115° C. Si se supone que los disolventes sólo van a afectar a la fase amorfa de la muestra, la relajación γ representaría el solapamiento de dos picos debidos a la fase amorfa y a la fase cristalina. Como consecuencia del hinchamiento las restricciones impuestas al estado amorfo disminuyen y se separan más del comportamiento del cristal. Estos autores¹⁰³ sugieren que la relajación γ_2 se debe a movimientos de torsión que tienen lugar en las cadenas principales de la fase amorfa y la relajación γ_1 consideran que es debida a defectos del cristal. Takayanagi^{104,105} también había sugerido una posible relación de la relajación γ con la fase cristalina ya que había observado una dependencia del máximo de absorción (E''_{max}) con la cristalinidad de la muestra.

IV.2.1.2. Relaciones Mecanodinámicas de la Erucamida.

El espectro de relajaciones de la erucamida se determinó según la metodología descrita en la parte experimental de esta Memoria. En la *Figura IV.2* se ha representado la $\tan \delta$ frente a la temperatura para las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz, para la erucamida pura. En dicha *Figura* se pueden observar tres regiones de relajación, que en orden decreciente de temperatura, denominaremos como α_{ERU} , β_{ERU} y γ_{ERU} , por similitud con los procesos de relajación encontrados en las poliamidas.¹¹¹ Así, la relajación α , que en las poliamidas se debe a la transición vítrea, en este caso pensamos que puede ser debida a un proceso de prefusión de la erucamida. La relajación β , que aparece a una temperatura intermedia, es un proceso similar al que se ha encontrado en diversas poliamidas, y se debe a movimientos de los C=O asociados a moléculas de H₂O. Por último, el proceso que aparece a menor temperatura, la relajación γ , creemos que se debe a movimientos de manivela de las secuencias metilénicas.

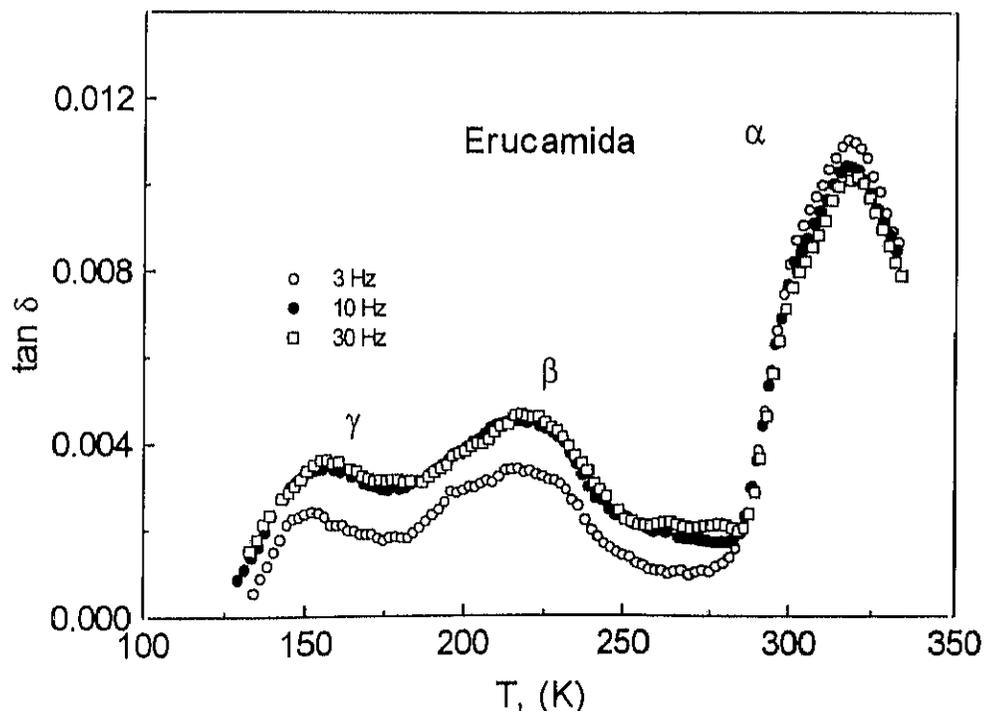


Figura IV.2.- Tangente de pérdida mecánica ($\tan \delta$), frente a la T , para la erucamida pura, a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz.

IV.2.1.3. Propiedades Mecanodinámicas de las Mezclas Erucamida/i-PP

La dependencia del módulo de almacenamiento E' con la temperatura, para el i-PP y sus mezclas con erucamida, puede verse en la *Figura IV.3*. En general, puede decirse que al aumentar la concentración de erucamida disminuye el valor de E' , sobre todo a temperaturas por encima de la transición vítrea. En cambio, a bajas temperaturas se observa, por ejemplo que la muestra con un 2 % de erucamida tiene un módulo más elevado que el i-PP puro.

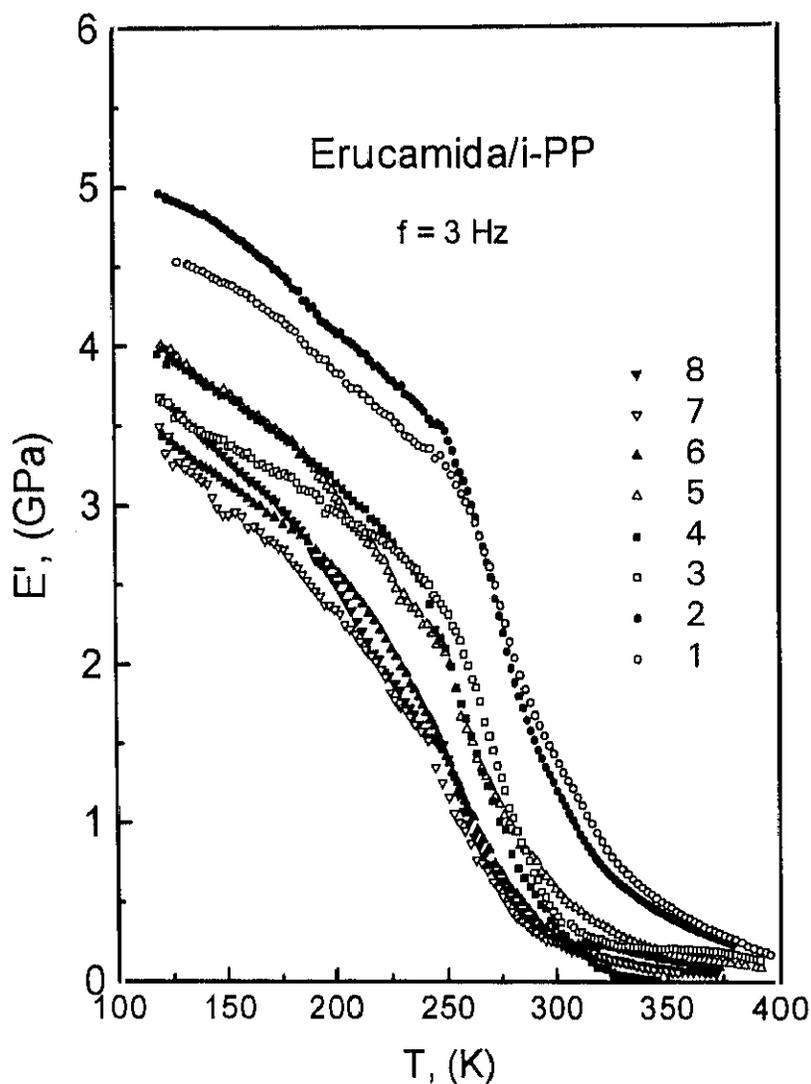


Figura IV.3.- Módulo de almacenamiento dinámico (E') a 3 Hz como una función de la temperatura T , para el i-PP y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida.

En la *Figura IV.4* se muestra el valor de E' para varias temperaturas seleccionadas, en función del contenido en erucamida. Puede verse un acusado descenso del módulo hasta una concentración del 10 % en peso de erucamida, para las cuatro temperaturas estudiadas. La caída es más pronunciada para la temperatura de 273 K, una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea del i-PP.

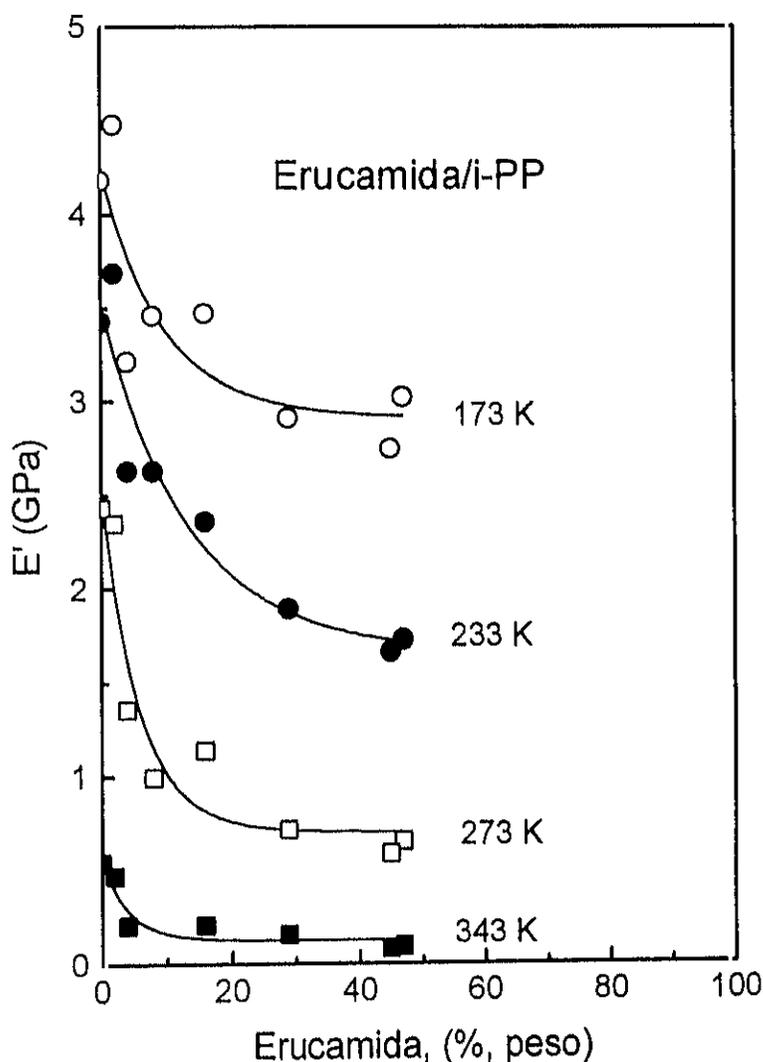


Figura IV.4.- Módulo de almacenamiento dinámico (E') a 3 Hz , para varias T, en función del contenido en erucamida de la mezcla.

En la *Figura IV.5* se encuentra representada la $\tan \delta$ frente a la temperatura T, a la frecuencia de 3 Hz, para el i-PP y las diferentes mezclas erucamida/i-PP.

La ventaja que tiene utilizar la $\tan \delta$, en lugar de la E'' , es que su comportamiento es independiente de la geometría de la muestra.

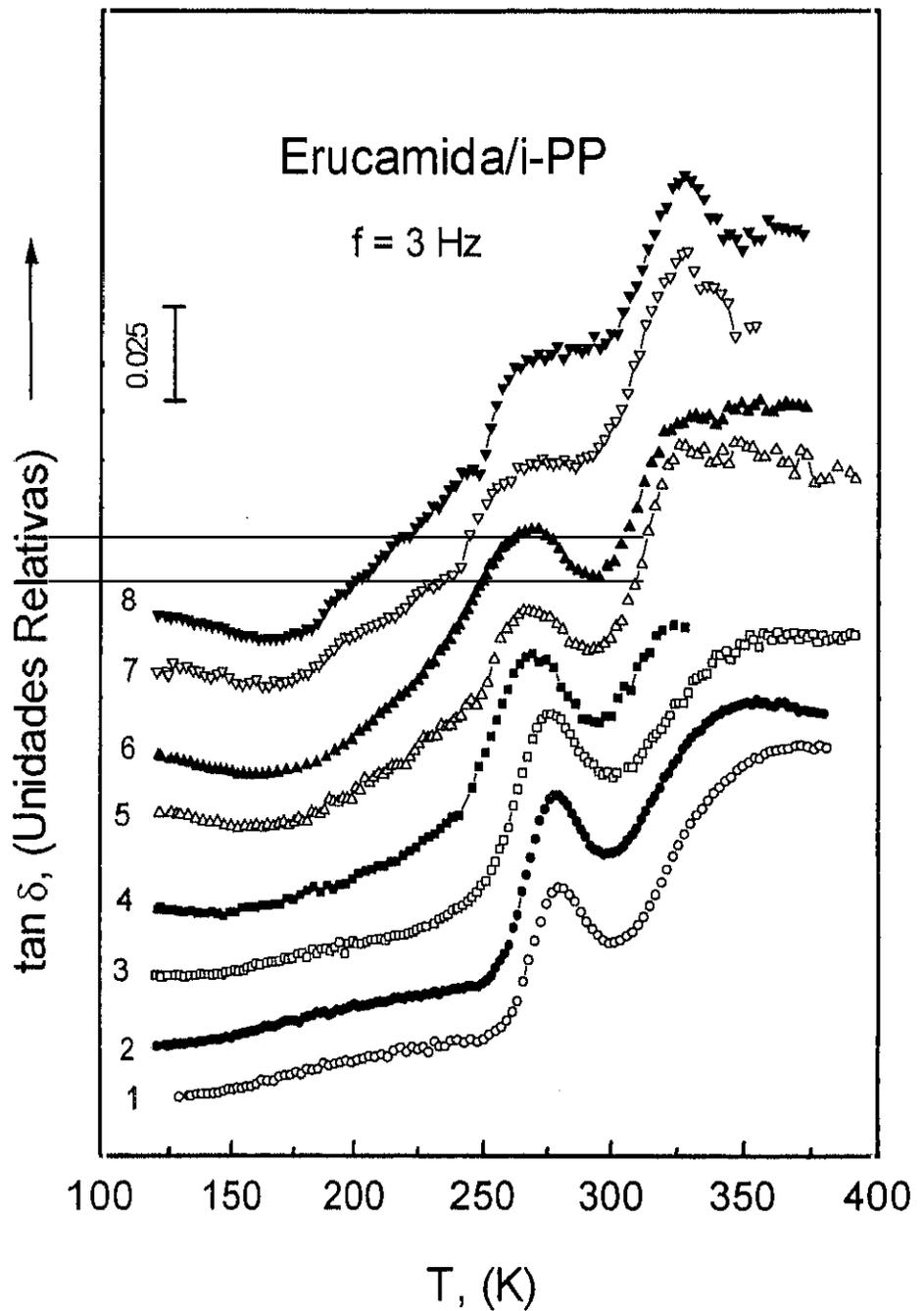


Figura IV.5.- Tangente de pérdida mecanodinámica ($\tan \delta$) a 3 Hz en función de la temperatura T, para el i-PP y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % de erucamida; (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida.

Como podemos apreciar dicha *Figura* el espectro gana en complejidad al aumentar el contenido de erucamida en la mezcla, Así, podemos encontrar seis procesos de relajación, en alguna de las muestras, tres correspondientes a la erucamida y tres correspondientes al i-PP.

Debido a la imposibilidad de determinar directamente las temperaturas de los máximos de cada relajación, se ha recurrido a un método de deconvolución de curvas para analizar los espectros. No hay una base teórica que explique satisfactoriamente la forma de la $\tan \delta$, aunque se conocen algunos factores que influyen sobre ella. En espectroscopía la separación de picos solapados suele realizarse con la ayuda de alguna técnica de ajuste de curvas.

Rotter y Ishida¹¹² aplicaron un método de resolución de curvas para analizar la tangente de pérdida mecanodinámica en la región de la transición vítrea de varios polímeros, confirmando la validez de esta aproximación empírica, además de comprobar que la función gaussiana era la que mejor ajuste proporciona. En la literatura están descritos otros casos en los que esta función proporcionó también el mejor ajuste, empleando diversas técnicas de análisis, como torsión de trenzado (torsion braid),¹¹³ péndulo de torsión,¹¹⁴ medidas dieléctricas¹¹⁵ y dilatométricas,¹¹⁶ lo que sugiere que este tipo de curva es intrínseco al proceso de relajación y no a la técnica de medida.

En nuestro caso hemos empleado la función gaussiana y como puede verse en las *Figuras IV.6, IV.7 y IV.8* el ajuste es bueno, lo que apoya la validez del método. De este modo se obtuvieron las temperaturas de los máximos de las relajaciones encontradas a las tres frecuencias estudiadas, 3, 10 y 30 Hz, así como la intensidad de las relajaciones.

Las relajaciones γ_{i-PP} y β_{ERU} , al encontrarse en un intervalo de temperatura similar no se han podido separar y hemos estudiado su evolución de manera conjunta bajo la denominación de $\gamma_{i-PP} + \beta_{ERU}$.

Como se observa en las *Figuras IV.6, IV.7 y V.8*, al aumentar el contenido de erucamida en la mezcla, la relajación α_{i-PP} se ensancha y para una composición aproximada del 16 % en peso de erucamida, se separa en dos procesos de relajación. El de temperatura más alta (α_{i-PP}) parece ser una continuación del proceso α del polipropileno puro y no parece afectado por la composición de la mezcla; el de temperatura más baja (α_{ERU}) está asociado a la presencia de erucamida en la muestra, tanto a la erucamida que se encuentra en las regiones amorfas como a la erucamida de los glóbulos. Este último proceso coincide con la relajación α de la erucamida pura y al igual que en este caso, la intensidad del máximo aumenta al disminuir la frecuencia de medida ($\tan \delta$). La elevada energía de activación del proceso, > 100 kcal/mol, nos hace suponer que se trata de movimientos que envuelven grandes segmentos de cadena, como pueden ser los que tienen lugar a temperaturas cercanas

a la fusión. La relajación α de la erucamida no se ve afectada por la presencia del i-PP, ya que no se observa una variación significativa de la temperatura de su máximo.

La temperatura de la relajación β_{i-PP} , disminuye ligeramente al aumentar el contenido de erucamida. El pico correspondiente a esta relajación se ensancha al aumentar el contenido de erucamida, de manera que su máximo no se aprecia con claridad. Esto sugiere cierta influencia de la erucamida sobre las regiones amorfas del i-PP. Algunos autores han sugerido,⁹⁶ dada la anchura de esta relajación, mucho mayor que la de los polímeros amorfos, que en realidad se trataría de una doble T_g , la de más alta temperatura se debería a las zonas amorfas de menor movilidad, por estar cerca de los cristalitos, mientras que las zonas amorfas con menos impedimentos tendrían una T_g más baja. Una sustancia que tuviera algún efecto sobre las zonas amorfas rebajaría la T_g de las zonas amorfas más alejadas de los cristales y la T_g se ensancharía.

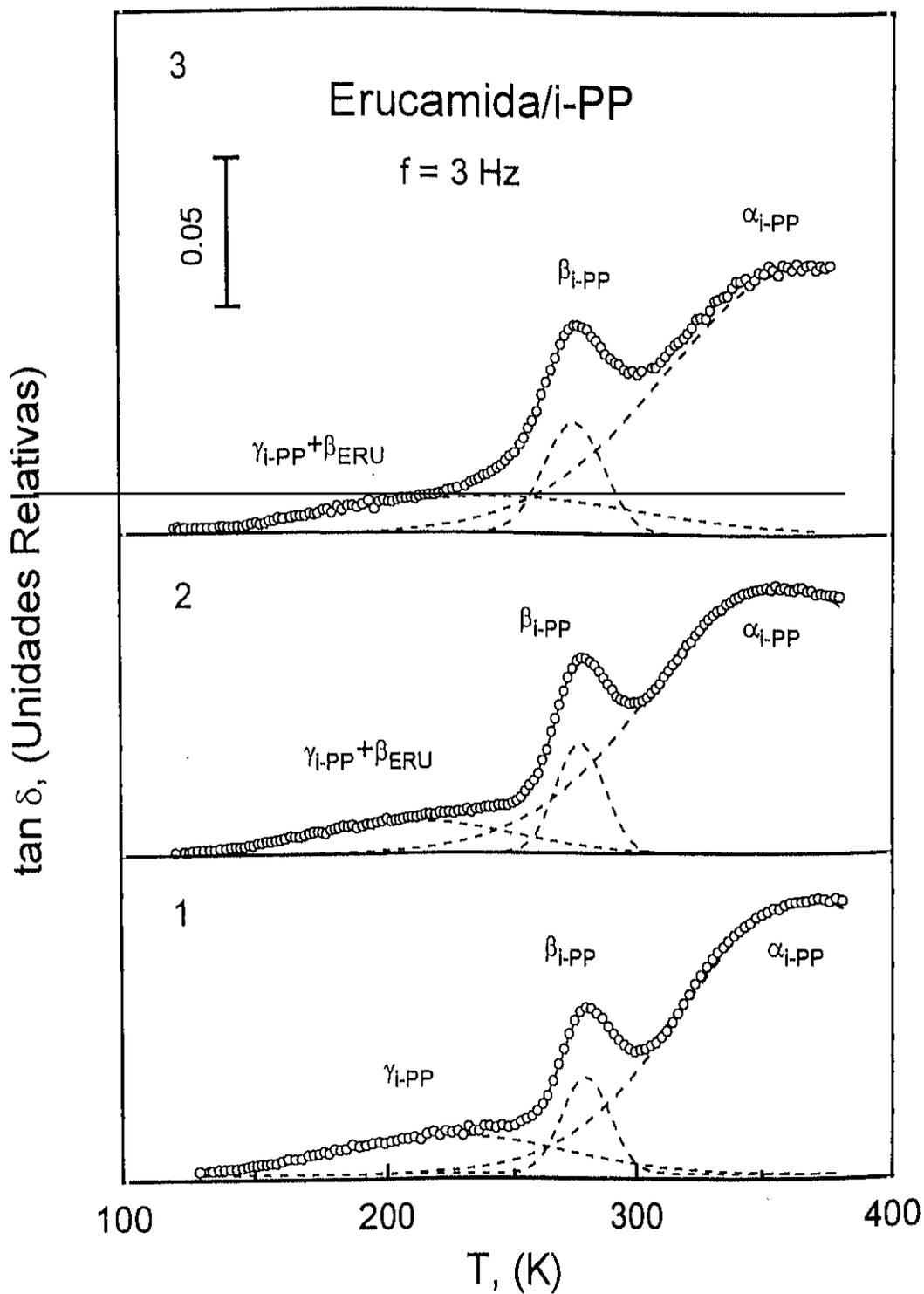


Figura IV.6.- Deconvolución de la tangente de pérdida mecánodinámica ($\tan \delta$) para una serie de muestras: (1) 0 % erucamida, (2) 2 % erucamida, (3) 4 % erucamida.

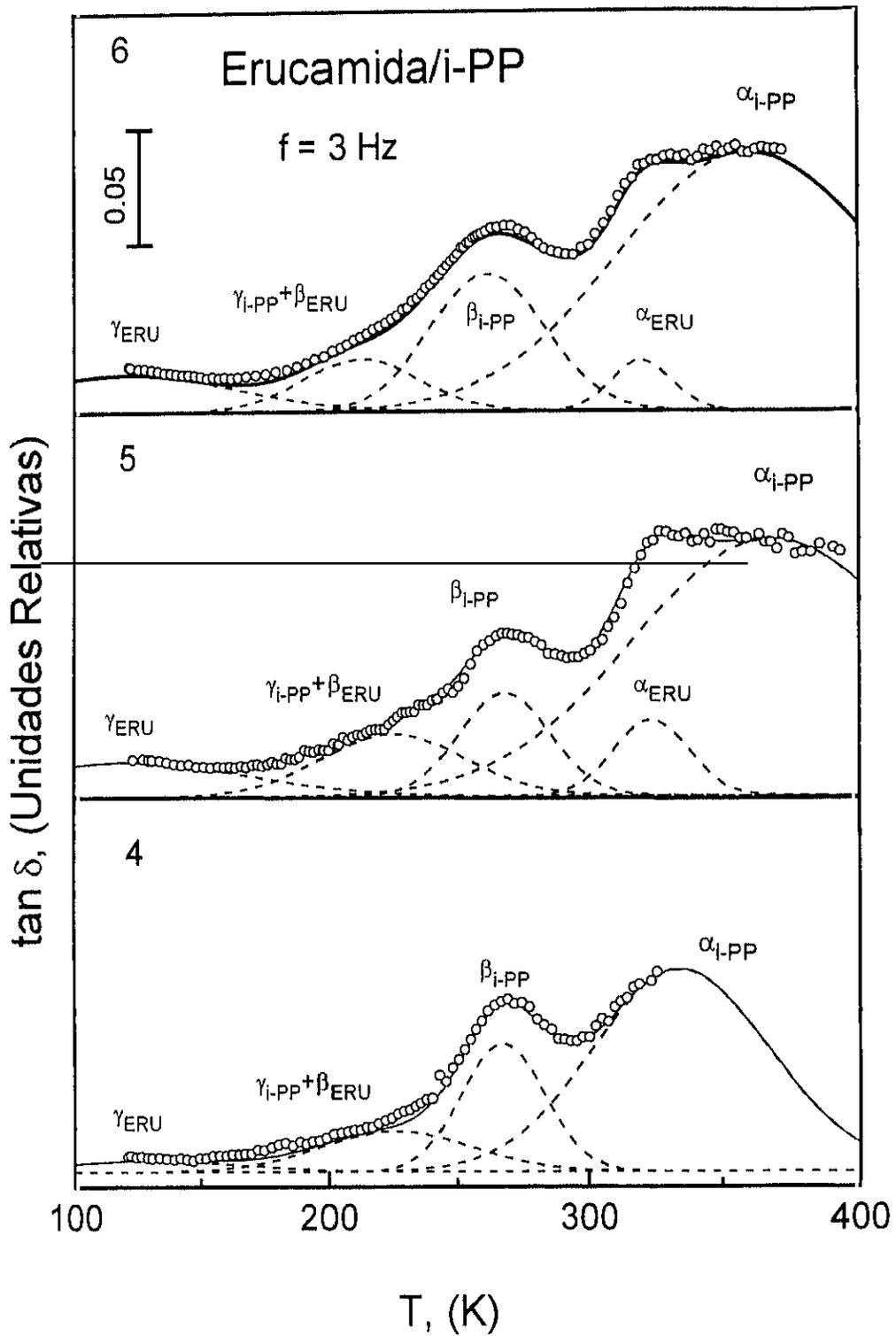


Figura IV.7.- Deconvolución de la tangente de pérdida mecánodinámica ($\tan \delta$) para una serie de muestras: (4) 8 % erucamida, (5) 16 % erucamida, (6) 29 % erucamida.

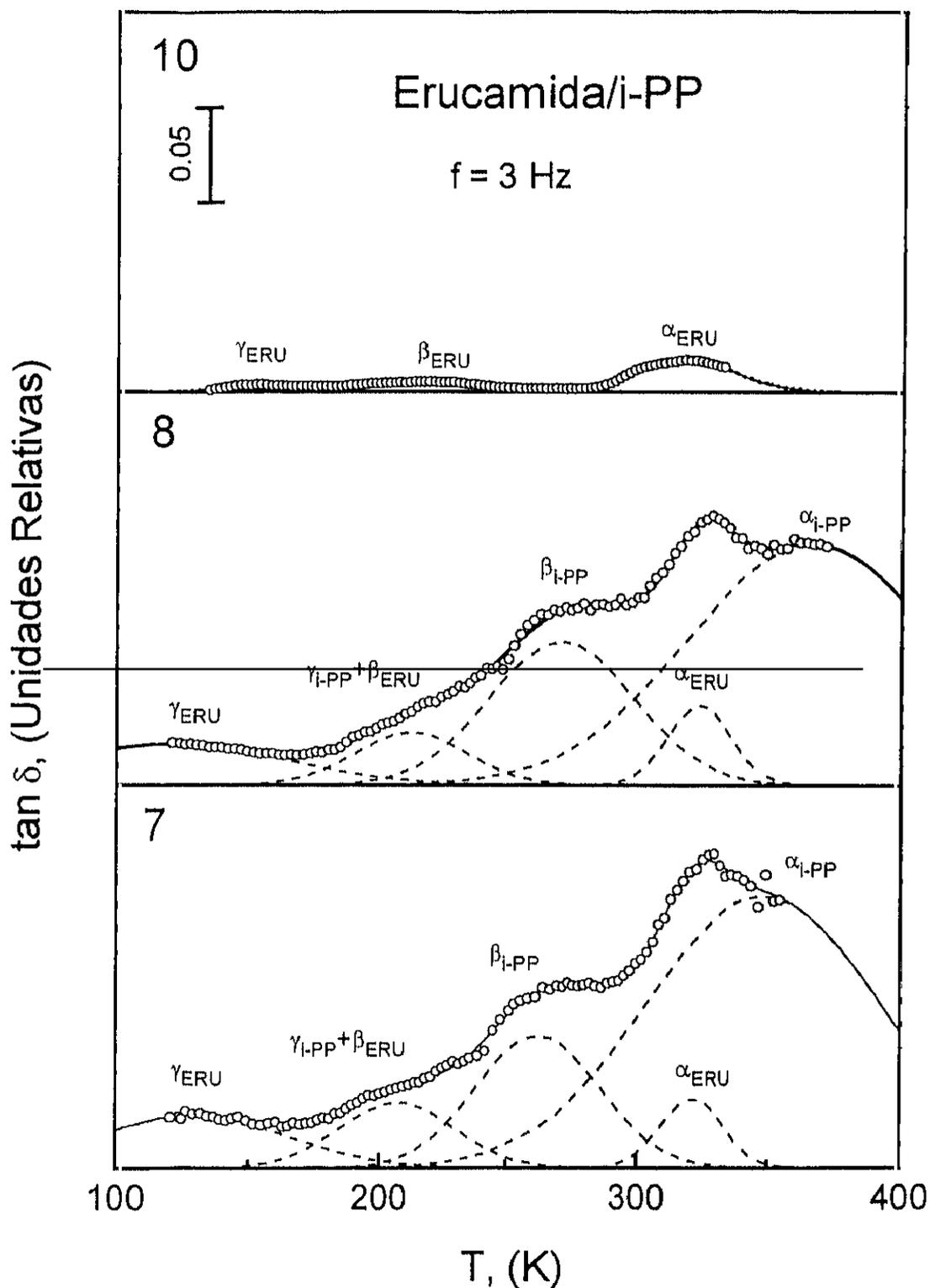


Figura V.8.- Deconvolución de la tangente de pérdida mecánodinámica ($\tan \delta$) para una serie de muestras: (7) 45 % erucamida, (8) 47 % erucamida, (10) 100 % erucamida.

Las relajaciones β_{ERU} y γ_{i-PP} , aparecen en un intervalo de temperatura similar, se encuentran solapadas y no se han podido separar. En las Figuras IV.6, IV.7 y VI.8, se observa que al aumentar la proporción de erucamida en la mezcla, la intensidad de la $\tan \delta$ aumenta en la zona correspondiente a estas relajaciones, debido a que el proceso β_{ERU} va teniendo mayor importancia.

Por último, en la Figura IV.7 puede verse que para la muestra con un 8% en peso de erucamida aumenta la intensidad de la $\tan \delta$ en la zona correspondiente a la relajación γ_{ERU} . Al aumentar el contenido de erucamida esta relajación se hace más intensa y se desplaza ligeramente a temperaturas más altas como puede observarse en las Figuras IV.6, IV.7 y IV.8.

En la Tabla IV.1, se encuentran recogidas las temperaturas de los máximos correspondientes a cada relajación, así como las energías de activación correspondientes a cada proceso, para las mezclas y los componentes aislados, a la frecuencia de 3 Hz ($\tan \delta$). Las temperaturas de los máximos de cada relajación se encuentran representadas en la Figura IV.9 en función del contenido en erucamida de la mezcla. No se aprecian grandes variaciones de la temperatura de ninguna de las relajaciones en el intervalo de concentraciones estudiado.

Como habíamos visto en el apartado dedicado al estudio de la solubilidad, hasta una composición del 12 % en peso de erucamida, ésta se encontraba dispersa en las zonas amorfas del i-PP, por encima de esta composición se saturaban las regiones amorfas y parte de la erucamida cristalizaba en dominios independientes. Esto explica que sea a partir de esta concentración, cuando aparecen las relajaciones correspondientes a la erucamida.

Excepto en las mezclas de contenido en erucamida muy bajo, podemos ver cada una de las relajaciones de los dos componentes de la mezcla, la erucamida y el polipropileno. El grado de compatibilidad es bajo.

Tabla IV.1

Relaciones Mecanodinámicas del i-PP, Erucamida y Una Serie de Sus Mezclas Medidas a 3 Hz ($\tan \delta$)

Muestra	Erucamida, (%, peso)	γ_{ERU}		$\beta_{ERU + \gamma_{i-PP}}$		β_{i-PP}		α_{ERU}		α_{i-PP}	
		T (K)	E_a (kcal/mol)	T (K)	E_a (kcal/mol)	T (K)	E_a (kcal/mol)	T (K)	E_a (kcal/mol)	T (K)	E_a (kcal/mol)
1	0	-	-	226	10	279	76	-	-	367	35
2	2	-	-	212	40	277	68	-	-	359	45
3	4	-	-	235	-	274	-	-	-	366	50
4	8	130	-	226	-	267	65	-	-	-	-
5	16	121	-	224	-	268	50	322	-	356	-
6	29	122	-	222	-	264	40	321	-	363	-
7	45	129	6.5	207	-	263	43	321	-	349	-
8	47	121	10	215	-	273	37	323	>100	365	-
9	85	167	-	216	-	278	-	336	-	-	-
10	100	151	16.5	214	40	-	-	318	185	-	-

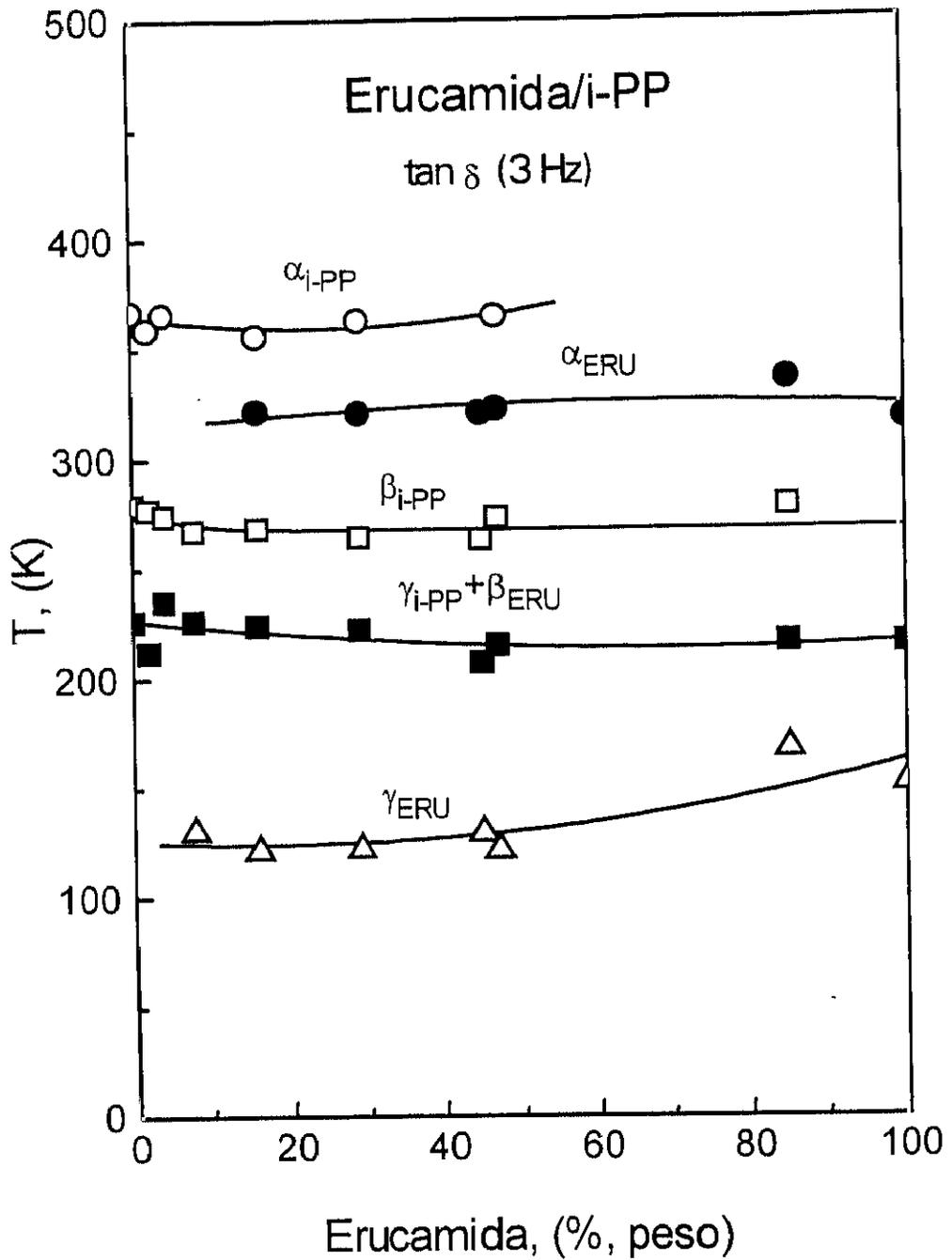


Figura IV.9.- Representación del máximo $\tan \delta$ (3 Hz) de las curvas mecanodinámicas en función del contenido de erucamida (%) para el i-PP, erucamida y una serie de sus mezclas.

En la *Figura IV.10* se ha representado el módulo de pérdida mecanodinámico E'' , en función de la temperatura para el i-PP y sus mezclas con erucamida. En la *Figura* se han indicado las relajaciones correspondientes.

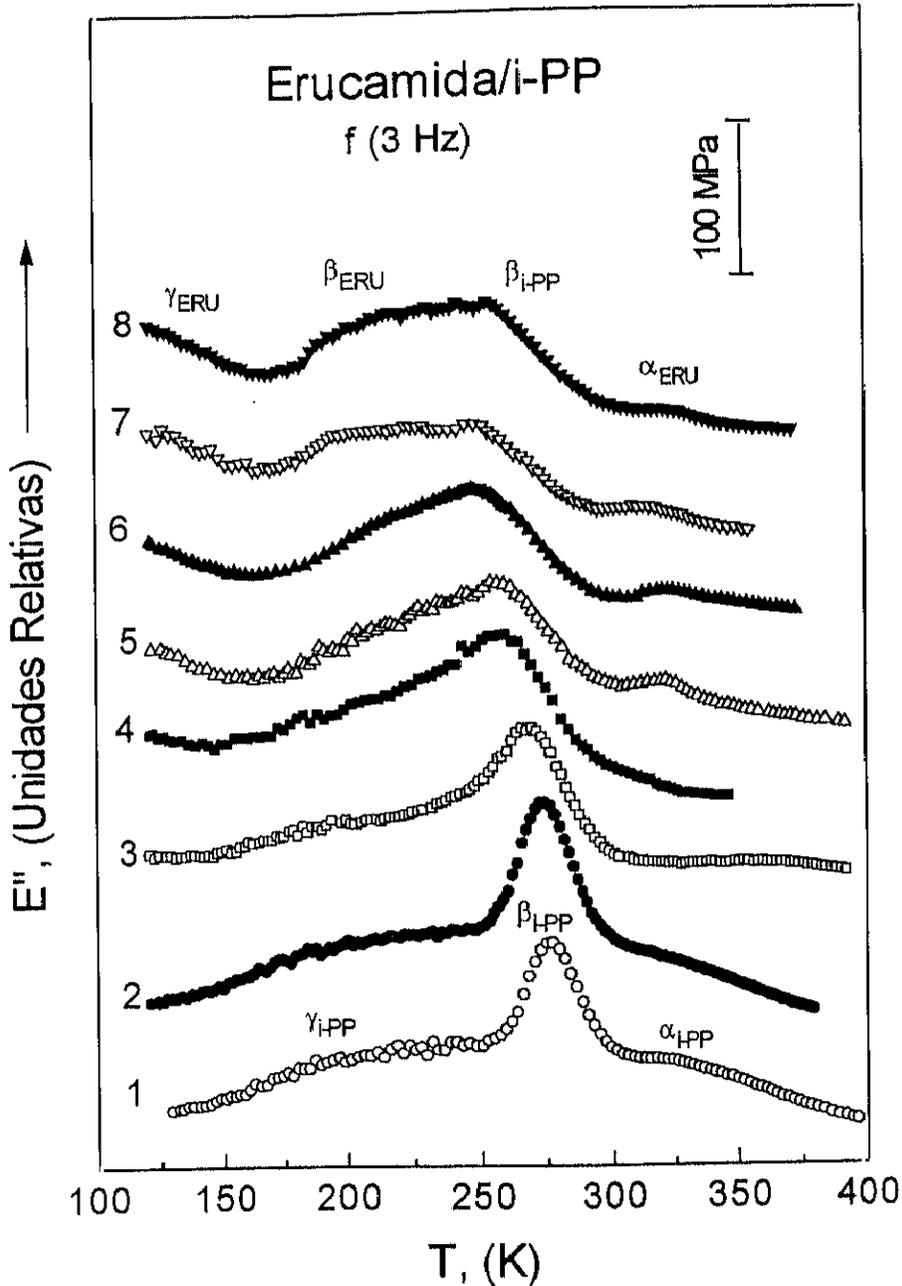


Figura IV.10.- Módulo de pérdida mecanodinámico (E'') a 3 Hz en función de la temperatura, para el i-PP y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivo); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida y (8) 47 % erucamida.

En la *Figura IV.10* vemos que la relajación α_{i-PP} sólo se distingue en el i-PP sin aditivar es decir, el i-PP puro, y en la mezcla 2, en las mezclas de mayor contenido en erucamida (5, 6, 7 y 8), se observa la relajación α_{ERU} , como un pico de poca intensidad alrededor de 320 K.

En la mezcla del 8 % de erucamida se produce un aumento de la $\tan \delta$ en la zona correspondiente a la relajación γ_{ERU} , la intensidad de esta relajación aumenta al aumentar la proporción de erucamida en la muestra.

El pico correspondiente a la relajación β_{ERU} , que no habíamos podido determinar mediante el estudio de la $\tan \delta$, se observa más claramente en la *Figura IV.10*; aunque aparece solapado con el correspondiente a la relajación β_{i-PP} . Se ha empleado el método de deconvolución para calcular las temperaturas de los máximos de ambas relajaciones

En la *Figura IV.11*, se han representado las temperaturas de los máximos para la relajaciones β_{ERU} y β_{i-PP} . Al aumentar la proporción de erucamida en la muestra, ambas relajaciones se desplazan a menor temperatura.

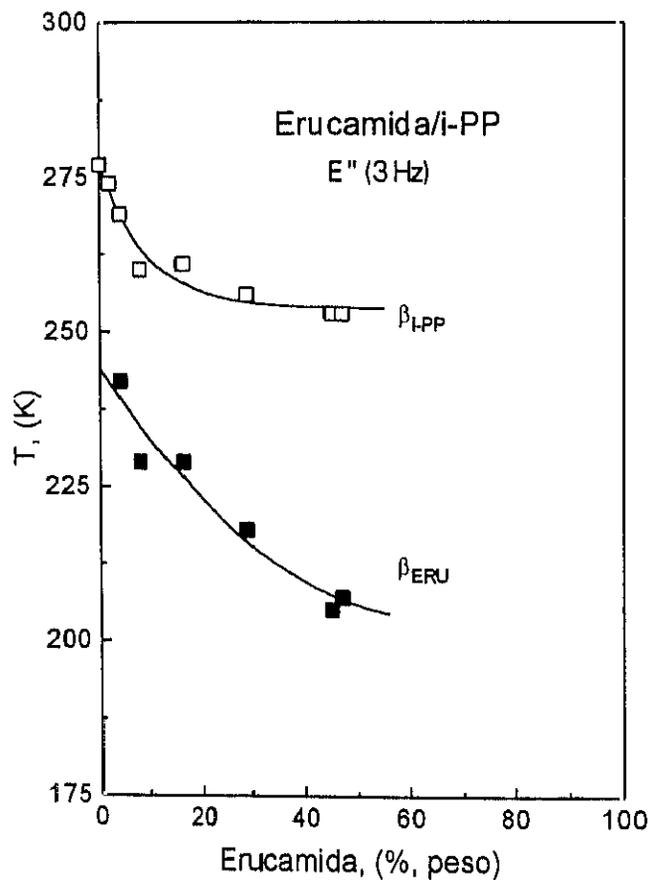


Figura IV.11.- Representación del máximo E'' (3 Hz) de las curvas mecanodinámicas como función del contenido de erucamida (%) para el i-PP, erucamida y una serie de sus mezclas.

En la *Tabla IV.2* se recogen los valores de las temperaturas de las relajaciones mecanodinámicas β_{ERU} , β_{i-PP} y α_{ERU} , medidas en el módulo de pérdida E'' , a la frecuencia de 3 Hz; así como las energías de activación correspondientes a los dos primeros procesos.

Tabla IV.2
Relajaciones Mecanodinámicas del I-PP
y Una Serie de Mezclas Erucamida-I-PP, Medidas a 3 Hz (E'')

Muestra	Erucamida, (%, peso)	β_{ERU}		β_{i-PP}		α_{ERU}
		T, (K)	E_a (kcal/mol)	T, (K)	E_a (kcal/mol)	T, (K)
1	0	-	-	277	72	-
2	2	-	-	274	86	-
3	4	242	-	269	-	-
4	8	229	30	260	76	-
5	16	229	37	261	56	321
6	29	218	24	256	42	325
7	45	205	-	253	-	313
8	47	207	26	253	40	318

IV.2.1.4. Energía de Activación.

Las relajaciones son procesos cinéticos, de forma que dependen de la frecuencia de deformación sinusoidal aplicada. Por ello los máximos de relajación se desplazan a temperaturas más altas al aumentar la frecuencia de medida, como consecuencia de la activación térmica del proceso de relajación.

El desplazamiento del máximo de cada relajación en función de la frecuencia para cada proceso obedece a la ley de Arrhenius:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Sin embargo la interpretación del proceso de relajación en el caso de la transición vítrea, no es satisfactorio mediante la expresión anterior, la representación gráfica de $\ln f$ frente a $1/T$, no es una recta en el caso de la transición vítrea, excepto en el caso de que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño y se encuentre en la región de bajas

frecuencias. La dependencia de la frecuencia con la temperatura para esta relajación, puede describirse satisfactoriamente en este caso mediante la ecuación empírica propuesta por Williams, Landel y Ferry.¹¹⁷

La energía de activación para cada proceso se determinó mediante la ecuación de Arrhenius, incluso en el caso de la relajación β_{i-PP} (transición vítrea), ya que en el estrecho intervalo de frecuencias estudiado la representación de $\ln f$ frente a $1/T$, puede considerarse lineal. Los valores de las energías de activación se encuentran recogidos en la *Tabla IV.1 y IV.2*. La *Figura IV.12* muestra el mapa de relajaciones para el i-PP y sus mezclas con erucamida, determinado a partir de la $\tan \delta$.

El proceso α_{i-PP} envuelve menos movimientos cooperativos que la relajación β_{i-PP} , como lo confirman los presentes resultados, que nos proporcionan un valor de aproximadamente 35 kcal.mol⁻¹ para la relajación α y un valor de unas 70 kcal.mol⁻¹ para la relajación β .

La energía de activación obtenida para la relajación α del i-PP sin aditivar (35 kcal/mol), está de acuerdo con otros valores encontrados en la bibliografía, como los de 31 kcal/mol (Sawatari y Matsuo)¹¹⁸, 34 kcal/mol (Pereña et al.)¹⁰⁷ y 36 kcal/mol (Jourdan et al.)⁹⁹. Roy et al.⁹⁸ obtuvieron valores ligeramente más altos en muestras estiradas (48-70 kcal/mol), dando un valor medio de 53 kcal/mol. En las mezclas en las que se ha podido calcular la energía de activación de este proceso, es similar a la obtenida para el i-PP sin aditivar (*Tabla IV.1*).

La energía de activación de la relajación β (70 kcal/mol), está de acuerdo con otros valores encontrados en la literatura. Roy et al.⁹⁸ dieron un valor medio de 87 kcal/mol para muestras de i-PP con distintas relaciones de estirado, otros valores encontrados se sitúan entre 38 a 76 kcal/mol.^{96,97,107}

Es de destacar la disminución de la energía de activación correspondiente a la relajación β_{i-PP} , al aumentar el contenido de erucamida en la muestra, desde un valor de aproximadamente 70 kcal/mol para el i-PP sin aditivar hasta valores de alrededor de 40 kcal/mol para las mezclas de más alto contenido en erucamida. Este efecto se muestra gráficamente en la *Figura IV.13*.

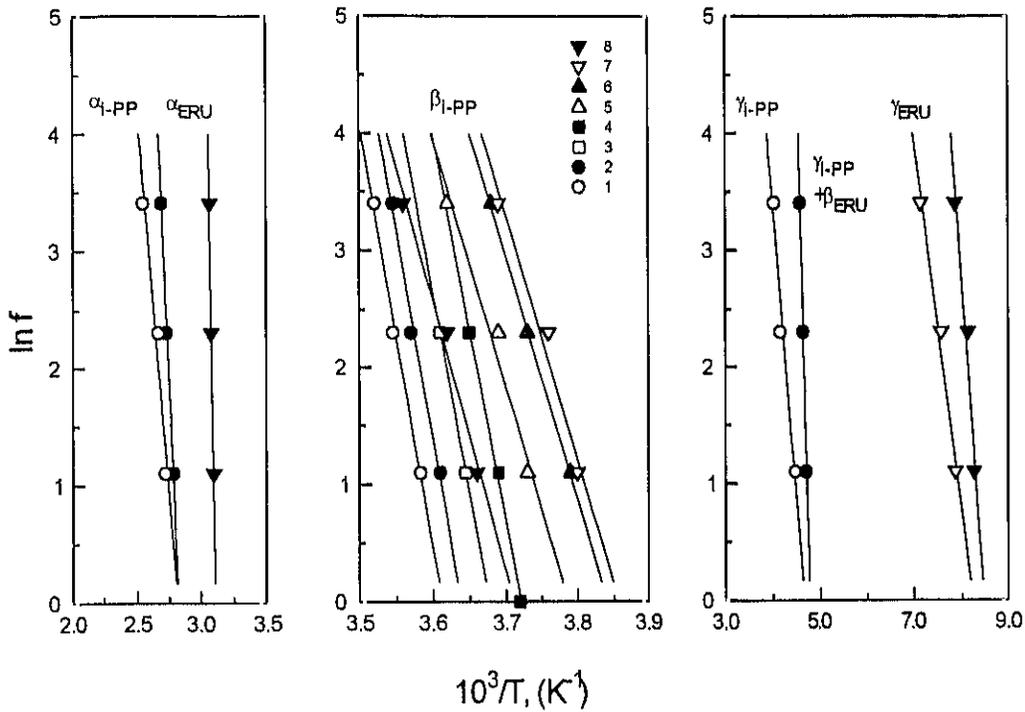


Figura IV.12.- Mapa de relajaciones para el i-PP sin aditivar y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (1) 0 % erucamida (i-PP sin aditivar); (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida.

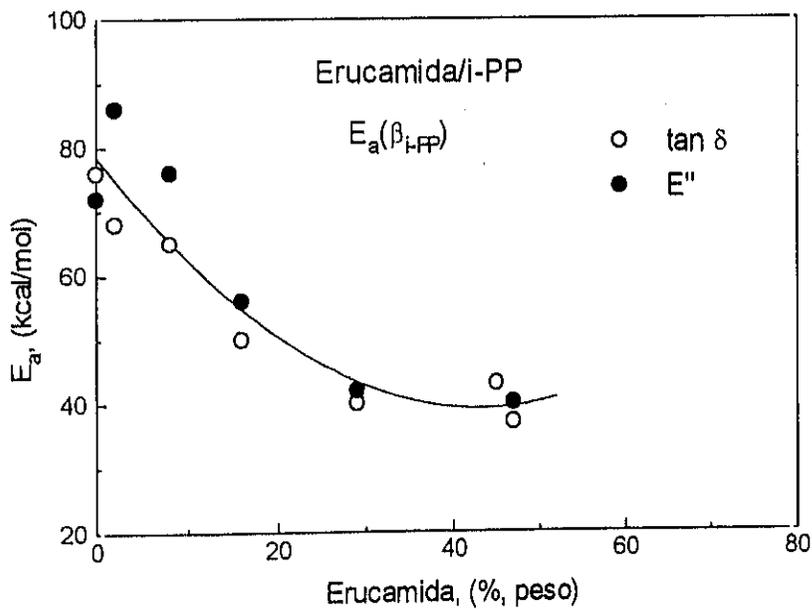


Figura IV.13.- Energía de activación para la relajación β_{i-PP} , calculada a partir de la $\tan \delta$ y de E'' , como una función del contenido en erucamida de la muestra.

IV.2.2. Análisis Termo Dieléctrico (DETA).

Las propiedades dieléctricas del polipropileno han sido estudiadas en profundidad por diversos autores.¹¹⁹⁻¹²¹ El i-PP es un material no polar con un momento dipolar inherente muy bajo, que puede presentar alguna relajación dieléctrica como consecuencia de algún proceso de oxidación o por la presencia de pequeñas cantidades de aditivos polares.¹²² Es por esto especialmente interesante el estudio de las propiedades dieléctricas de las mezclas, ya que podremos ver con mayor claridad las relajaciones correspondientes a la erucamida, que sí es una sustancia polar y presumiblemente sus procesos de relajación podrán ser detectados mediante esta técnica.

Los valores de la permitividad ϵ' , y de la tangente de pérdida dieléctrica $\tan \delta$, se registraron en el intervalo de temperatura de 130 a 350 K, a la velocidad de calentamiento nominal de 2.0 K/min. y frecuencias de 1, 6 y 20 kHz.

En la *Figura IV.14* se muestran los valores de $\tan \delta$ para la erucamida pura y una serie de sus mezclas con i-PP a 1 kHz.

Como puede verse en esta *Figura*, se distinguen claramente dos relajaciones. El máximo que aparece a temperatura más baja, alrededor de 130 K lo hemos atribuido a la relajación γ de la erucamida, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante medidas mecanodinámicas si tenemos en cuenta el desplazamiento debido al aumento de la frecuencia en las medidas dieléctricas. Esta relajación aumenta en intensidad al aumentar el porcentaje de erucamida en las mezclas. Sin embargo, este incremento es sólo apreciable hasta un cierto valor a partir del cual, empieza a disminuir y desaparece completamente en la muestra de erucamida pura. También podemos apreciar un ligero aumento de la temperatura del máximo al aumentar el contenido de erucamida en la muestra, como ya habíamos observado en la medidas mecanodinámicas.

Observando el espectro dieléctrico de la erucamida pura (muestra 10) como se indica en la *Figura IV.14*, podemos apreciar la presencia de un máximo muy suave alrededor de 200 K, que nosotros vamos a llamar como β_{ERU} , con una energía de activación de alrededor de 60 kcal.mol⁻¹.

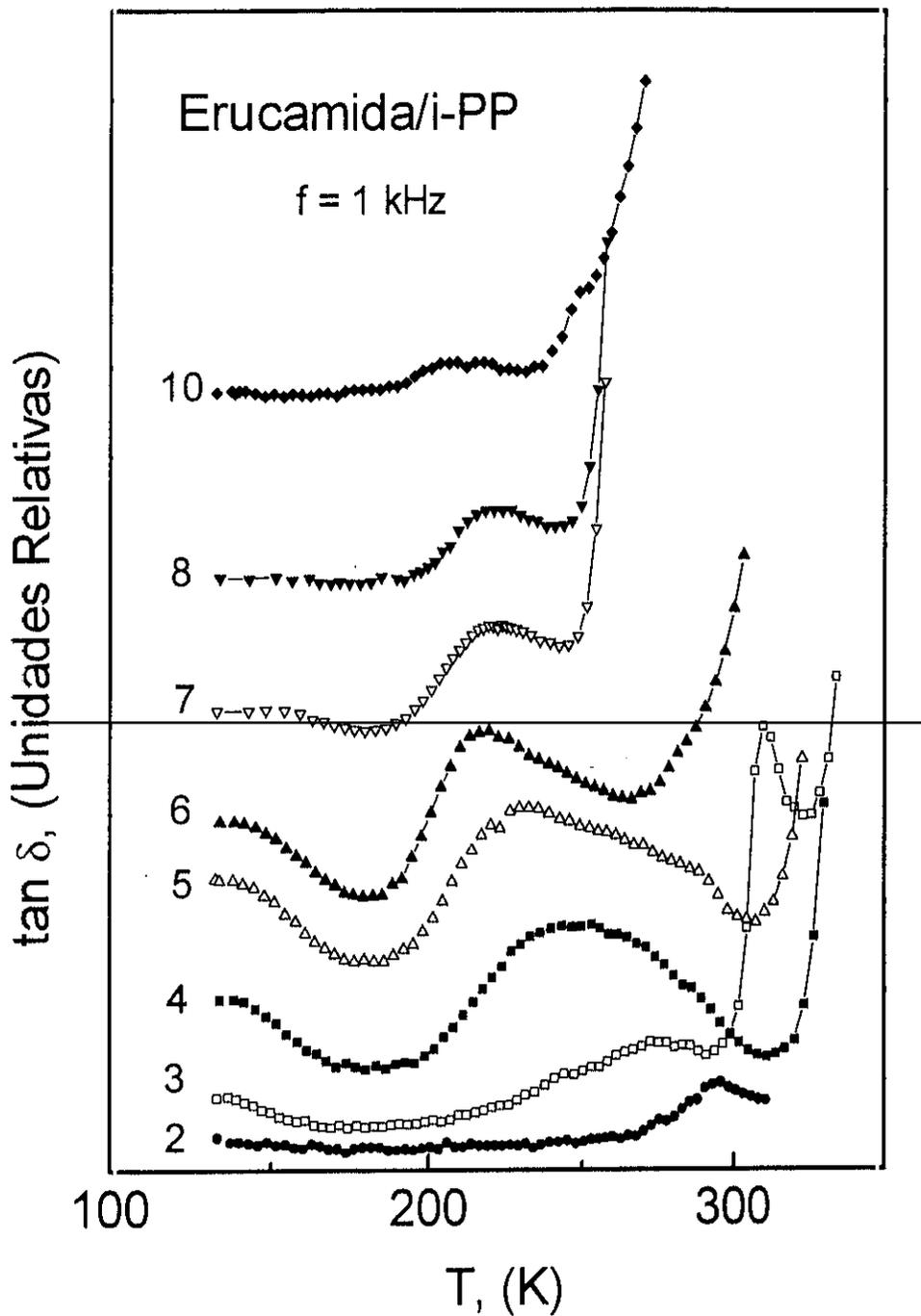


Figura IV.14.- Tangente de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) a 1 kHz como una función de la temperatura, para el i-PP y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida; (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida y (10) 100% erucamida (erucamida pura)

Esta relajación también aparece en las mezclas de erucamida/i-PP y se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas al disminuir el contenido de erucamida en la mezcla. Sin embargo la forma y tamaño de este pico cambia de una muestra a otra. En alguna de las muestras puede verse que es un pico asimétrico y en alguna otra se observa más claramente un hombro en el pico principal. Todo esto nos hace pensar que en realidad no tenemos un único proceso de relajación sino dos solapados. El que aparece a más baja temperatura lo hemos identificado y asignado a la relajación β de la erucamida pura, β_{ERU} , y el que aparece a temperatura más alta lo hemos llamado β'_{ERU} .

La temperatura de los máximos de las dos relajaciones ha sido calculada mediante la deconvolución de la curva experimental. Un ejemplo del procedimiento seguido puede verse en la *Figura V.15*, en ella podemos ver la deconvolución para tres mezclas del 8, 16 y 29 % en peso de erucamida a la frecuencia de 6 kHz. Podemos ver una disminución del máximo de ambas relajaciones al aumentar el contenido de erucamida en la muestra, especialmente en el caso de la relajación que hemos llamado como β'_{ERU} . Por otra parte en la *Figura IV.15* podemos ver como la intensidad de β'_{ERU} disminuye al aumentar el contenido de erucamida en la muestra. Para las dos relajaciones se ha obtenido una E_a de alrededor de 40 kcal.mol⁻¹, sin embargo este dato no es demasiado preciso debido en parte al procedimiento empleado para la obtención de la temperatura de los máximos. La relajación β'_{ERU} la hemos atribuido a la erucamida localizada en las regiones amorfas de las esferulitas o en las regiones amorfas que rodean a las esferulitas. Una explicación de la nueva relajación β' podría ser la siguiente: la erucamida podría inducir algún tipo nuevo de movimientos cooperativos. Podría ser una combinación de movimientos que abarcaría alguna otra relajación de la mezcla erucamida/i-PP, por interacción con el aditivo.^{84,91} La interacción que tiene lugar es de tal naturaleza que algunas de las propiedades dieléctricas de las mezclas, son diferentes a las del polímero y el aditivo por separado, y no pueden describirse como un promedio del comportamiento de ambos.

En la *Tabla IV.3*, pueden verse los valores obtenidos para la temperatura del máximo de estas tres relajaciones a la frecuencia de 1 kHz, así como las energías de activación, calculadas mediante la ecuación de Arrhenius.

En la *Figura IV.15* hemos representado el valor de las temperaturas de los máximos de cada relajación a la frecuencia de 1 kHz, como una función del contenido en erucamida de la muestra. En esta *Figura* puede verse que tanto la relajación β_{ERU} como la relajación β'_{ERU} se desplazan a menores temperaturas al aumentar la proporción de erucamida en la muestra. La relajación γ_{ERU} no sufre un cambio tan acusado, si bien podemos decir que

se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas.

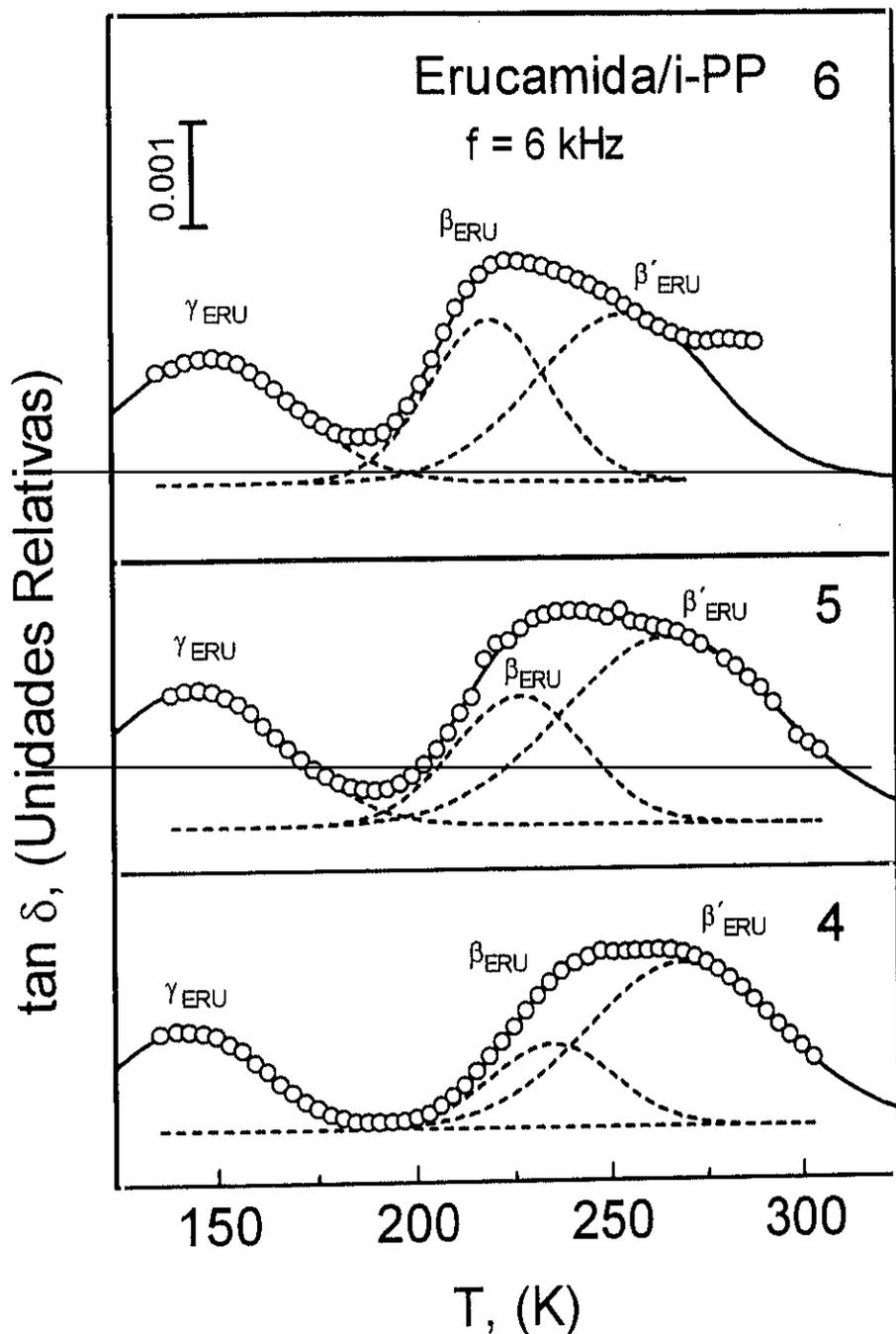


Figura IV.15.- Deconvolución de alguna de las curvas de la tangente de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$), a 6 kHz, como función de la temperatura T , para unas mezclas de erucamida/i-PP. (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida.

Tabla IV.3.
Relajaciones Dieléctricas de la Erucamida y una Serie de sus Mezclas
con i-PP a la Frecuencia de 1 kHz

Muestra	Erucamida, (%, peso)	γ_{ERU}		β_{ERU}		β'_{ERU}	
		T, (K)	E_a (kcal/mol)	T, (K)	E_a (kcal/mol)	T, (K)	E_a (kcal/mol)
1	0	-	-	-	-	-	-
2	2	134	-	-	-	298	-
3	4	134	12	240	60	278	35
4	8	137	11	229	40	263	40
5	16	133	6.5	226	-	262	60
6	29	136	6	212	35	240	40
7	45	144	5	219	35	240	37
9	85	-	-	216	-	-	-
10	100	-	-	213	60	-	-

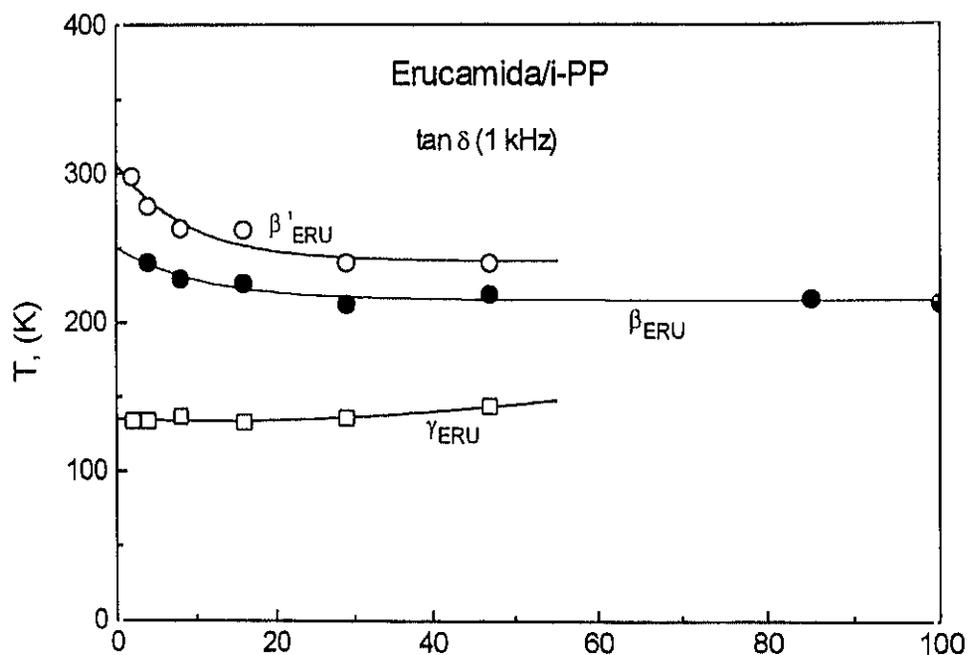


Figura V.16.- Representación del máximo de la $\tan \delta$ (1 kHz) de las curvas dieléctricas como función del contenido en erucamida

La presencia de dos relajaciones correspondientes a la erucamida, está de acuerdo con nuestra teoría de que la erucamida se encuentra de dos formas en el i-PP, una en forma de glóbulos o dropletos y otra localizada en las zonas amorfas intra- o inter-esferulíticas.

En la *Figura IV.17* se muestra el mapa de relajaciones para la erucamida y algunas de sus mezclas con i-PP.

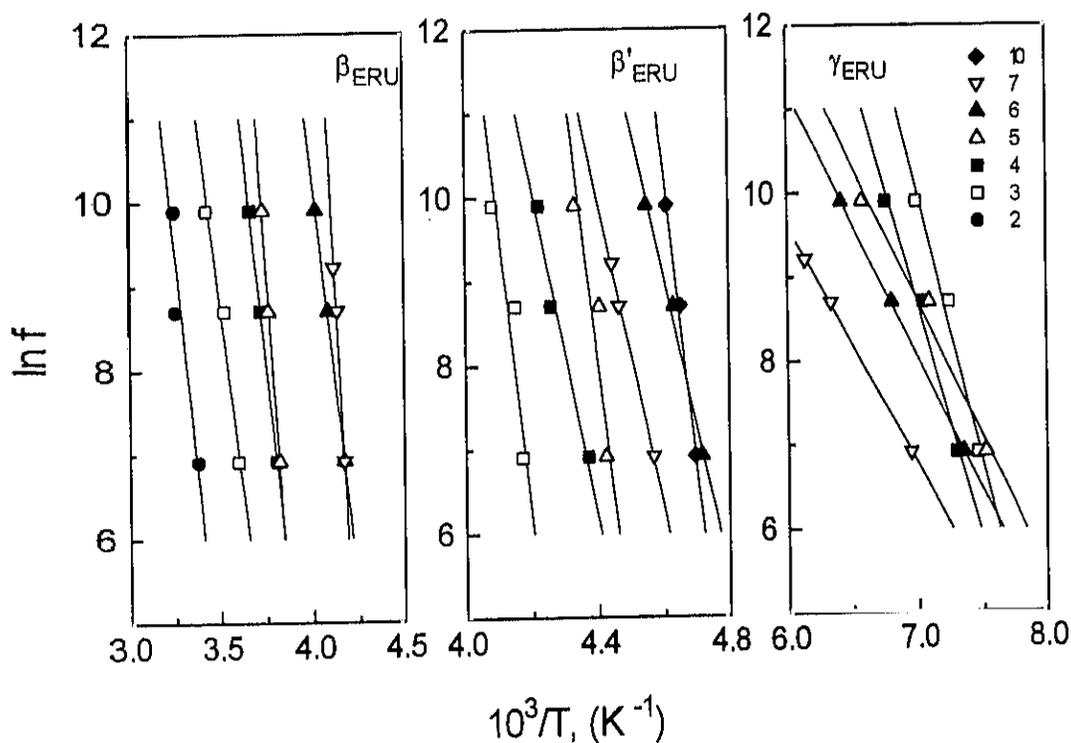


Figura V.17.- Mapa de relajaciones para la erucamida pura y una serie de sus mezclas con erucamida. Muestras: (2) 2 % erucamida; (3) 4 % erucamida (4) 8 % erucamida; (5) 16 % erucamida; (6) 29 % erucamida; (7) 45 % erucamida; (8) 47 % erucamida; (10) 100 % erucamida.

V. DIFUSIÓN

V.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la difusión en sistemas poliméricos es interesante por numeros motivos. El mecanismo por el que tiene lugar la auto-difusión en polímeros en estado fundido es la clave para comprender la gran dependencia de la viscosidad con el peso molecular.¹²³ El desarrollo del modelo de reptación en difusión de polímeros ha proporcionado a de Gennes el premio Nobel.

Prácticamente, el comportamiento de difusión tiene un impacto directo en las posibles aplicaciones de cualquier material polimérico. En polímeros laminados, la interdifusión de las distintas fases determina la soldadura del material que se utiliza desde los envases de alimentos, de bajo coste, hasta las caras estructuras empleadas en la fabricación de aviones.

La difusión de moléculas sencillas en polímeros, también es un importante proceso con impacto directo tanto en la tecnología como en el procesado de diversos aditivos a través de polímeros,¹²⁴ en separaciones mediante membrana líquido-líquido,¹²⁵ en el transporte de moléculas activas en sistemas de liberación controlada,¹²⁶ y en muchas otras aplicaciones. Por este gran interés, en los últimos años han aparecido gran cantidad de trabajos de investigación en este campo.¹²⁵⁻¹³⁶

Los materiales polímeros necesitan para su procesado la incorporación de aditivos, éstos se incorporan a las poliolefinas en muy pequeñas cantidades. No existen muchos datos en la bibliografía acerca de la difusión de aditivos de deslizamiento y antibloqueo como la erucamida, oleamida, palmitamida, estereamida, miristicamida, etc., en polímeros y particularmente en poliolefinas. Se limitan a los realizados por Cohen y Tabor¹³⁷, Briscoe et al.¹³⁸ y Klein y Briscoe.¹³⁹⁻¹⁴²

Nosotros hemos encontrado en la literatura un reducido número de referencias sobre la difusión de algunos aditivos en i-PP.¹⁴³⁻¹⁵² En general se trata de antioxidantes que por su menor volumen o por su estructura química no son comparables a la erucamida. Recientemente, Hayashi et al.¹⁴⁹ han realizado un estudio sobre la difusión de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga en i-PP. Algunos de sus resultados están abiertos a discusión. Así por ejemplo, han utilizado una técnica de absorción en un filme para calcular los coeficientes de difusión. Estos autores han considerado que los aditivos que han estudiado difunden según la ley de Fick; sin embargo, el ajuste de $M_t / M_\infty = k \cdot t^n$ a sus valores

experimentales, proporciona un valor para n entre 0.69-0.74, lo que indica cierta desviación de lo que sería un comportamiento de Fick puro.

Existen diversos métodos y dispositivos experimentales para la determinación del coeficiente de difusión de diversas sustancias en polímeros. La difusión de sustancias pequeñas (al decir pequeñas nos referimos a sustancias que a temperatura ambiente y presión atmosférica están en estado líquido, vapor o gas) ha sido estudiada ampliamente en el pasado¹⁵³ y técnicas relativamente sencillas como la permeación permiten obtener un gran número de medidas en el caso de la difusión de diversos gases a través de numerosos polímeros.^{154,155} El estudio de la difusión de sustancias grandes (sustancias que son sólidos a temperatura ambiente y presión atmosférica) requiere el uso, por lo general, de otra serie de técnicas. Una de estas técnicas es la "absorción". Los dispositivos experimentales, de forma general, constan de un reservorio de la sustancia cuyo coeficiente de difusión se quiere medir, en contacto con el polímero en el que va a difundir.

Se han utilizado técnicas con trazadores marcados radiactivamente tanto para determinar coeficientes de autodifusión de polímeros,¹⁵⁶ como para calcular el coeficiente de difusión de moléculas sencillas.^{143,144,157,158} Esta técnica tiene la ventaja de que mide directamente la traslación molecular. La emisión de radiactividad se registra en función del tiempo, lo que permite evaluar el coeficiente de difusión. En general, la técnica radiométrica es bastante precisa y permite la determinación de la sustancia aún cuando ésta se encuentre en muy pequeñas cantidades, pero tiene el inconveniente de que es una técnica cara y además es necesario disponer de la sustancia marcada isotópicamente.

Recientemente Van Alsten. et al.¹⁵⁹ han desarrollado una técnica para medir el coeficiente de difusión, mediante reflectancia total atenuada de infrarrojo con transformada de Fourier (ATR-FTIR). Han evaluado los coeficientes de difusión de diversos polímeros en algunos polímeros semicristalinos. Esta técnica les permitió llevar a cabo la cinética de absorción en función del tiempo.

Existen otra serie de dispositivos experimentales en los que una vez realizado el experimento, es necesario cuantificar la sustancia que ha difundido, por algún método analítico. En estos casos, normalmente se obtiene un perfil de concentraciones en función del espacio. Los métodos de análisis que se han utilizado son la espectrometría de infrarrojo,¹⁶⁰ microscopía de ultravioleta,¹⁵² cromatografía de gases,¹⁴⁹ resonancia magnética nuclear,¹⁶¹ análisis térmico diferencial,¹⁴⁶ etc.

Las técnicas basadas en espectrometría o microscopía de ultravioleta aunque son muy sensibles y permiten la determinación directa de la sustancia en el polímero tienen el

inconveniente de que cuando existe más de un aditivo se hace difícil la diferenciación de los mismos. La técnica de infrarrojo aunque es más específica no es tan sensible.¹⁶²

Klein y Briscoe¹³⁹⁻¹⁴² desarrollaron una interesante técnica basada en la microdensitometría de infrarrojo, que permitía obtener los perfiles de concentración-espacio, de un modo bastante rápido y sencillo.

El análisis térmico diferencial se ha utilizado para determinar de manera indirecta la concentración de estabilizantes en poliolefinas, mediante la medida del tiempo de inducción oxidativa (OIT);¹⁴⁶ es obvio que este tipo de análisis se limita exclusivamente a los antioxidantes. Los métodos de cromatografía de líquidos de alta eficacia,¹⁶⁰ y cromatografía de gases,¹⁴⁹ requieren un proceso previo de extracción del polímero por lo que son más laboriosos y requieren tiempos más largos de análisis. La cromatografía de gases tiene la ventaja sobre la de líquidos que el tiempo de análisis es más corto y además la sensibilidad es mucho mayor.

Otra forma de medir el coeficiente de difusión es mediante "desorción", en estos experimentos, mediante una técnica gravimétrica, se mide la pérdida de peso del material como consecuencia de la difusión de la sustancia cuyo coeficiente de difusión se va a medir.¹⁶³⁻¹⁶⁵

El proceso de desorción de los aditivos desde los polímeros se ha estudiado, sobre todo en el caso de moléculas pequeñas, que tienen interacciones muy débiles con el polímero.^{153,166} Cuando la molécula es grande, o tiene fuertes interacciones con el polímero, el proceso de desorción es mucho más complejo.

En el caso de los experimentos de absorción, la difusión tiene lugar a través de una matriz de i-PP puro, mientras que en el caso de los experimentos de desorción el aditivo difunde desde un filme que está formado por una mezcla de erucamida y polipropileno.

En general, se supone que los aditivos se distribuyen uniformemente en las regiones amorfas del polímero, donde forman fases microheterogéneas dispersas en la matriz polimérica según sus interacciones termodinámicas. Frank y Lehner,⁶⁰ confirmaron la idea de que los aditivos son expulsados por los cristales en crecimiento durante el proceso de solidificación y acumulados en las regiones amorfas intra- e inter-esferulíticas. Los aditivos producen cambios en la velocidad de cristalización del polímero, estos cambios afectan al tamaño de los cristales pero no a la distribución heterogénea del aditivo en el polímero. La distribución del componente amorfo del polímero se modifica sustancialmente por la presencia del aditivo durante la cristalización.

Según la teoría de difusión de las cavidades o huecos, la difusión depende del número,

tamaño y distribución de los huecos pre-existentes, así como de la facilidad de formación de los mismos. Todo esto se tendrá en cuenta a la hora de analizar y comparar ambos experimentos de difusión.

En los experimentos de difusión en los filmes de i-PP puro, la difusión está gobernada exclusivamente por las propiedades termodinámicas del polímero, mientras que en los experimentos de desorción el aditivo participa activamente en la formación de la estructura y en el transporte posterior durante el experimento de difusión. Los coeficientes de difusión en ambos casos serán diferentes.

V.2. ABSORCIÓN

V.2.1. Modelo de Difusión de Fick

V.2.1.1. Consideraciones Teóricas

La difusión es el proceso por el cual la materia es transportada de una parte a otra en un sistema como resultado del movimiento aleatorio de moléculas. La transferencia de calor por conducción también es debida a movimientos moleculares aleatorios, obviamente hay una analogía entre los dos procesos. Esto fue reconocido por Fick, quién estableció las bases cuantitativas del proceso de difusión, adoptando las ecuaciones matemáticas de la conducción del calor derivadas algunos años antes por Fourier. La teoría matemática de la difusión en sustancias isotrópicas se basa en la hipótesis de que la velocidad de transferencia de una sustancia a través de una sección de área unidad es proporcional al gradiente de concentración medido perpendicularmente a dicha sección:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V.1})$$

donde F es la velocidad de transferencia por unidad de área, C es la concentración de la sustancia que difunde, x es la coordenada espacial medida perpendicularmente a la sección, y D es el llamado coeficiente de difusión.

La velocidad de cambio de la concentración viene dada por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V.2})$$

Se pueden obtener una serie de soluciones generales desde una gran variedad de condiciones iniciales y de contorno, si el coeficiente de difusión es constante.^{167,168}

Un ejemplo de ello puede ser el caso especial de una lámina, que contiene la sustancia que va a difundir y cuya concentración permanece constante durante todo el experimento, en contacto con un medio semi-infinito que inicialmente no contiene esta sustancia. A esta lámina reservorio la vamos a denominar "fuente". Las condiciones iniciales y de contorno se pueden expresar como:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x > 0 & C = 0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_0 \end{array}$$

Estas condiciones iniciales y de contorno son las de nuestro experimento. Como fuente

de erucamida se utilizó una pastilla de i-PP con un 6 % en peso de erucamida, esta concentración está muy por encima de la solubilidad de este aditivo en el polímero. La pastilla se puso en contacto con una pila de filmes de i-PP sin erucamida. En la interfase de la pastilla y los filmes se supone que se establece un equilibrio, de manera que su concentración permanece constante e igual a la solubilidad de la erucamida en polipropileno a esa temperatura C_0 . En la *Figura V.1* podemos ver una representación esquemática del experimento.

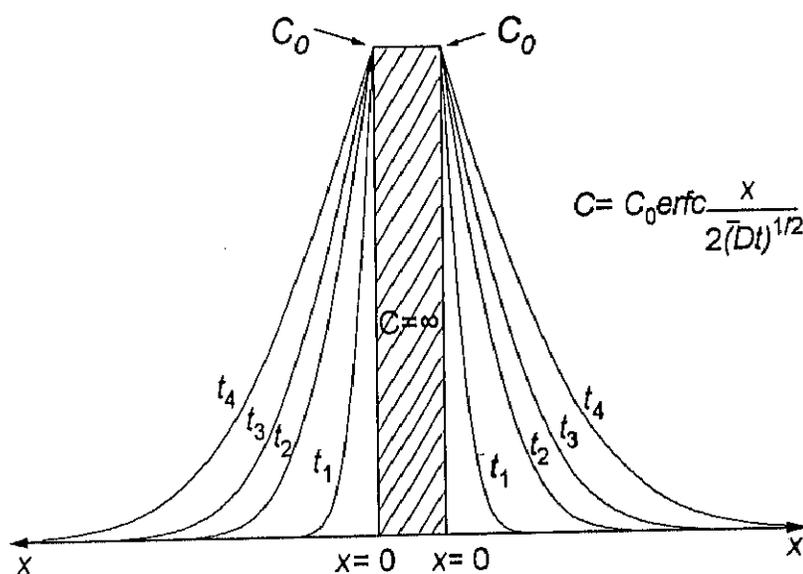


Figura V.1.- Representación esquemática del perfil concentración-distancia, para un medio semi-infinito, con una concentración constante en la interfase. El área rayada central, representa la lámina cargada con exceso de aditivo ($C = \infty$), que actúa como fuente de erucamida. A ambos lados de la fuente, están situados los filmes inicialmente sin aditivo, podemos ver el perfil de concentración obtenido para los tiempos $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. En la interfase $x = 0$, la concentración permanece constante e igual a C_0 .

Utilizando el método de la transformada de Laplace¹⁶⁹ se obtiene una expresión que describe la distribución de la concentración en el medio:

$$C = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (\text{V.3})$$

donde C es la concentración de material que difunde en cada punto x ; C_0 es igual a la solubilidad del aditivo en el polímero; erf es la función de error; D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo de duración del experimento.

V.2.1.2. Ajuste de los Resultados Experimentales al Modelo de Fick

Los perfiles de difusión se generaron a partir del análisis y cuantificación por cromatografía de gases de los extractos de los filmes.

La ventaja de la metodología descrita en esta Memoria es que tenemos filmes por encima y por debajo de la fuente (filmes superiores e inferiores) y como no se observan variaciones significativas del valor de C medido en las dos pilas de filmes, inferior y superior, tenemos los datos de difusión por duplicado.

Se realizaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas y por otro lado se estudio la posible influencia del tiempo de difusión manteniendo la temperatura constante y variando el tiempo de duración del experimento.

Para la temperatura de 343 K se realizaron experiencias a cuatro tiempos diferentes: 1, 5, 10 y 15 días. Estos resultados experimentales se encuentran representados en las *Figuras V.2, V.3, V.4 y V.5*, para las cuatro series de experimentos en función de la distancia x , a la fuente. Los datos experimentales se ajustaron a la *Ecuación V.3* mediante un programa de regresión no lineal. Los valores de D y C_0 se obtuvieron a partir de los parámetros que proporcionaron el mejor ajuste, de esta manera se estimaron los coeficientes de difusión en función del tiempo. Como puede verse en la *Figura V.6*, el coeficiente de difusión permanece prácticamente constante para los cuatro tiempos en los que se ha medido. Los valores de los coeficientes de difusión y de las concentraciones de solubilidad se encuentran en la *Tabla V.1*.

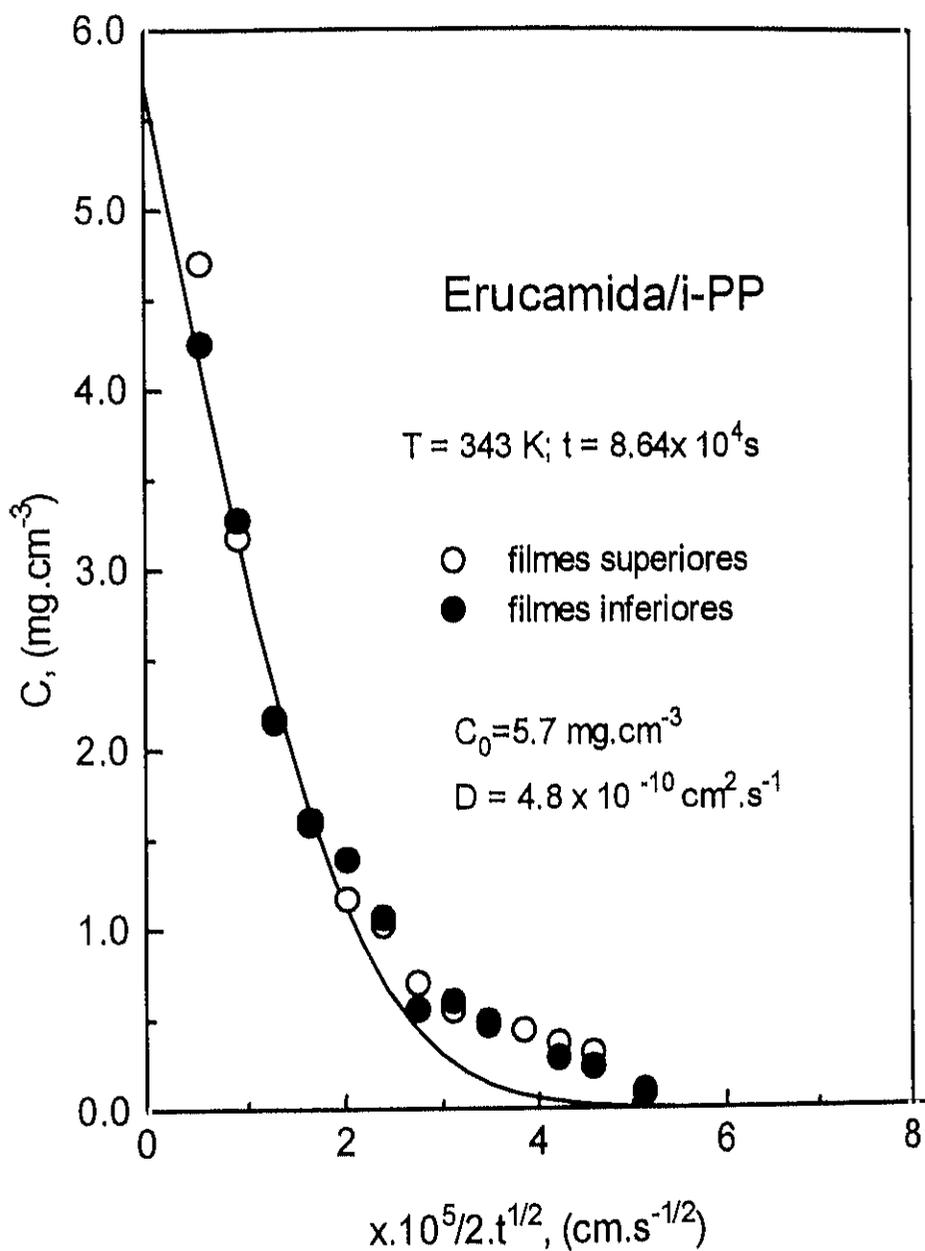


Figura V.2.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 343 K.

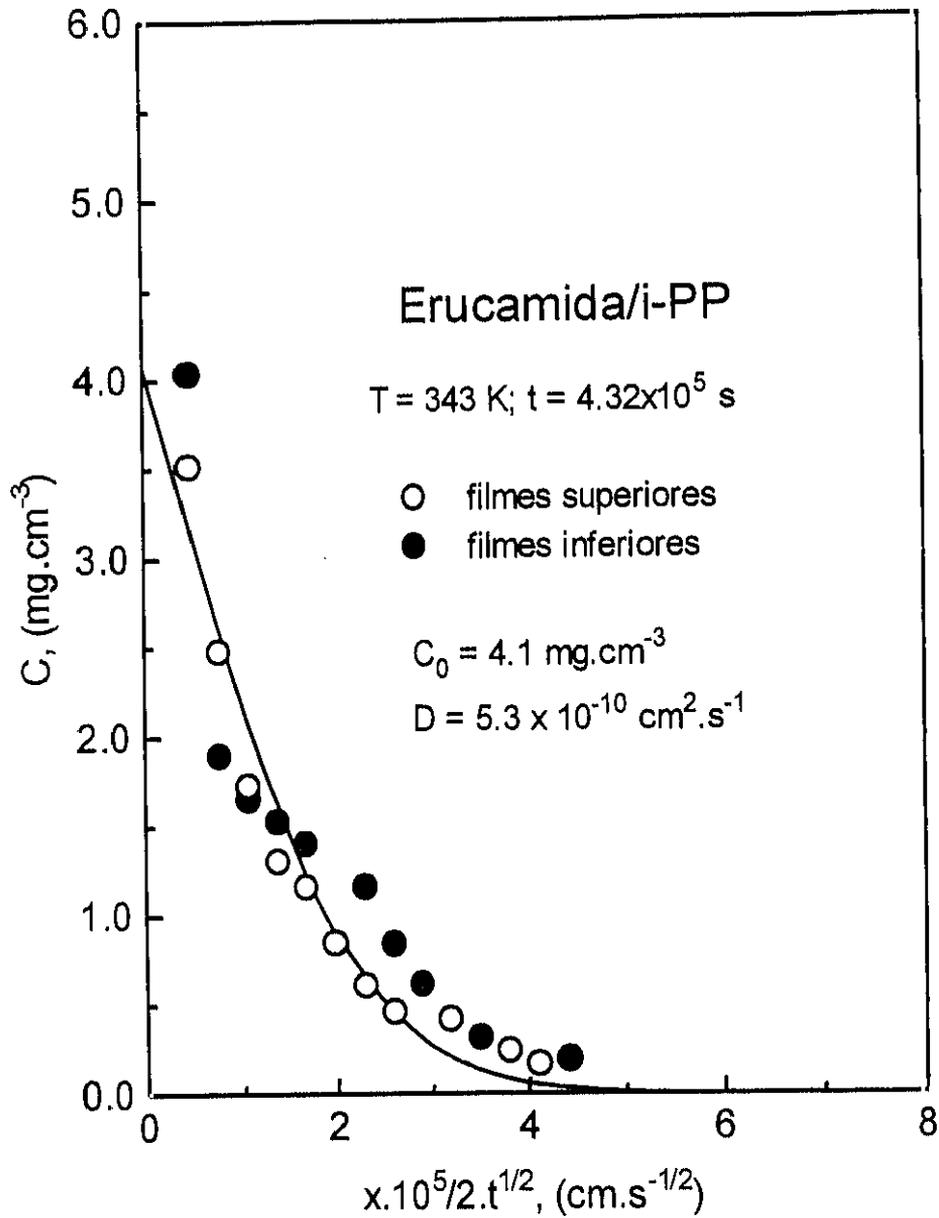


Figura V.3.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 5 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

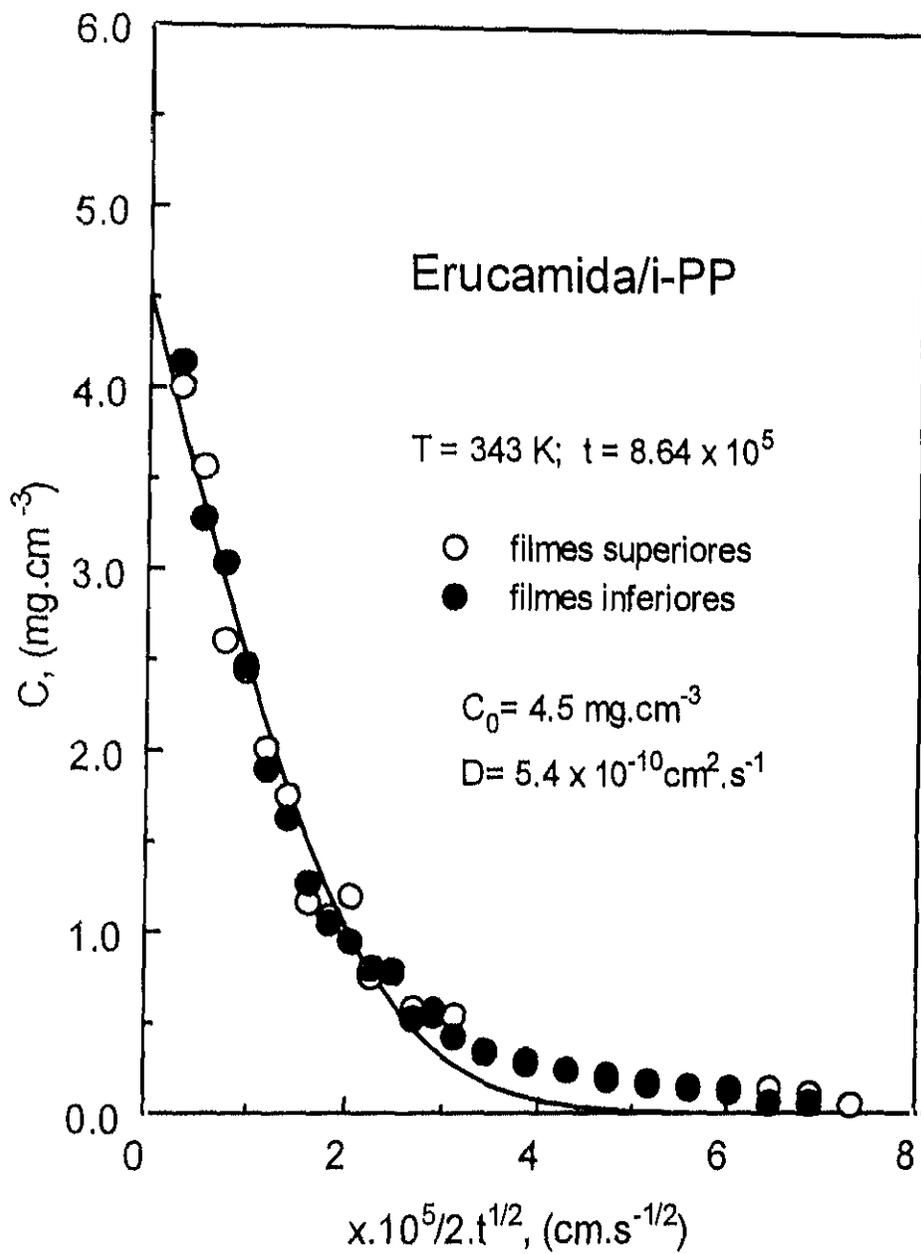


Figura V.4.- Perfil- concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 10 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

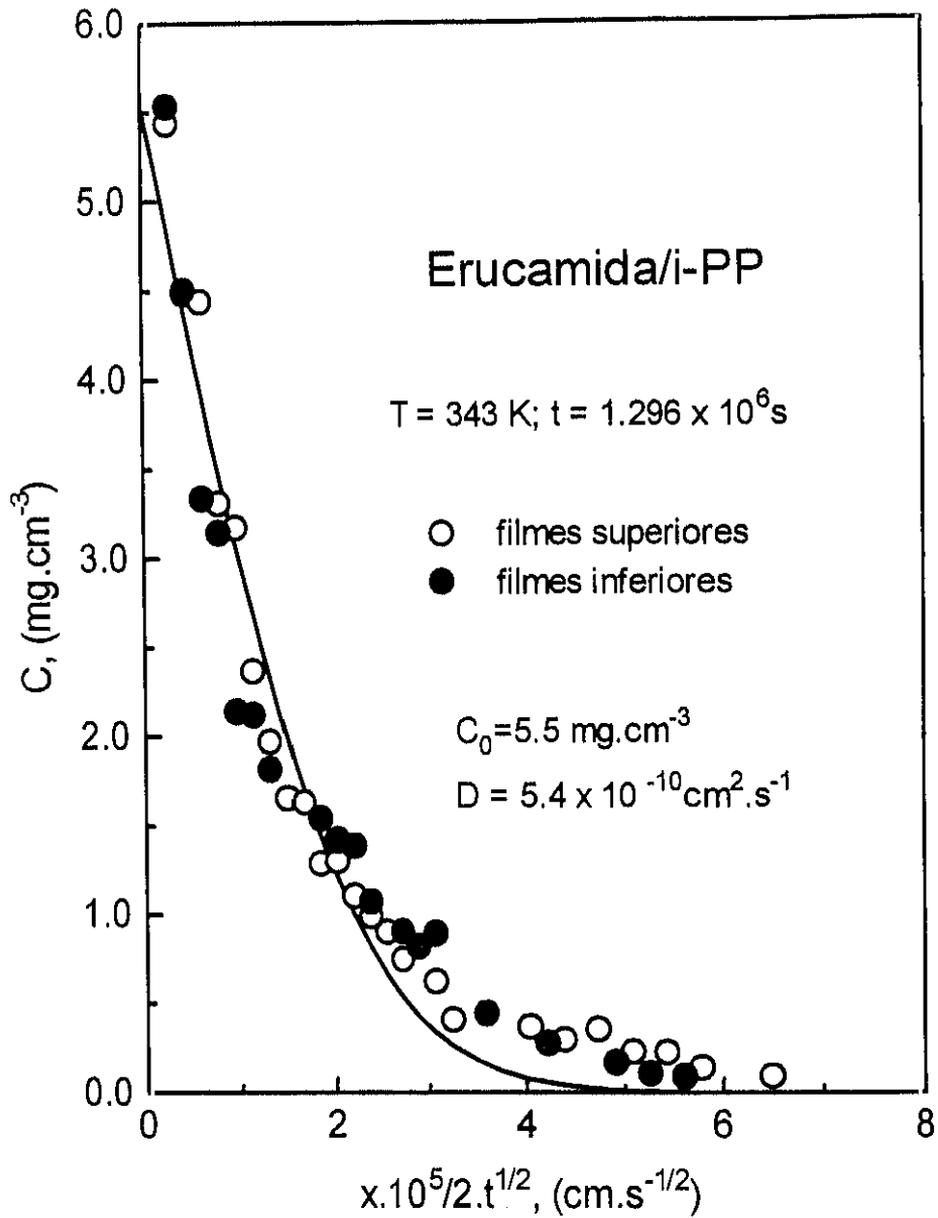


Figura V.5.- Perfil -concentración distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

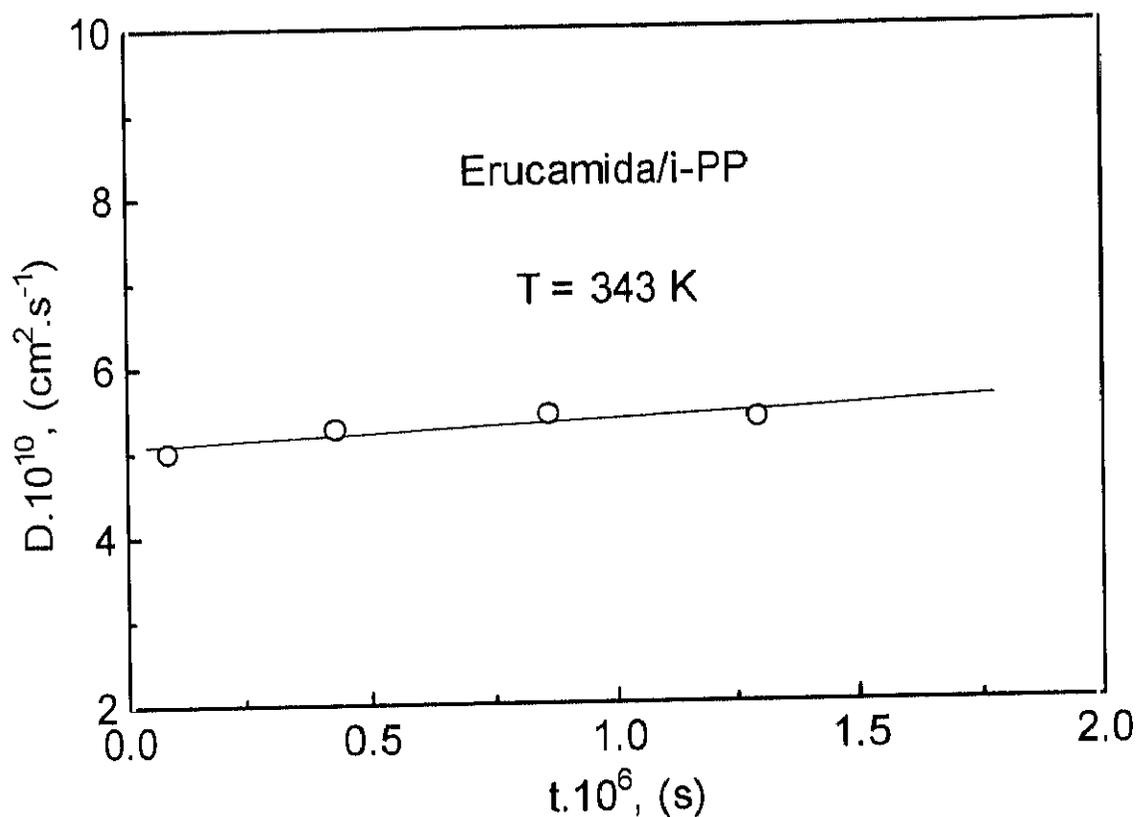


Figura V.6.- Representación del coeficiente de difusión D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) en función del tiempo de difusión del experimento a la temperatura de 343 K.

Se realizaron otros experimentos de difusión a las temperaturas de 323, 333, 353, 360 y 365 K, en un tiempo de 15 días para las tres primeras temperaturas y de 1 día para las dos temperaturas más altas. Los resultados experimentales se encuentran representados junto con las curvas teóricas en las Figuras V.7- V.11.

Para la temperatura de 333 K, el experimento de difusión se realizó por duplicado en dos células de difusión idénticas para ver la reproducibilidad del método. Los resultados experimentales se encuentran representados en la Figura V.8.

La curva teórica se obtuvo en todos los casos a partir del ajuste de los datos experimentales a la Ecuación V.3, en todos los experimentos se calcularon los coeficientes de difusión y concentración de solubilidad para ambos lados de la fuente de forma separada y para los dos lados conjuntamente, estos datos se encuentran en la Tabla V.1.

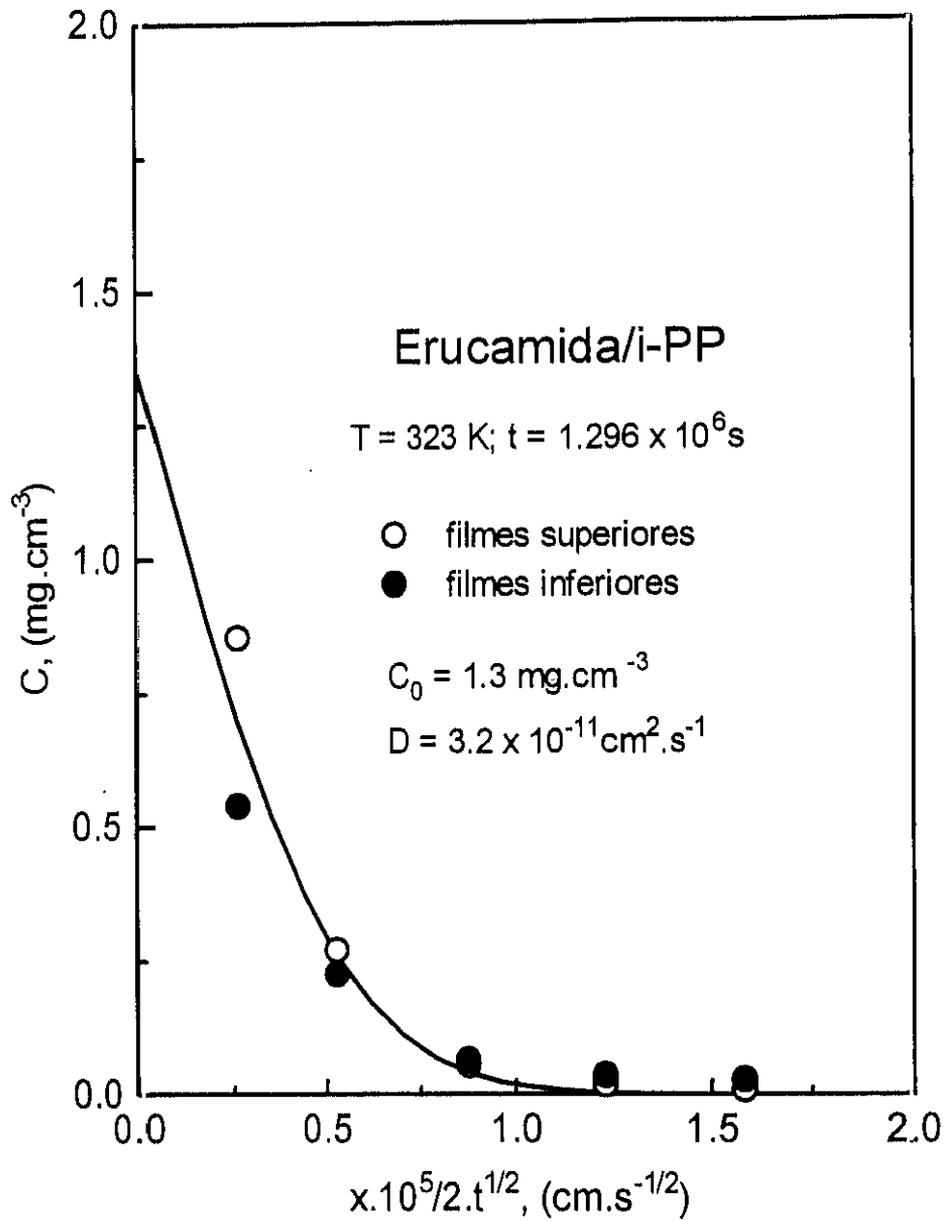


Figura V.7.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 5 días de difusión, a la temperatura de 323 K.

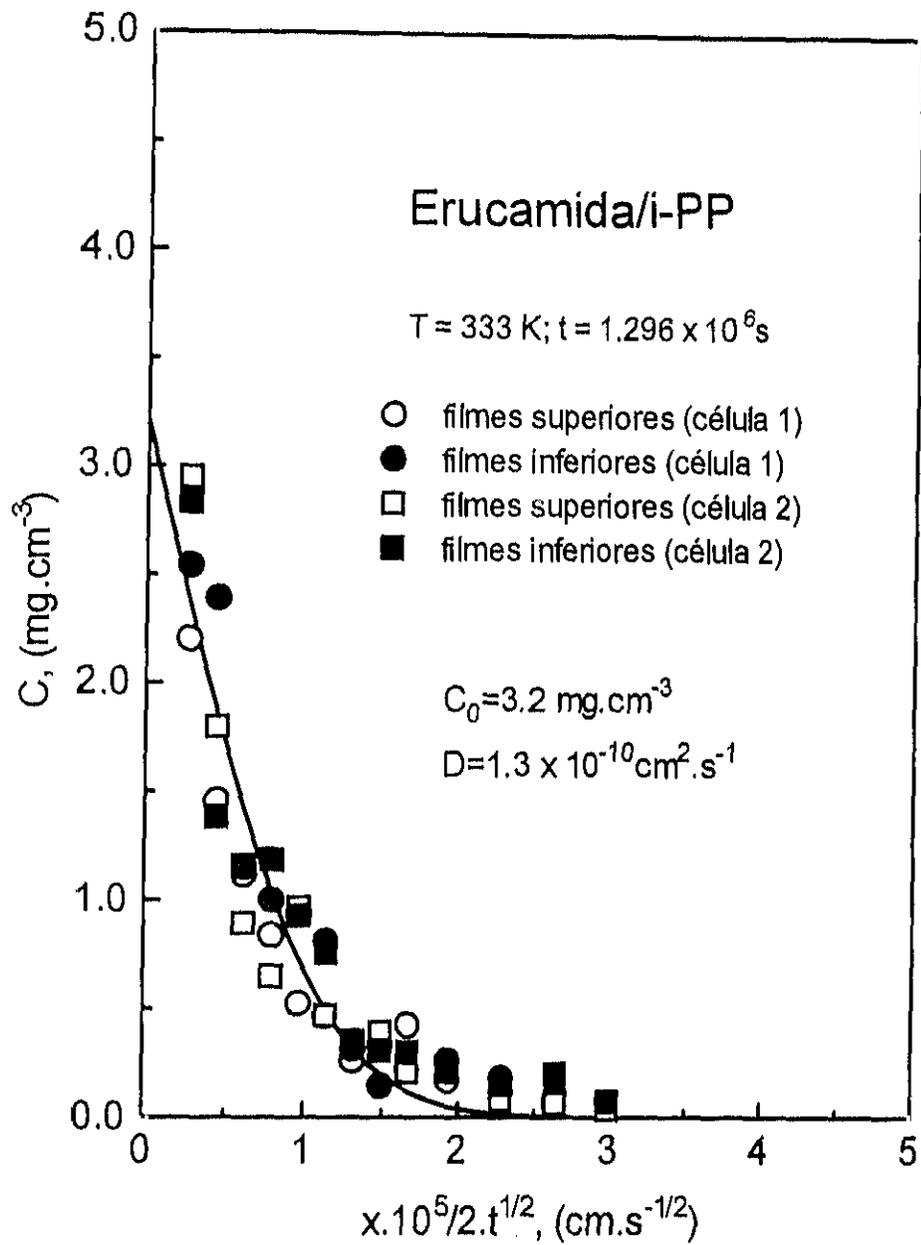


Figura V.8.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○, ●, □ y ■). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 333 K.

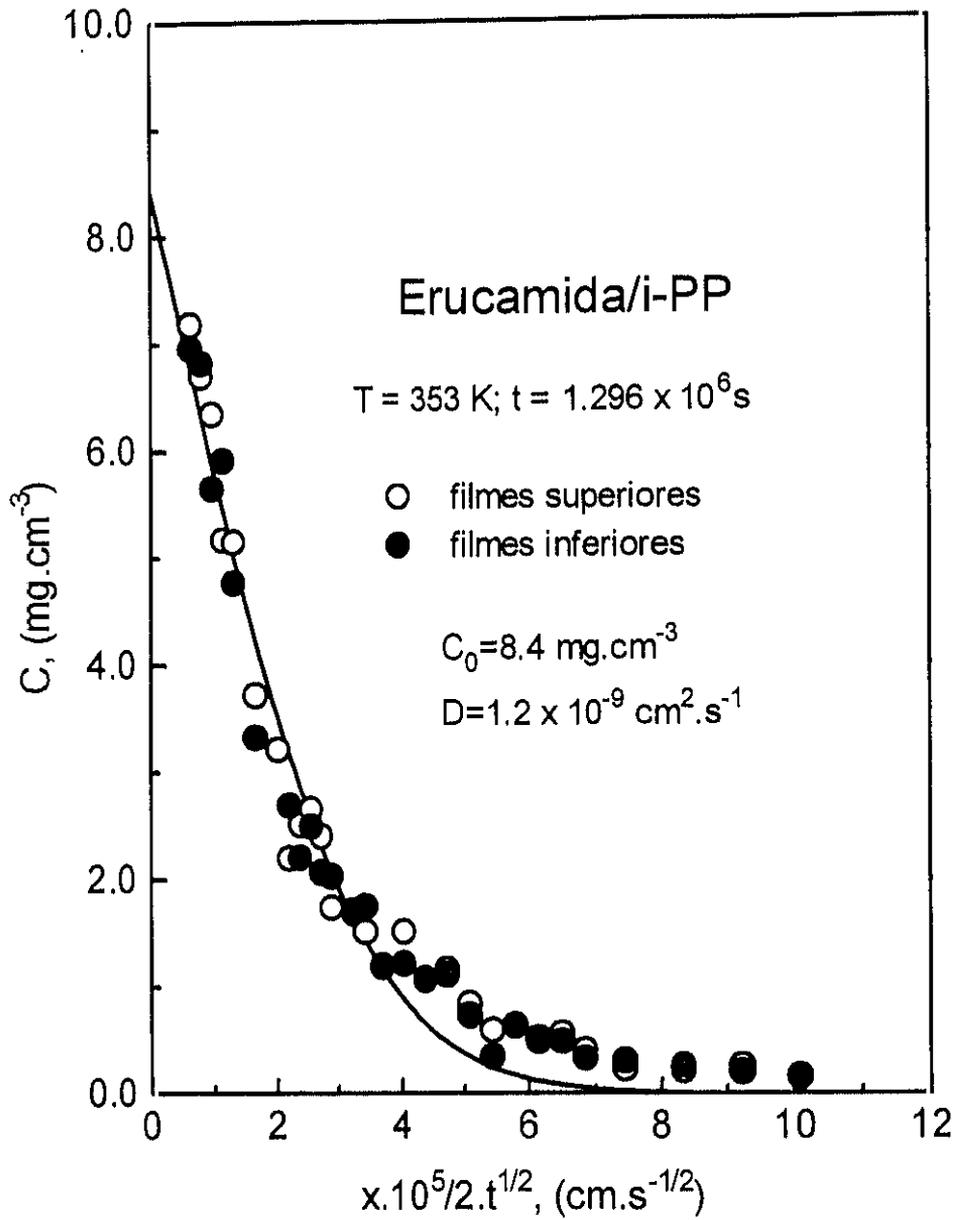


Figura V.9.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 353 K.

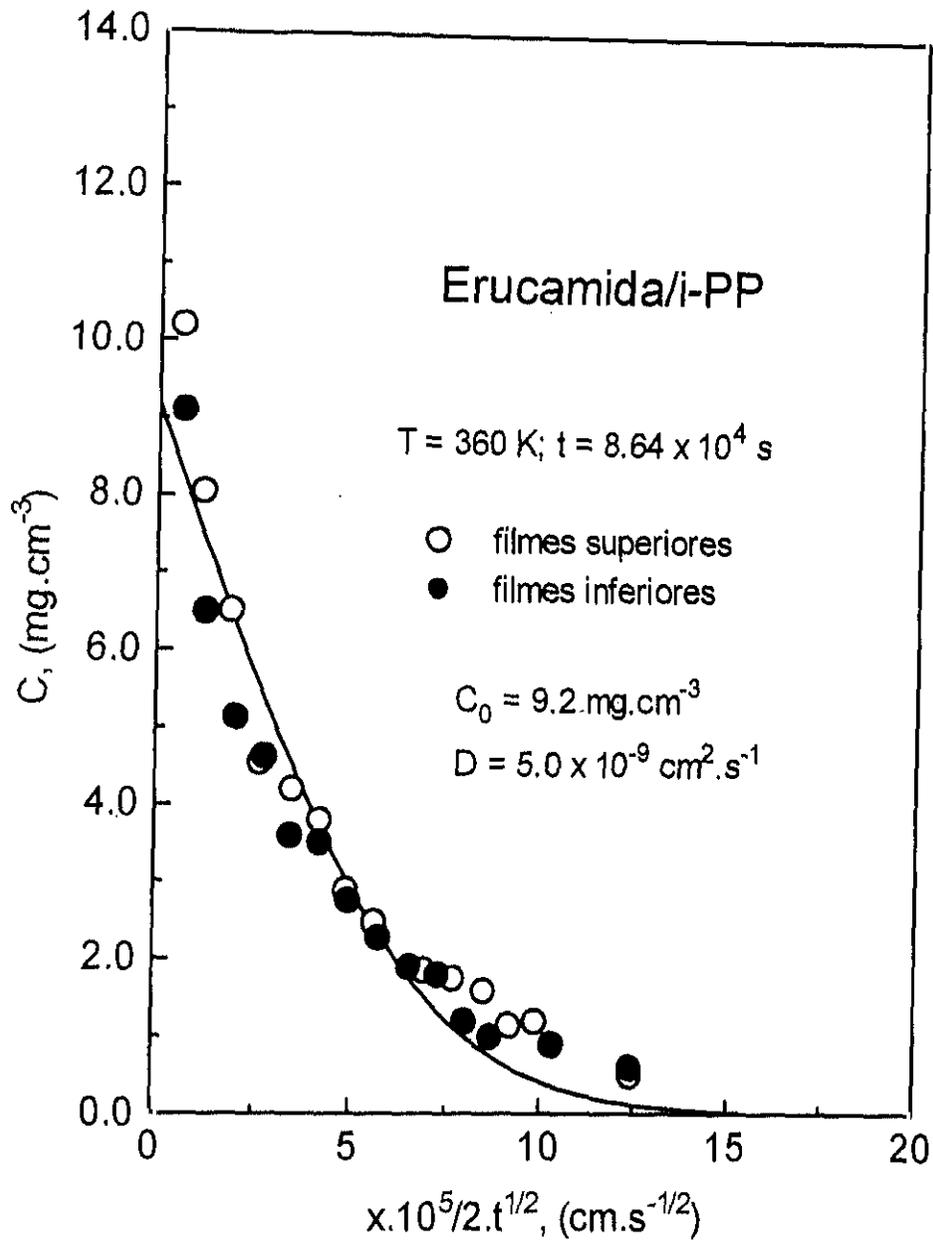


Figura V.10.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 360 K.

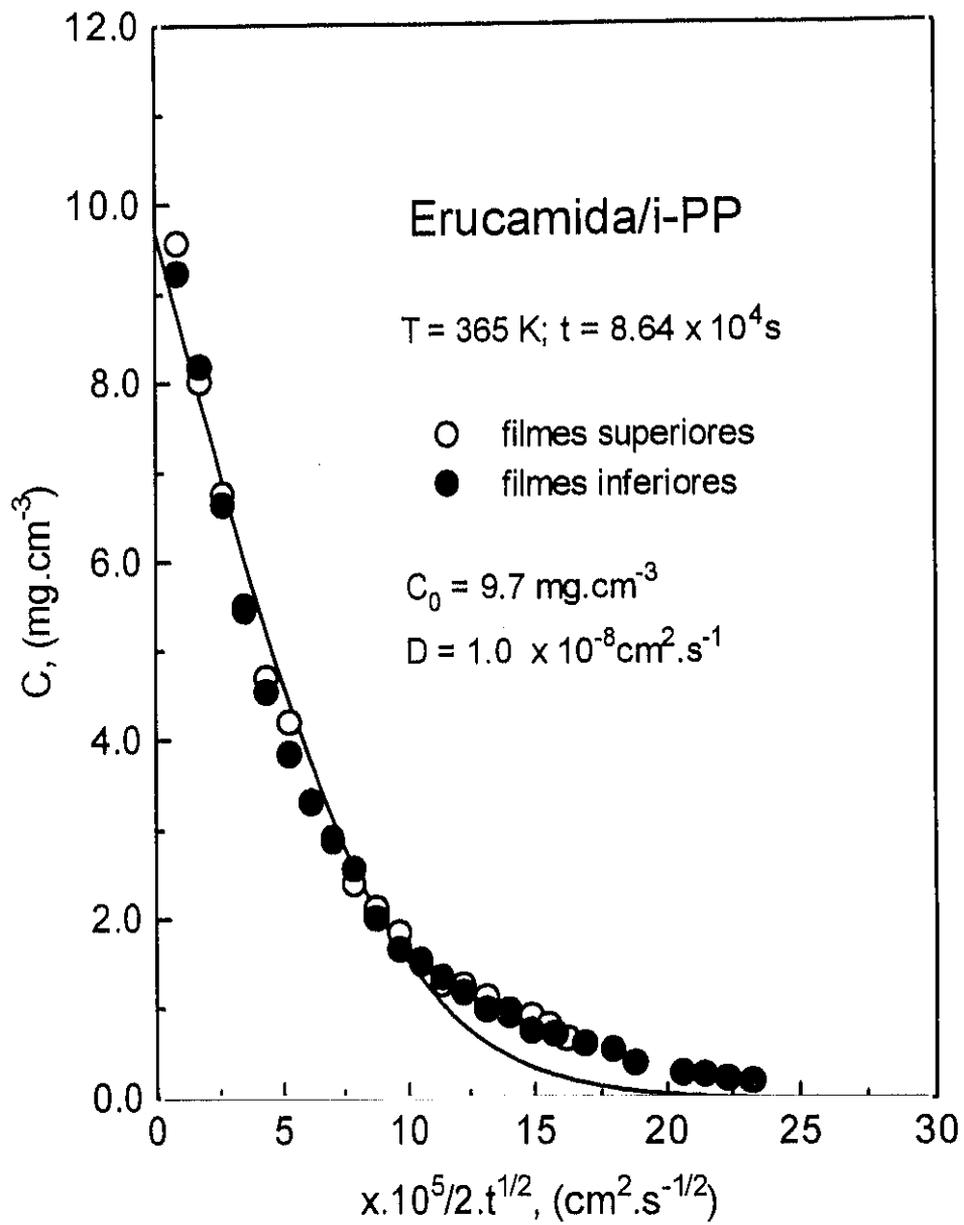


Figura V.11.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 365 K.

Tabla V.1

Concentración de Equilibrio de la Erucamida en la Interfase
 o Solubilidad, C_0 , Coeficiente de Difusión D , Coeficiente de Correlación R^2 , y Error Estándar S_E
 para la Difusión de Erucamida en i-PP a Diferentes Temperaturas para un Modelo Fickiano Simple.

T (K)	$t \cdot 10^6$ (s)	Cara de difusión	C_0 (mg.cm ⁻³)	S_E (C_0)	$D \cdot 10^{10}$ (cm ² .s ⁻¹)	S_E (D).10 ¹¹	R^2	S_E (curva)
323	1.296	a	1.78	0.077	0.276	0.19	0.998	0.017
		b	0.94	0.077	0.422	0.64	0.990	0.024
		a+b	1.35	0.325	0.325	0.93	0.925	0.082
333	1.296	a(1) ^(a)	2.70	0.211	1.32	2.12	0.949	0.152
		b(1) ^(a)	3.42	0.299	1.37	2.43	0.939	0.219
		a(2) ^(a)	3.85	0.455	0.868	1.95	0.907	0.264
		b(2) ^(a)	3.07	0.335	1.51	3.44	0.897	0.258
		[a+b](1)+[a+b](2) ^(b)	3.21	0.170	1.27	1.36	0.900	0.240
343	0.0864	a	6.1	0.484	4.47	6.93	0.955	0.307
		b	5.3	0.370	5.20	7.16	0.960	0.255
		[a+b]	5.7	0.297	4.80	4.92	0.954	0.278
	0.432	a	4.27	0.277	4.35	5.91	0.967	0.206
		b	3.85	0.555	6.76	2.32	0.823	0.491
		[a+b]	4.07	0.319	5.27	9.20	0.886	0.362
0.864	a	4.45	0.159	5.63	4.69	0.976	0.266	
	b	4.58	0.152	5.23	3.89	0.920	0.438	
	[a+b]	4.52	0.108	5.43	2.97	0.946	0.356	
1.296	a	5.86	0.215	4.91	4.21	0.971	0.266	
	b	5.18	0.337	5.98	10.21	0.920	0.438	
	[a+b]	5.53	0.199	5.35	4.75	0.946	0.356	
353	1.296	a	8.48	0.345	12.2	10.99	0.963	0.414
		b	8.33	0.329	12.3	10.99	0.966	0.398
		[a+b]	8.41	0.234	12.3	7.64	0.964	0.399
360	0.0864	a	9.77	0.547	48.7	73.1	0.945	0.701
		b	8.51	0.478	51.6	75.0	0.944	0.602
		[a+b]	9.17	0.381	49.7	54.4	0.934	0.684
365	0.0864	a	9.56	0.292	99.9	73.5	0.978	0.385
		b	9.77	0.300	100.8	74.7	0.979	0.396
		[a+b]	9.66	0.206	100.3	51.5	0.979	0.384

- (a) Estos valores corresponden a las dos series de experimentos calculados independientemente en un mismo tiempo pero en dos dispositivos de difusión independientes
- (b) Estos valores corresponden al ajuste de los resultados experimentales correspondientes a las cuatro medidas de manera conjunta.

En general, como se desprende de la representación de los datos experimentales junto con sus curvas teóricas, podemos decir que el modelo de Fick simple, fracasa al no poder reproducir el perfil experimental, sobre todo para bajas concentraciones de erucamida. La forma del final de la curva sugiere que algún otro proceso se está superponiendo al modelo de Fick normal. En las columnas octava y novena de la *Tabla V.1* podemos ver los coeficientes de correlación y las desviaciones estándar de la curva ajustada (SE). Los valores de R^2 , aunque no son muy bajos tampoco podemos considerarlos buenos ya que no pueden justificarse en base al error de las medidas experimentales, sino a una clara desviación de la curva experimental de los valores teóricos predichos por la *Ecuación V.3*. En la *Figura V.12* se ha representado el valor de los residuales en % frente a la distancia reducida, para tres experimentos de difusión. Como se observa en la *Figura*, los residuales no presentan una distribución aleatoria, lo que confirma la validez empírica del modelo.

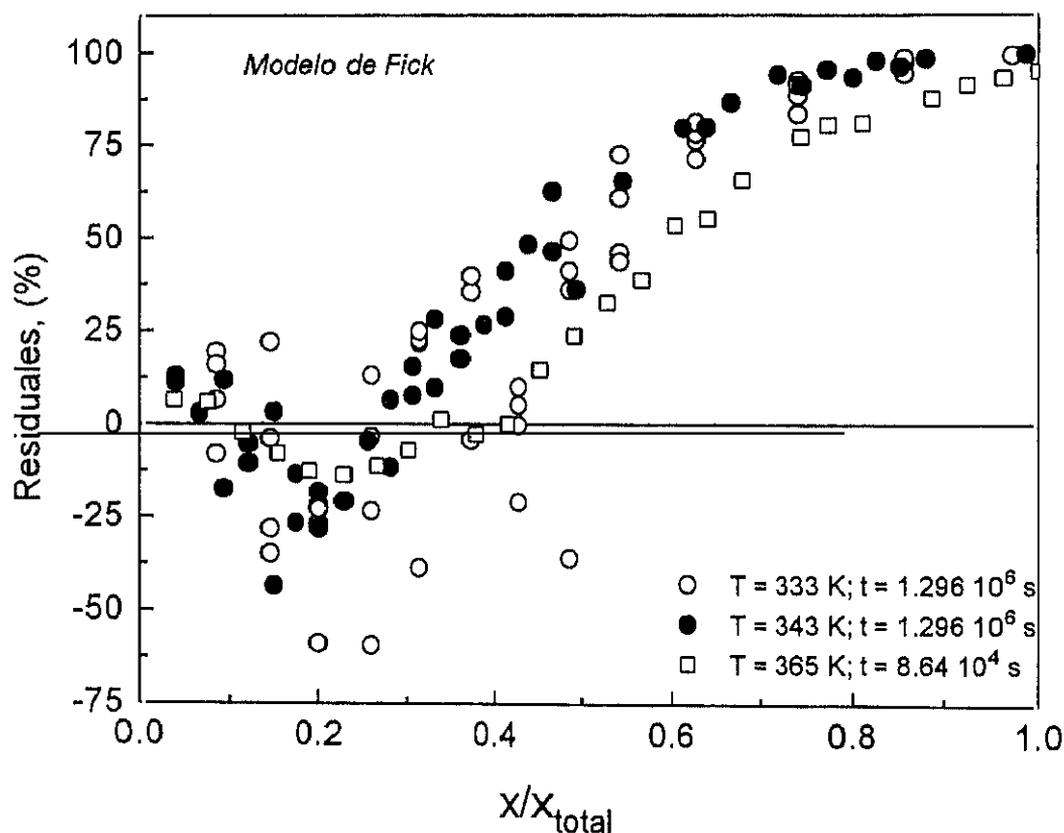


Figura V.12.- Representación de los residuales (%), frente a la distancia reducida, para tres experimentos de difusión.

V.2.2. Modelos de Difusión no Fickianos

En la literatura se encuentran descritos numerosos casos de difusión que se desvían de las leyes de Fick. Generalmente estos comportamientos se justifican en base al estado físico del polímero y su clasificación va también ligada a éste. Se han planteado una serie de modelos que intentan explicar estos comportamientos.¹⁷⁰ Se ha estudiado su posible aplicación en el caso de la difusión de la erucamida en polipropileno. Para ello hemos tenido en cuenta que el polipropileno es un polímero semicristalino y que la temperatura a la que se realizan los experimentos está muy por encima de la T_g . También partimos del hecho de que el polipropileno y la erucamida son dos sustancias incompatibles.

V.2.2.1. Difusión Controlada por Relajación: Caso II

En el pasado se han realizado numerosos estudios encaminados a comprender el amplio abanico de comportamientos de difusión no Fickianos encontrados en polímeros amorfos en el estado vítreo, de manera que se han desarrollado algunos modelos que tienen en cuenta la doble naturaleza de estos comportamientos, por un lado la difusión y por otro lado la relajación del polímero.¹⁷¹⁻¹⁸⁹ Las desviaciones del modelo de Fick, en estos casos, generalmente han sido asociadas a la velocidad finita a la que el polímero reordena su estructura para acomodar a la molécula que difunde. Este comportamiento de difusión se conoce en la literatura como Caso II.¹⁷¹⁻¹⁸⁹

Los polímeros por encima de T_g responden rápidamente a cualquier cambio en sus condiciones, de manera que un polímero amorfo en contacto con un reservorio de una pequeña molécula alcanza rápidamente una concentración constante de esta molécula en la interfase. El equilibrio de sorción se alcanza mucho más rápidamente que el tiempo de difusión. En este caso se espera que la difusión siga las leyes de Fick.

No existen muchas referencias en la literatura acerca de comportamientos que se aparten de la ley de Fick en polímeros semicristalinos. En los polímeros semicristalinos la difusión está restringida exclusivamente a las regiones amorfas del polímero, aunque el estado de estas está claramente afectado por la presencia de cristalinidad.

Aunque el Caso II desde un punto de vista clásico está limitado a la difusión en polímeros en el estado vítreo, en polímeros semicristalinos por encima de la temperatura de transición vítrea, los cristales impiden movimientos de las cadenas de la fase amorfa vecina, lo que podría justificar la aplicación de estos modelos en este caso.

En este sentido hemos aplicado la ecuación generalizada desarrollada por Frisch, Wang

y Kwei,¹⁸³ que sugirieron que el Caso II podría tener su origen en la tensión interna producida por el hinchamiento del polímero. Teniendo en cuenta las consideraciones termodinámicas del proceso de transporte, llegamos a una relación unidimensional para la concentración $C(x,t)$ de la molécula que difunde en el polímero,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C,x,t) \frac{\partial C}{\partial x} - B(C,x,t) SC \right) \quad (\text{V.4})$$

donde $D(c,x,t)$ y $B(c,x,t)$ son el coeficiente de difusión y la movilidad del penetrante, S es un factor de proporcionalidad adimensional entre la tensión parcial del penetrante y la cantidad absorbida de esta molécula en el polímero. El producto de estas dos cantidades es una velocidad, $B(C,x,t).S = v$, y el producto $v.C$, representa la contribución de la tensión interna producida por el hinchamiento del polímero, el parámetro v representa la velocidad de la molécula penetrante como una directa consecuencia de la tensión interna producida. Los dos términos del interior del corchete provienen por un lado, del gradiente de potencial químico μ y por otro, de la tensión parcial Sxx del penetrante, de manera que si el gradiente de tensión (osmótico) domina en el proceso de difusión y $B(C,x,t)$ permanece constante, estaremos en el llamado *Caso II*.

Las condiciones iniciales y de contorno vienen dadas por:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \geq 0 & C = 0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_0 \end{array}$$

Si se supone que D y $v=B.S$ son constantes, aplicando las condiciones iniciales a la ecuación, el perfil de concentración del penetrante en el polímero al cabo del tiempo vendrá dado por:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(\exp(xv/D) \operatorname{erfc} \left(\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (\text{V.5})$$

Hemos analizado nuestros resultados experimentales según esta ecuación. Sin embargo a pesar de que el ajuste de los datos es bueno, el coeficiente de correlación es más alto que el encontrado para un modelo de Fick simple, los valores del parámetro v resultaron negativos. En la *Figura V.13* se muestra los resultados experimentales correspondientes a la difusión de erucamida en i-PP durante un tiempo de $6.3 \cdot 10^4$ s a la temperatura de 365 K.

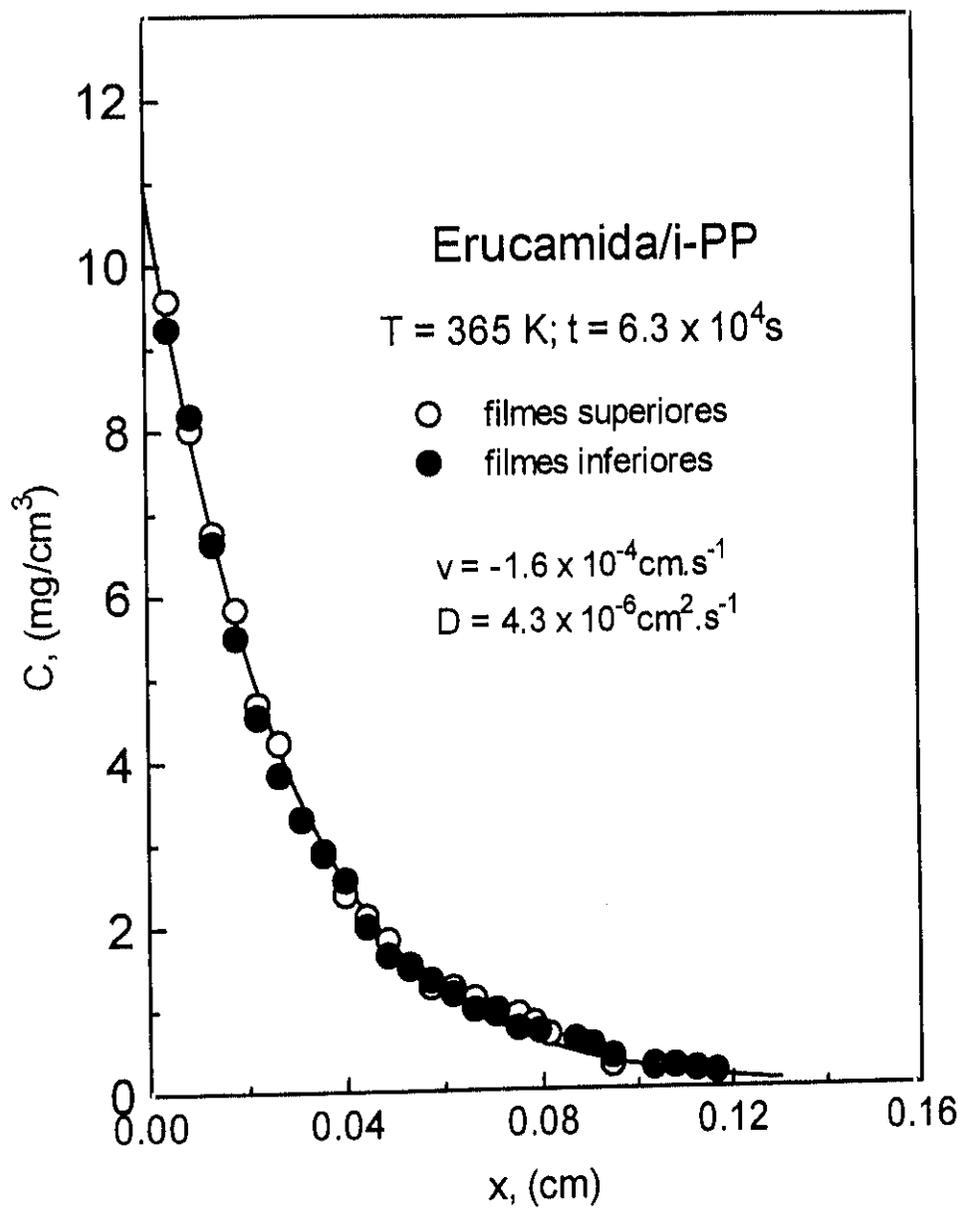


Figura V.13.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado mediante el modelo de Fick + Caso II (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 365 K.

Como se observa en la *Figura V.13*, la curva teórica calculada mediante la *Ecuación V.5* reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales en todo el intervalo de concentración, aunque desde el punto de vista físico no parece tener mucho sentido que los valores de v sean negativos, ya que v representa la velocidad a la que avanza el frente de la molécula que difunde. Sin embargo, nosotros deberíamos reflexionar sobre el hecho de que estamos ante un sistema incompatible desde el punto de vista termodinámico. Aun así, valor de D es demasiado alto para una sustancia de las características de la erucamida.

En la *Figura V.14* representa una simulación de la *Ecuación V.5* considerando un valor de v positivo, cero y negativo y en los tres casos tomando los mismos valores para C_0 y D , como puede verse la forma de la curva cambia muy acusadamente, para valores de v negativos, la curva es más cóncava que para el modelo de Fick simple ($v = 0$)

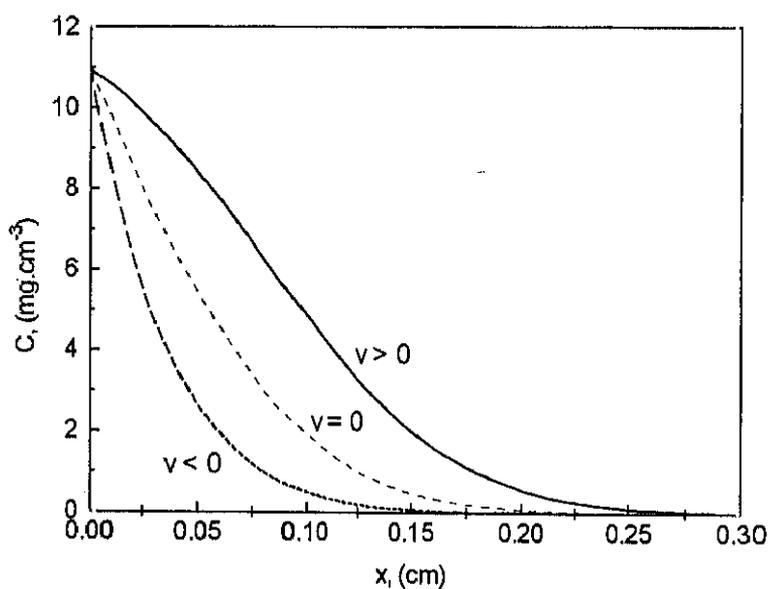


Figura V.14.- Simulación de la ecuación, los perfiles teóricos han sido calculados para $C_0 = 10.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D = 4.34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ y $v = 1.60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (—), $v = 0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (---) y $v = -1.60 \cdot 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (- - -).

Como hemos visto anteriormente, el sistema erucamida/i-PP es incompatible, no esperamos ninguna acción diluyente ni plastificante de la erucamida sobre el i-PP, por lo tanto tampoco podemos atribuir el comportamiento observado a un cambio morfológico del polipropileno en el transcurso de los experimentos. En la *Figura V.15* podemos observar los termogramas de fusión de dos muestras de i-PP, antes y después de la difusión. Como se observa no hay cambios importantes, la temperatura del máximo en ambos casos es similar ($T_m(\text{pre-difusión}) = 437.8 \text{ K}$ y $T_m(\text{post-difusión}) = 438.1 \text{ K}$), solamente cabe resaltar la aparición de un hombro de pequeña magnitud a unos 380 K que se debe al templado de la muestra, por lo que la entalpía de fusión aumenta ligeramente ($\Delta H_m(\text{pre-difusión}) = 95 \text{ J.g}^{-1}$ y $\Delta H_m(\text{post-difusión}) = 100 \text{ J.g}^{-1}$).

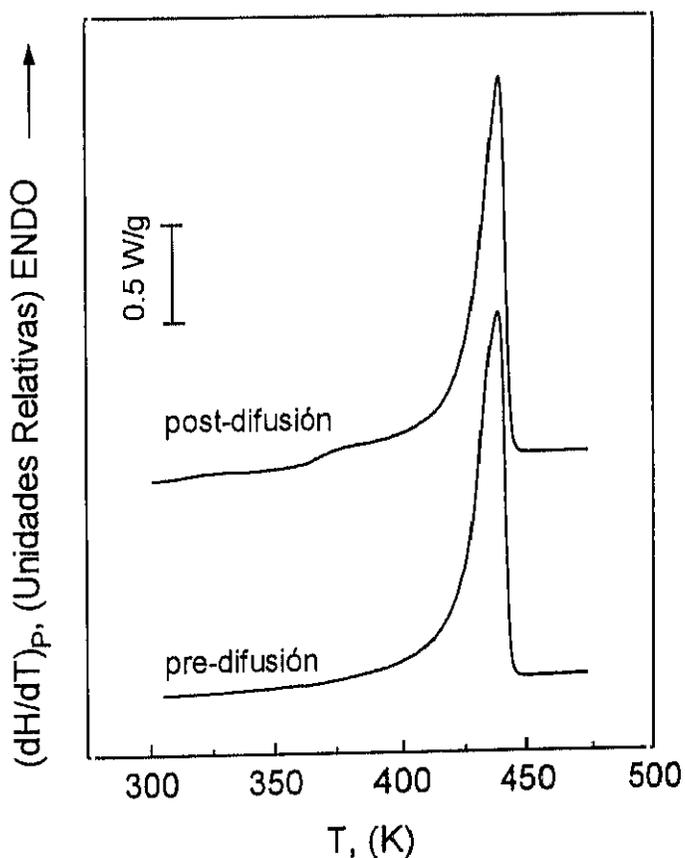


Figura V.15.- DSCgramas, registrados a una velocidad de calentamiento nominal de 20.0 K/min., para una muestra de i-PP antes de la difusión (pre-difusión) y para una muestra de i-PP después de 12 días a la temperatura de 323 K (post-difusión).

V.2.2.2. Modelo Semiempírico de Sorción.

En los modelos descritos en la literatura no hemos encontrado una teoría que explique el comportamiento de difusión de nuestro sistema, que claramente se desvía del modelo de Fick simple.

A bajas concentraciones, los valores experimentales quedan por encima de lo que predice la solución de la ecuación de Fick, mientras que a altas concentraciones, los valores experimentales son menores que los predichos. Esto nos hace suponer que aparentemente existen dos regímenes de difusión que hemos analizado mediante lo que hemos llamado un *modelo semiempírico de sorción*.

El proceso total de difusión en nuestro sistema lo hemos considerado como *la superposición lineal de dos contribuciones fenomenológicamente independientes*.

Estas contribuciones podrían ser consecuencia de que la difusión tenga lugar bajo dos formas moleculares diferentes o por dos caminos diferentes. Las formas moleculares se deberían a la asociación de moléculas de erucamida mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos amida. Por otra parte este doble mecanismo de difusión podría explicarse suponiendo que la erucamida que difunde en el i-PP podría estar presente en dos tipos diferentes de cavidades, huecos, etc., que llamaremos celdas en las que la molécula penetrante puede difundir, con diferentes geometrías (forma, tamaño y tortuosidad) accesibilidad y por consiguiente con dos estados termodinámicos distintos.

En definitiva, en el modelo semiempírico de sorción postulamos la existencia de dos tipos o "especies" de erucamida, por su propia estructura física, o bien, porque la erucamida difunda por dos rutas diferentes. Si aceptamos que nuestro aditivo de cadena larga tiene una distribución relativa de "especies" tales que su concentración inicial en la matriz es:

$$c_0 = \sum_i c_{i,0} \quad (V.6)$$

donde $c_{i,0}$ es la concentración de especies del tipo i de la molécula que difunde en la matriz polimérica. De este modo si suponemos que tenemos dos tipos diferentes de especies que difunden, podemos decir que:

$$c(x,t) = \sum_i c_i(x,t) = c_1(x,t) + c_2(x,t) \quad (V.7)$$

donde $c(x,t)$ es la concentración total de penetrante en el polímero en el plano x y al tiempo t , $c_1(x,t)$ es la concentración de moléculas de penetrante como especies del tipo 1, y $c_2(x,t)$ es la concentración como especies del tipo 2. Si suponemos también, que cada una de ellas difunde por un mecanismo de difusión de Fick simple como el propuesto por la *Ecuación V.3*,

$c(x,t) = C_0(\operatorname{erfc}(x/2(Dt)^{1/2}))$, podemos describir la distribución de la concentración en el medio como:

$$c(x,t) = C_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_1 t)^{1/2}} \right) + C_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_2 t)^{1/2}} \right) \quad (\text{V.8})$$

donde C_1 y C_2 representan las solubilidades en el equilibrio del aditivo en las celdas del tipo 1 y 2, respectivamente, y D_1 y D_2 los coeficientes de difusión del aditivo de las "especies" del tipo 1 y 2, respectivamente. Cuando $x = 0$, de la ecuación anterior se deduce que $c(0,t) = C_{01} + C_{02}$. Nosotros hemos considerado esta concentración como la solubilidad en el equilibrio $C_0 = C_{01} + C_{02}$ para el *modelo semiempírico de sorción*.

En definitiva planteamos dos hipótesis y ambas nos conducen al modelo descrito por la *Ecuación V.8*.

Para justificar la existencia de los dos posibles "camino" de difusión, necesitamos recurrir a un modelo morfológico.

V.2.2.3. Morfología de Polímeros Semicristalinos

V.2.2.3.1. Modelo de Dos Fases.

El coeficiente de difusión en las zonas cristalinas es algunos órdenes de magnitud más pequeño que el coeficiente de difusión de las zonas amorfas.¹⁶ De manera que en un polímero semicristalino que es una mezcla de zonas amorfas y cristalinas, se puede considerar que el transporte va a tener lugar exclusivamente a través de las regiones amorfas, mientras que los cristales se van a considerar como obstáculos impermeables a las moléculas de soluto.¹⁹⁰⁻¹⁹⁴

Si la molécula que difunde lo hiciese a través de los cristales, sería a costa de la destrucción de los mismos, lo que produciría un aumento de las zonas amorfas, este hecho no ha sido observado. Mientras que el tamaño de los huecos pre-existentes hace posible la difusión de moléculas gaseosas, la difusión de moléculas más grande sólo es posible por movimientos de segmentos de la macromolécula, en las regiones cristalinas sólo están permitidas las oscilaciones C-C, mientras que en las regiones amorfas pueden darse movimientos de rotación de segmentos, en estas regiones tienen lugar los movimientos de translación.¹⁹⁰

En la *Figura V.16* podemos ver una representación esquemática de una esferulita y una ampliación de sus haces donde se ven los cristales y las zonas amorfas entre ellos.

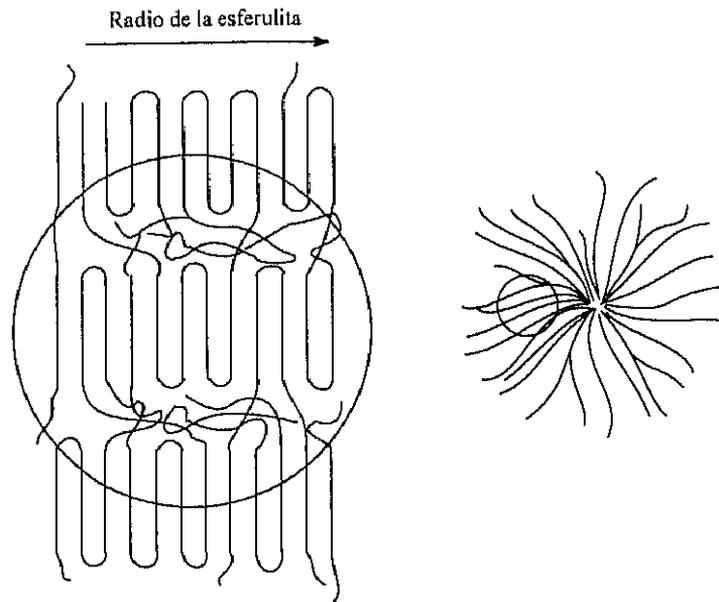


Figura V.16.- Representación esquemática de una esferulita. Ampliación de unos haces de laminillas donde pueden verse los cristales y las zonas amorfas entre ellos.³⁹

Si se supone que la fase amorfa está completamente relajada y es uniforme, la cantidad w de soluto por unidad de volumen será proporcional a la fracción en volumen del componente amorfo $(1-\alpha)$.

$$w = (1-\alpha) w_a$$

La fase amorfa es una compleja red de finos y extensos canales por los que puede difundir el soluto, las cadenas amorfas tienen restringida su movilidad, por sus finales de cadena fijos a los cristales vecinos, el coeficiente efectivo de difusión D , de la muestra será más pequeño que el coeficiente de difusión si el polímero fuese amorfo.¹⁹² De manera que se puede decir que:

$$D = \psi D_a / B$$

donde D es el coeficiente de difusión, D_a es el coeficiente de difusión del polímero completamente amorfo, ψ es un factor de impedimento geométrico, representa la reducción en del coeficiente de difusión por la dificultad de las moléculas al tener que rodear los cristalitos y moverse a través de las regiones amorfas que no son uniformes en el sentido de avance de la molécula. B es el factor de inmovilización de cadena que tiene en cuenta la reducción en la movilidad de las cadenas amorfas debido a la proximidad de los cristales. B

es función del diámetro molecular y aumenta proporcionalmente a la masa molecular.

El factor de impedimento geométrico es proporcional a la cristalinidad según la siguiente relación:

$$\psi = \alpha^{-n}$$

donde n es una característica que depende de las propiedades del polímero.

Este modelo supone que al aumentar la proporción de zonas amorfas, el coeficiente de difusión también aumenta, lo que no ocurre siempre.¹³⁹⁻¹⁴²

El modelo de dos fases es una simplificación de lo que es en realidad un polímero semicristalino. Es por esto que se han intentado desarrollar modificaciones que puedan explicar algunos de los hechos experimentales.

Klein,¹³⁹ propuso un modelo para la difusión de moléculas de cadena larga en polímeros. Según el modelo de dos fases para polímeros semicristalinos, la difusión tiene lugar en la parte menos densa, más desordenada y móvil, en las zonas amorfas, la fase cristalina se considera como impermeable, el proceso de transporte será función de la fracción amorfa del polímero y de la geometría de los cristales embebidos en las zonas amorfas.

Según el modelo de Klein,¹³⁹ algunas de las moléculas están embebidas en más de un cristal (moléculas puente), estas son también componentes de la fase desordenada. Otros componentes de la fase desordenada son macromoléculas que están enredadas entre las más ordenadas de las laminillas cristalinas, como por ejemplo finales de cadena, macromoléculas libres e irregularidades en el plegamiento de los cristales. Estas moléculas puente y enmarañadas no están en la conformación más estable (relajada). Klein¹³⁹ llamó a estos componentes de la fase amorfa obstáculos fijos. La movilidad de moléculas suficientemente grandes a través de polietileno sólido, se reducía significativamente por estas moléculas puente y enmarañadas que actuarían como obstáculos impidiendo el avance de la molécula. En el caso de la difusión de moléculas gaseosas, su tamaño molecular es muy pequeño en comparación con la distancia entre los obstáculos, por lo que su movimiento no se ve limitado por ellos. En la *Figura V.17* se muestra una representación esquemática de esta región desordenada que separa dos pilas de láminas de cadena plegadas.

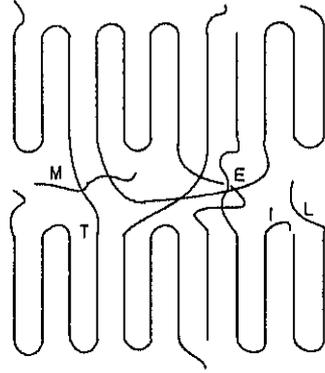


Figura V.17.- Sección esquemática de la región desordenada interlamina, perpendicular a las superficies de las láminas plegadas, con moléculas puente T, moléculas enmarañadas E, finales de cadena L, imperfecciones de la cadena I, moléculas libres M.¹³⁹

En las muestras cristalizadas lentamente el número de moléculas enmarañadas y puente era menor, por lo que aumentaba el coeficiente de difusión. Según Klein¹³⁹ el modelo de dos fases ignora la influencia que tiene la estructura detallada de la fase cristalina en el transporte de la molécula.

V.2.2.3.2. Modelo de Tres Fases.

Según Fuhrmann,¹⁹⁵ el modelo de dos fases es básicamente una primera aproximación porque no tiene en cuenta que la conformación y la flexibilidad de las cadenas cambia al aumentar la distancia a la interfase cristalina. Es por esto que se postula la existencia de una tercera fase que está compuesta por segmentos de polímero y moléculas de soluto de menor movilidad que el resto de la fase amorfa. De este modo, la difusión tiene lugar en dos fases no-cristalinas de diferente velocidad local y diferente conformación, modificadas por la influencia de la geometría de las regiones cristalinas vecinas que se consideran como impermeables a la molécula que difunde.

Para explicar esto, la *Figura V.18* muestra el caso de un polímero semicristalino de alto grado de cristalinidad que tiene tendencia al plegamiento de cadena.

La *Figura V.18.a* representa una zona de la matriz no-cristalina que está entre dos cristalitas. Las interfases de los cristales se supone que se orientan de forma paralela. El flujo de difusión de la molécula de soluto (componente 1) es perpendicular a la interfase. La densidad de flujo de difusión del soluto, definida de este modo, es relativa a la velocidad media del centro de masas del polímero (componente 2). De manera que la densidad de flujo

es equivalente al producto de la concentración de solvente ρ_1 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la velocidad media de las moléculas de soluto v_1 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), relativas a la velocidad de las moléculas de polímero v_2 .

Las Figuras V.18.b y V.18.c muestran el perfil de concentración y el perfil de velocidad, que cambian continuamente a lo largo de la superficie normal a los cristalitas debido al continuo cambio de la conformación y flexibilidad de los segmentos de polímero a lo largo de la normal a la interfase cristalina. Como vemos en la Figura, la concentración, velocidad y flujo de difusión, no es igual en la zona más próxima al cristal que en la zona intermedia.

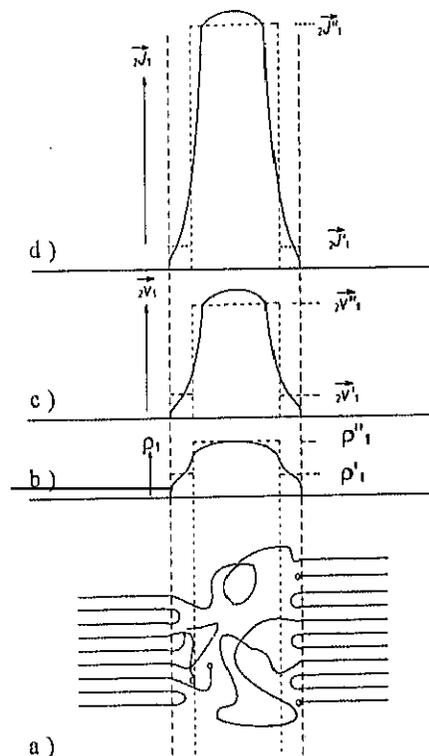


Figura V.18.- Representación esquemática de:

- a) área no cristalina entre los cristales.
- b) distribución continua de soluto ρ_1 a lo largo de la normal de la superficie cristalina y los dos valores medios integrales de ρ'_1 y ρ''_1 en el área cerca de los cristales y en el resto de la matriz no cristalina.
- c) velocidad v_1 de soluto relativa al polímero v_2 y los dos valores medios integrales de v'_1 y v''_1 en el área cerca de los cristales y en el resto de la matriz no cristalina.
- d) densidad de flujo de Hittorf de moléculas de soluto, J_1 , y los dos valores medios integrales de J'_1 y J''_1 , en el área cerca de los cristales y en el resto de la matriz no cristalina.¹⁹⁵

Recientemente Furlan,¹³⁰ ha realizado un estudio sobre la influencia de la morfología

del polímero sobre la difusión del decanol en polibutadienos hidrogenados. En este trabajo se pone de manifiesto el impacto de la cristalinidad en las propiedades de transporte del polímero, de manera que la sorción es mucho menor que la predicha por el modelo de dos fases. Este autor¹³⁰ resalta el hecho de que existe una gran cantidad de interfase de material que se comporta de una modo intermedio entre el componente amorfo y el cristalino.

V.2.2.3.3. Modelo del Mosaico

El polipropileno isotáctico comercial, tiene una pequeña proporción de polipropileno atáctico que no es cristizable y va a formar parte de las zonas amorfas. Wada et al.⁹⁶ observaron dos cambios en la dependencia del volumen específico y del logaritmo del tiempo de retardo en el i-PP, indicando la existencia de dos transiciones vítreas. Estas dos transiciones tienen dos máximos de pérdida en medidas mecánicas isocrónicas a 3 MHz. La transición de más baja temperatura T_{g1} la asignaron a la fase amorfa más rica en cadenas atácticas (fase A_1); la transición que aparecía a más alta temperatura T_{g2} , a la fase amorfa rica en cadenas isotácticas (fase A_2). Estos autores⁹⁶ consideraron las dos situaciones siguientes de la fase amorfa, en la esferulitas del i-PP: (a) el espacio entre las laminas alineado en la dirección del radio de la esferulita, rico en la fase A_2 ; (b) el espacio entre las superficie plegada de la laminillas, rico en la fase A_1 . La fase A_2 rica en cadenas isotácticas conectará laminillas, la fase A_1 , rica en cadenas atácticas es segregada en el curso de la cristalización. En la *Figura V.19* se muestra un esquema de la disposición de las distintas zonas amorfas propuestas por Wada et al.⁹⁶ Todos estos hechos y peculiaridades deberían tenerse en cuenta a la hora de interpretar nuestros resultados experimentales.⁹⁶

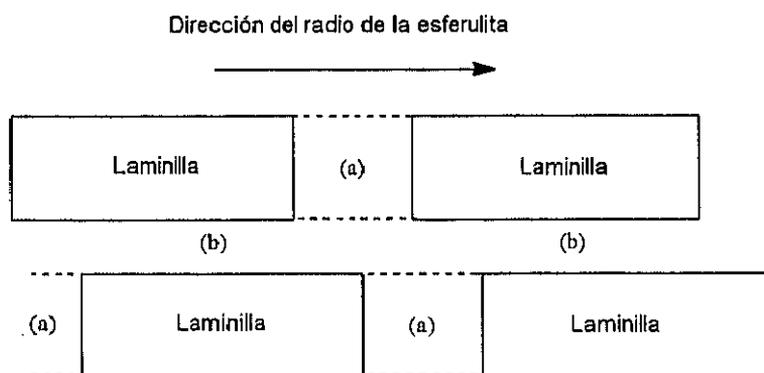


Figura V.19.- Representación esquemática de la fase amorfa en una esferulita de i-PP. Zonas amorfas: (a) espacio entre las laminillas alineado en la dirección del radio de la esferulita. (b) espacio entre las superficies plegadas de las laminillas.⁹⁶

Yonetake et al.¹⁹⁶ estudiaron el equilibrio de sorción de diversos colorantes en polipropileno isotáctico, estos autores observaron que había un aumento de la cantidad de colorante absorbida, al aumentar la orientación de los filmes de i-PP estirados. Este aumento puede parecer contradictorio si se tiene en cuenta que al estirar aumenta la cristalinidad de la muestra, por lo que lo atribuyeron a alguna modificación a nivel molecular de la fase amorfa, en el estirado de los filmes.

Dividieron la región amorfa en dos zonas: una la región amorfa "final", compuesta por pliegues, cilios, cadenas puente, y una región amorfa "lateral", formada por las regiones amorfas que tienen una conformación más extendida, que está originada por defectos de los cristales. Si el polímero es sometido a tratamientos térmicos, estiramiento, etc, la fracción en volumen de cada una de estas regiones variará, con lo que también se verá modificado el equilibrio de sorción en cada una de ellas.

Estos autores,¹⁹⁶ aplicaron el modelo del mosaico¹⁹⁷ al proceso de sorción de colorantes. Así consideraron que un filme compuesto de esferulitas de i-PP, está compuesto de forma primaria por un gran número de bloques cristalinos formando un mosaico. Llegaron a la conclusión de que este modelo era válido y comprobaron que los colorantes tenían preferencia por las regiones amorfas laterales.¹⁹⁶

V.2.2.3.4. Modelo de los "Bolsillos Amorfos"

Recientemente, Van Alsten et al.,^{127,128,159} estudiaron el proceso de difusión de poliestireno atáctico en poliestireno atáctico e isotáctico, encontraron dos regímenes de difusión no Fickianos. El primer régimen de sorción, ocurre en las primeras etapas, puede describirse como una cinética de difusión de Fick. Posteriormente hay una disminución de la velocidad de sorción y este proceso se separa del comportamiento Fickiano. Van Alsten et al.^{127,128,159} interpretaron sus resultados adoptando la función de correlación descrita por Santa Cruz et al.¹⁹⁸ que requiere un modelo morfológico para polímeros semicristalinos. Este modelo de dos fases está compuesto por haces de laminillas de longitud de período L y espaciado l_a separados por una gran cantidad de regiones amorfas de anchura d_a . El espesor de la lámina es l_c . Los haces están separados por regiones amorfas intermedias que denominaron "bolsillos amorfos". Van Alsten et al.^{127,128,159} sugirieron que estos bolsillos son arterias primarias para el transporte del material. Las esferulitas pueden tener una gran cantidad de volumen inaccesible en el centro y una gran cantidad de volumen accesible en la periferia. El transporte estará limitado a las regiones en las que la estructura laminar tenga canales definidos de dimensiones adecuadas para acomodar a las moléculas que difunden. Desde el

punto de vista de las barreras entrópicas, Muthukumar y Baumgartner¹⁹⁹⁻²⁰² han realizado la simulación del movimiento *Browniano* mientras la molécula se encuentra entre obstáculos regularmente espaciados y distribuidos al azar. En medios aleatorios existen tres regímenes de tiempo para el desplazamiento del cuadrado medio del centro de masas. A tiempos cortos hay una cinética Fickiana debido a la libertad de desplazamiento entre distancias más cortas que el promedio de separación entre dos obstáculos. A tiempos intermedios la cadena explora bolsillos y canales cercanos a los obstáculos en una escala de tiempo comparable al tiempo de correlación del radio de giro de la cadena.

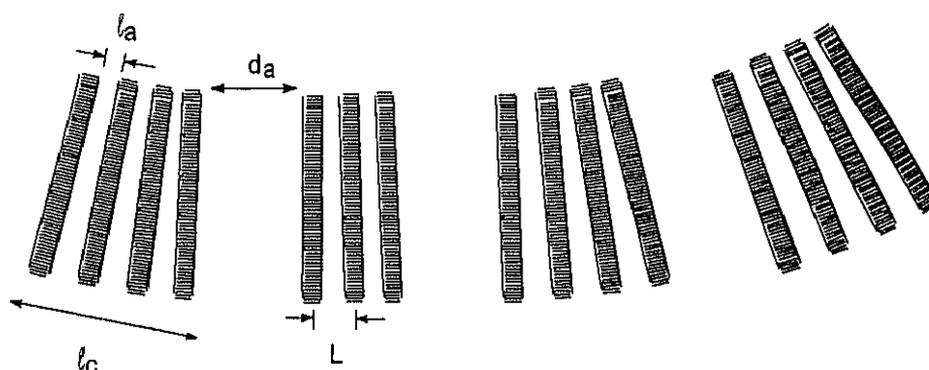


Figura V.20.- Representación esquemática de cuatro haces de laminillas. La longitud del período es L y el espaciado l_a , los haces están separados por una gran cantidad de regiones amorfas de anchura d_a . El espesor de los haces de láminas es l_c .¹⁹⁸

V.2.2.3.5. Esferulita.

El i-PP cristaliza desde el fundido formando esferulitas.⁷⁰ Una esferulita es un agregado cristalino que tiene simetría esférica. Este agregado se origina por el crecimiento radial de los cristales desde un centro común. Keith y Padden⁷⁶ clasificaron las esferulitas en las que cristalizaba el i-PP, en cuatro especies según sus morfologías, las de tipo I y II corresponden a la forma α y las de tipo III y IV a la forma β .

La morfología de las esferulitas cristalizadas en un intervalo de temperatura de 100 a 150°C, fue estudiada por Norton y Keller,⁶⁹ mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión. La forma α del i-PP cristaliza desde solución y desde el fundido como un entramado tridimensional de laminillas con ramificaciones ("laminillas hijas") dispuestas casi ortogonalmente. Esta estructura es la que se obtiene en la cristalización de filmes finos. Las ramificaciones se producen por un crecimiento epitaxial. Khoury²⁰³ propuso un ángulo para la ramificación de $80^\circ 40'$, que corresponde a un paralelismo de los ejes a y c de un cristal, con los ejes c y a del otro. La ausencia o presencia de estas "laminillas hijas" proporciona una explicación del cambio de birrefringencia de las esferulitas.

Encontraron que cada esferulita se caracterizaba por la disposición de sus laminillas, así por ejemplo la de tipo I contiene predominantemente laminillas ramificadas y la de tipo II se compone principalmente de laminillas dispuestas radialmente.

La estructura de la esferulita es tan heterogénea y compleja en su naturaleza que cualquier modelo morfológico tiene necesariamente que recurrir a numerosas simplificaciones.

Peterlin explicó como tendría lugar la difusión en un sólido con estructura de esferulita.²⁰⁴ Este caso se puede describir como un sistema de dos componentes con regiones cristalinas y amorfas separadas.

Peterlin²⁰⁴ sugirió, que el transporte en polímeros semicristalinos tenía lugar a través de las finas capas amorfas entre las laminillas cristalinas y en las fronteras amorfas entre los haces de laminillas orientados al azar y entre las esferulitas.

Por otro lado, Peterlin²⁰⁴ también sugirió que la mayoría de las anomalías en el transporte encontradas en el polipropileno^{205,206} son artefactos consecuencia de defectos estructurales (cavidades), que no están contempladas en el modelo de dos fases.

El crecimiento de esferulitas de gran tamaño, como ocurre en el i-PP, puede dar lugar a un gran número de agujeros o cavidades en los contornos de dos esferulitas adyacentes, de modo que estos agujeros son atajos para la difusión.

Los espacios inter-esferulíticos son caminos menos impedidos y más accesibles, mientras que los espacios intra-esferulíticos forman una red de canales estrechos y tortuosos que van a ser auténticos laberintos para las moléculas que difunden, sobre todo en este caso, por la tendencia a la ramificación de las esferulitas del i-PP.

Billingham et al.¹⁵² realizaron estudios de difusión en i-PP mediante microscopía de ultravioleta. En microfotografías tomadas del frente de difusión observaron como el aditivo difundía más rápidamente en los contornos de las esferulitas y posteriormente rellenaban los espacios a lo largo del radio de las esferulitas.

En la *Figura V.21*, se ha representado esquemáticamente un grupo de esferulitas de polipropileno, con los posibles caminos para el transporte de las moléculas que difunden.

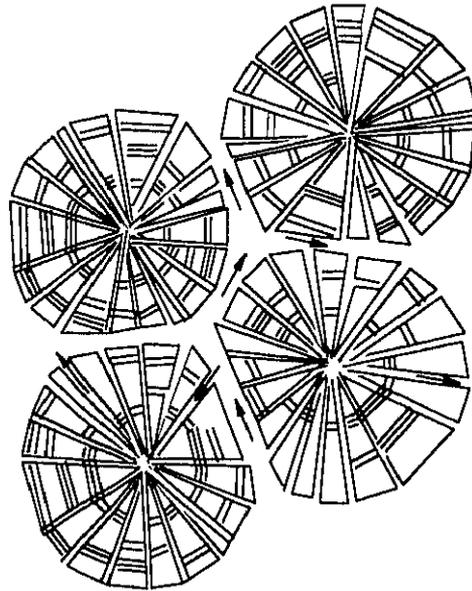


Figura V.21.- Representación esquemática de los posibles caminos para el transporte de las moléculas, donde pueden verse los amplios espacios entre las esferulitas y los tortuosos canales en su interior, formados por los espacios inter-laminares radiales y los espacios inter-laminares tangenciales (entre las "laminillas hijas").

En resumen, el modelo de dos fases es una simplificación de la compleja morfología de un polímero semicristalino. Mientras que el coeficiente de difusión de moléculas pequeñas puede considerarse proporcional a la fracción amorfa del polímero. La difusión de moléculas de cadena larga va a estar condicionada por la estructura de las zonas amorfas que a su vez están unidas a los cristales, por lo que la disposición y estructura de estos va a influir directamente en el coeficiente de difusión. Un aumento de la cristalinidad no siempre va unido a una disminución del coeficiente de difusión.

En todos los modelos expuestos anteriormente, se plantea que dentro de las regiones amorfas existen zonas de menor accesibilidad. Podemos resumir los modelos, de la siguiente forma:

- 1.- Se postula la existencia de una tercera fase que será la interfase entre el cristal y las zonas amorfas de mayor movilidad, la difusión tendrá lugar en las regiones amorfas de la interfase y en las regiones amorfas más alejadas de los cristales; la movilidad de la molécula en cada una de estas regiones será diferente.^{130,195}

2.- Yonetake et al.,¹⁹⁶ apoyándose también en las investigaciones de Wada et al.,⁹⁶ proponen la existencia de dos tipos de regiones amorfas, uno situado en el espacio entre las laminillas, alineado en la dirección del radio de la esferulita y el otro estaría entre las superficies plegadas de las laminillas. La sorción de las moléculas será diferente en cada una de estas regiones.

3.- Van Alsten et al.,^{127,128,159} adoptan el modelo morfológico propuesto por Santa Cruz et al.¹⁹⁸ en el que consideran por una parte el espacio entre las laminillas y por otra parte el espacio entre los haces de laminillas. A tiempos cortos se produce una cinética de difusión de Fick, mientras que a tiempos más largos la molécula explora los "bolsillos" (espacio entre las laminillas) y se produce una cinética de sorción más lenta.

4.- Por último en un nivel de organización superior, tendríamos las regiones amorfas del interior de la esferulita y las regiones amorfas entre las esferulitas adyacentes. La tortuosidad y accesibilidad de estas dos regiones serían también diferentes.

Todos los planteamientos anteriores justificarían la existencia de los dos caminos de difusión que propone nuestro modelo empírico. Nosotros en realidad no podemos decidimos por ninguno de ellos. Sería necesario realizar un análisis exhaustivo del comportamiento de difusión de otras moléculas de distinta naturaleza en este mismo polímero y por otra parte, el estudio de la difusión en otros polímeros semicristalinos. Sería un tema de estudio muy interesante para el futuro.

V.2.2.4. Ajuste de los Resultados Experimentales al Modelo Semiempírico de Sorción

Las Figuras V.22-V.31, muestran el ajuste de nuestros resultados experimentales a este modelo. La línea rayada representa la concentración de "especies" de tipo 1 que difunden con un coeficiente de difusión D_1 y la línea punteada a la concentración de "especies" de tipo 2 que difunde con un coeficiente de difusión D_2 . La línea continua es la concentración global de erucamida que difunde mediante ambos mecanismos. La Figura V.26 muestra el ajuste de los resultados experimentales a la temperatura de 343 K, para los cuatro tiempos de difusión conjuntamente.

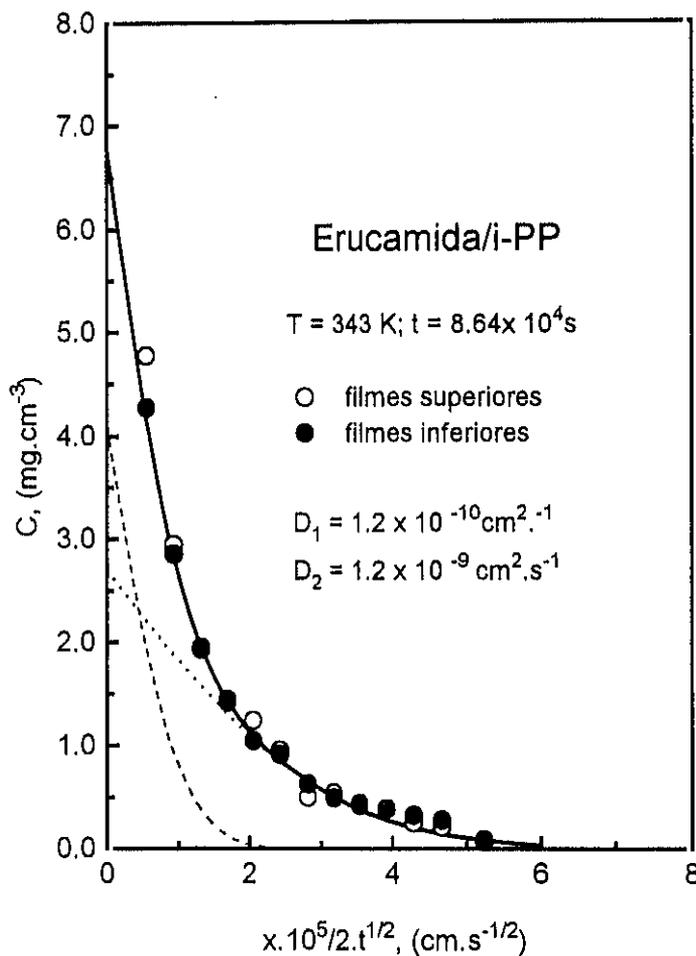


Figura V.22.- Perfil concentración-distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (· · ·) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 343 K.

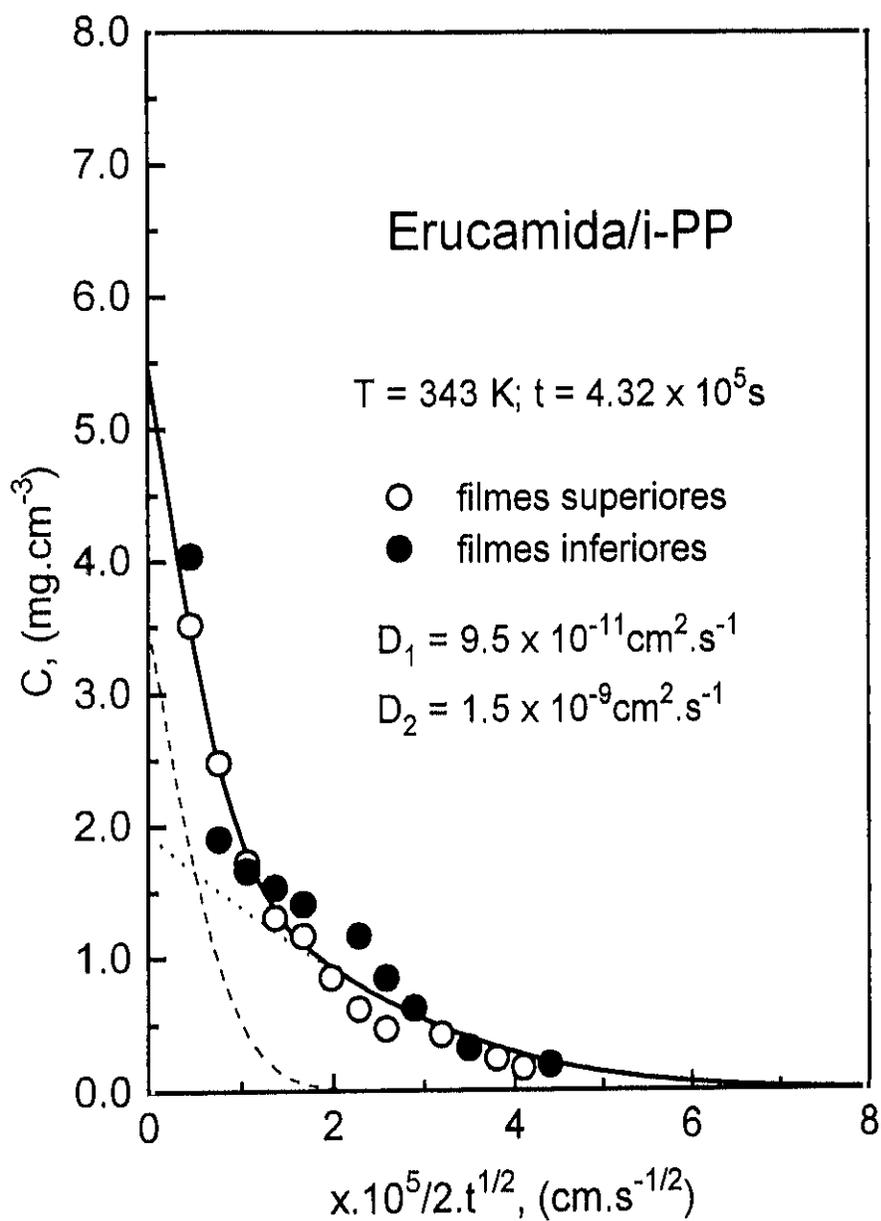


Figura V.23.- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 5 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

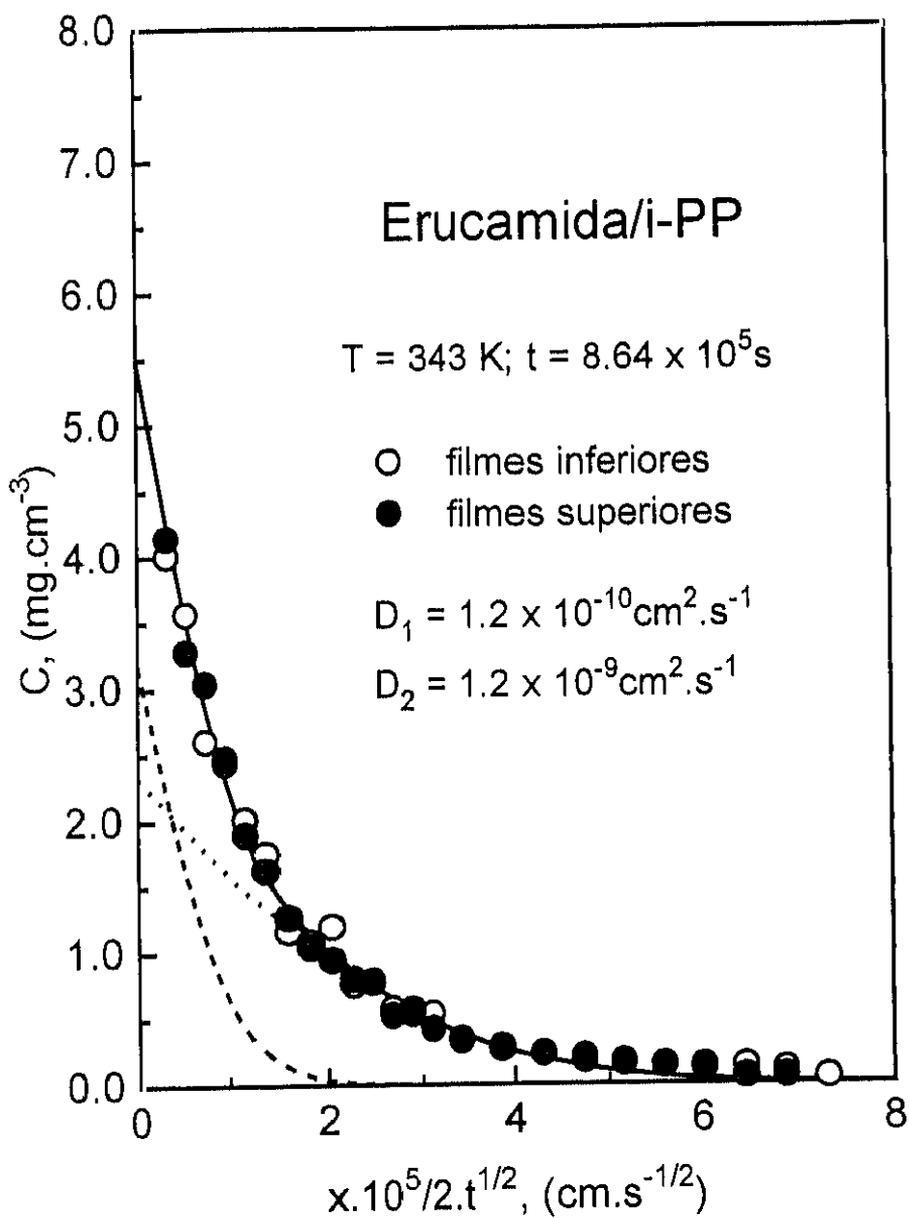


Figura V.24.- Perfil concentración-distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 10 días de difusión, a una temperatura de 343 K.

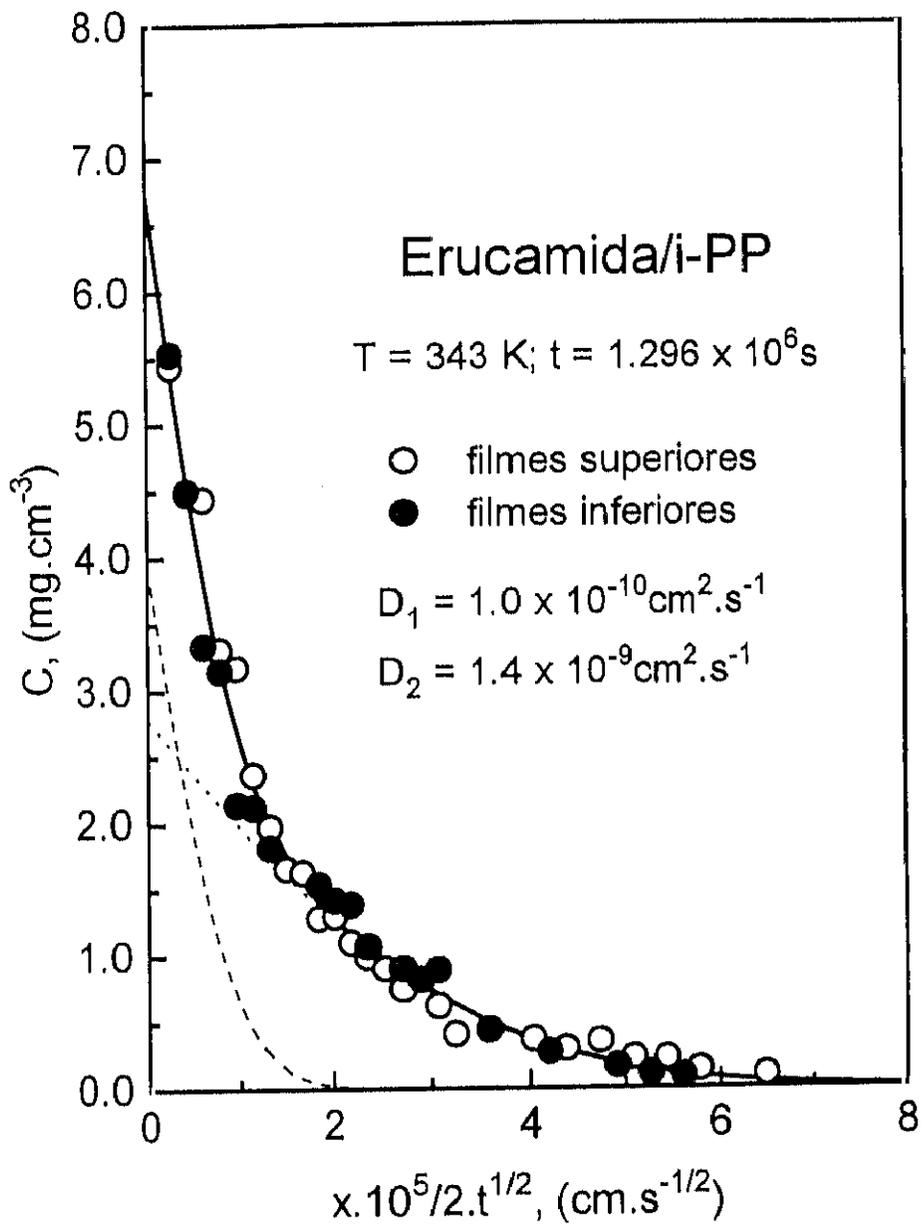


Figura V.25.- Perfil concentración-distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (---), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

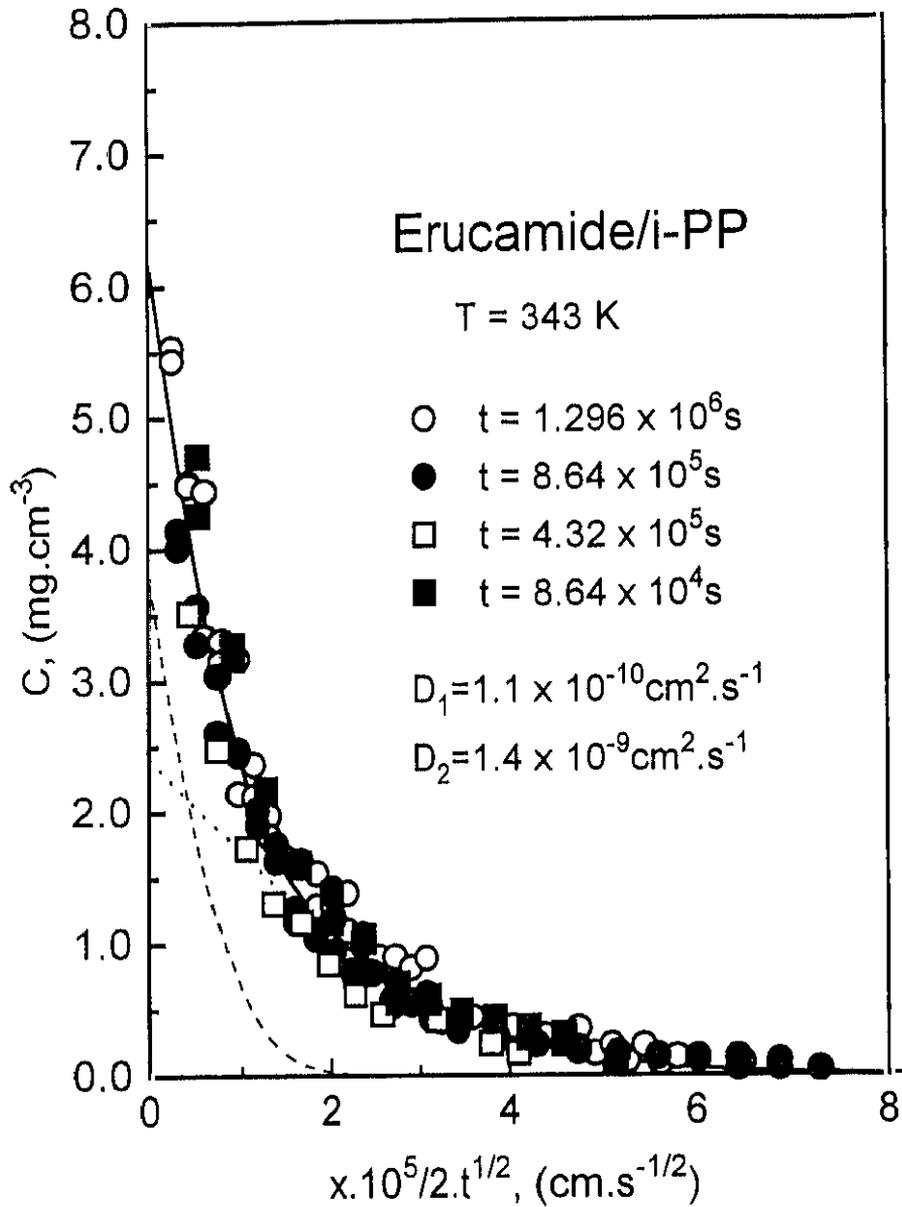


Figura V.26.- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (— —), contribución de especies del tipo 2 (- - -) y resultados experimentales (○, ●, □ y ■). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1, 5, 10 y 15 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

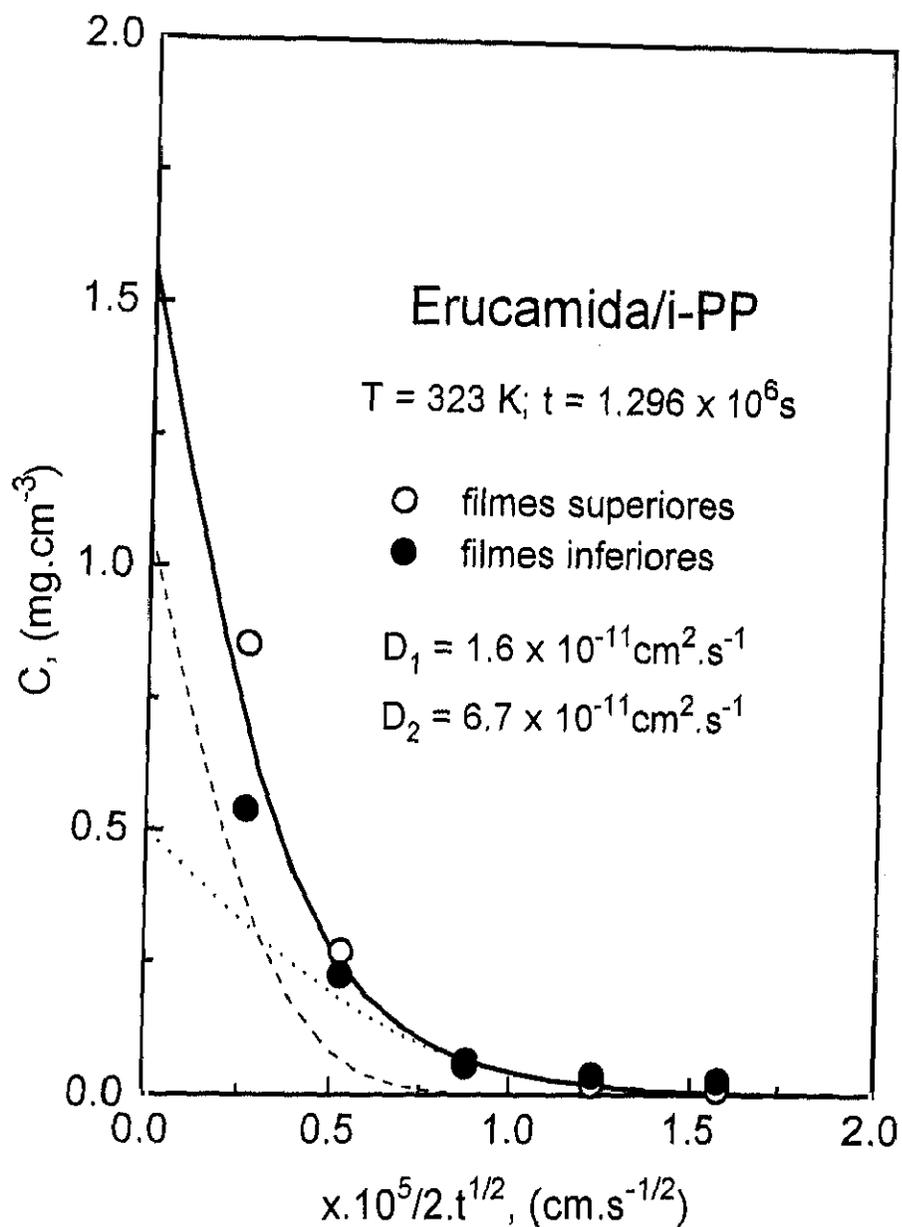


Figura V.27- Perfil concentración-distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 323 K.

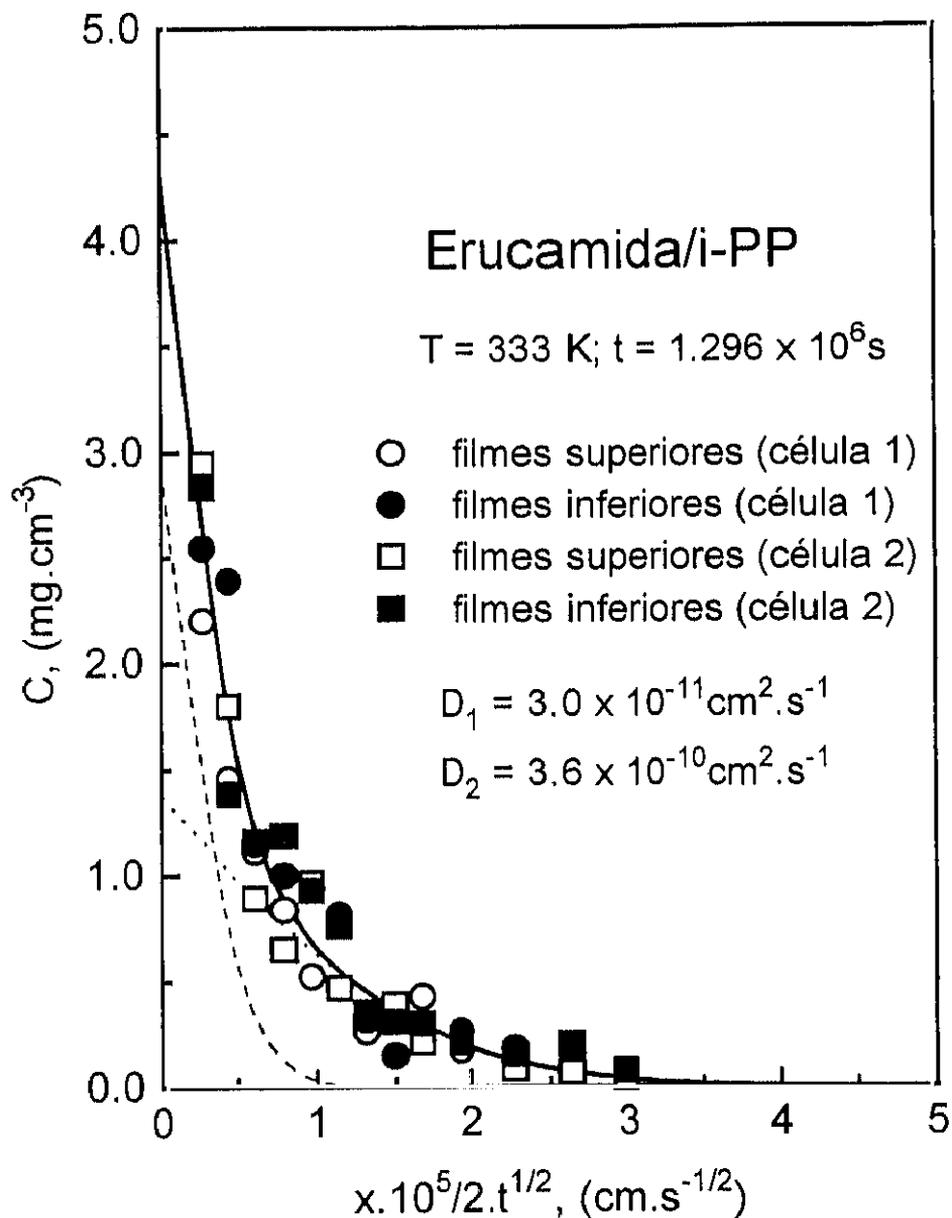


Figura V.28.- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○, ●, □ y ■). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1, 5, 10 y 15 días de difusión, a la temperatura de 343 K.

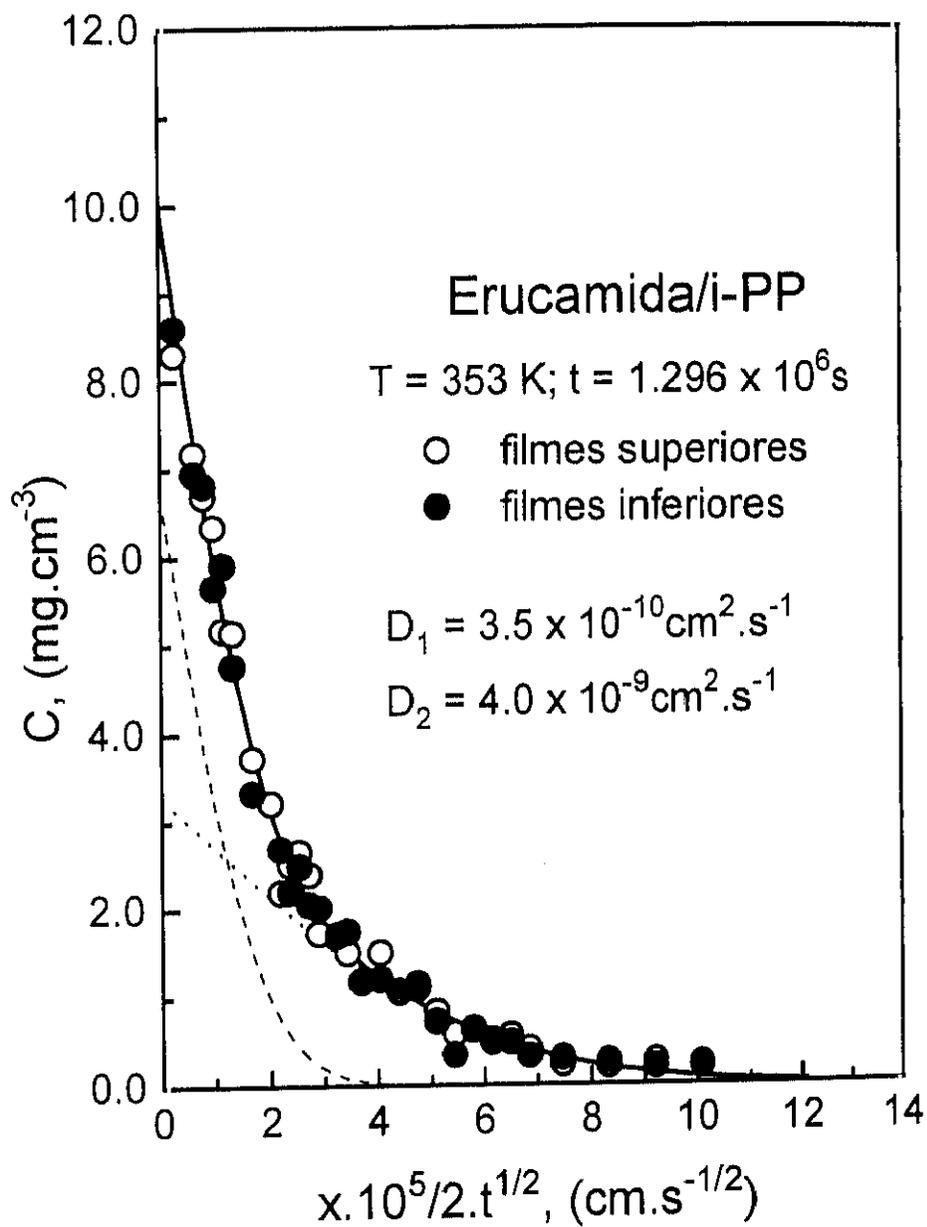


Figura V.29.- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—) contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 15 días de difusión, a la temperatura de 353 K.

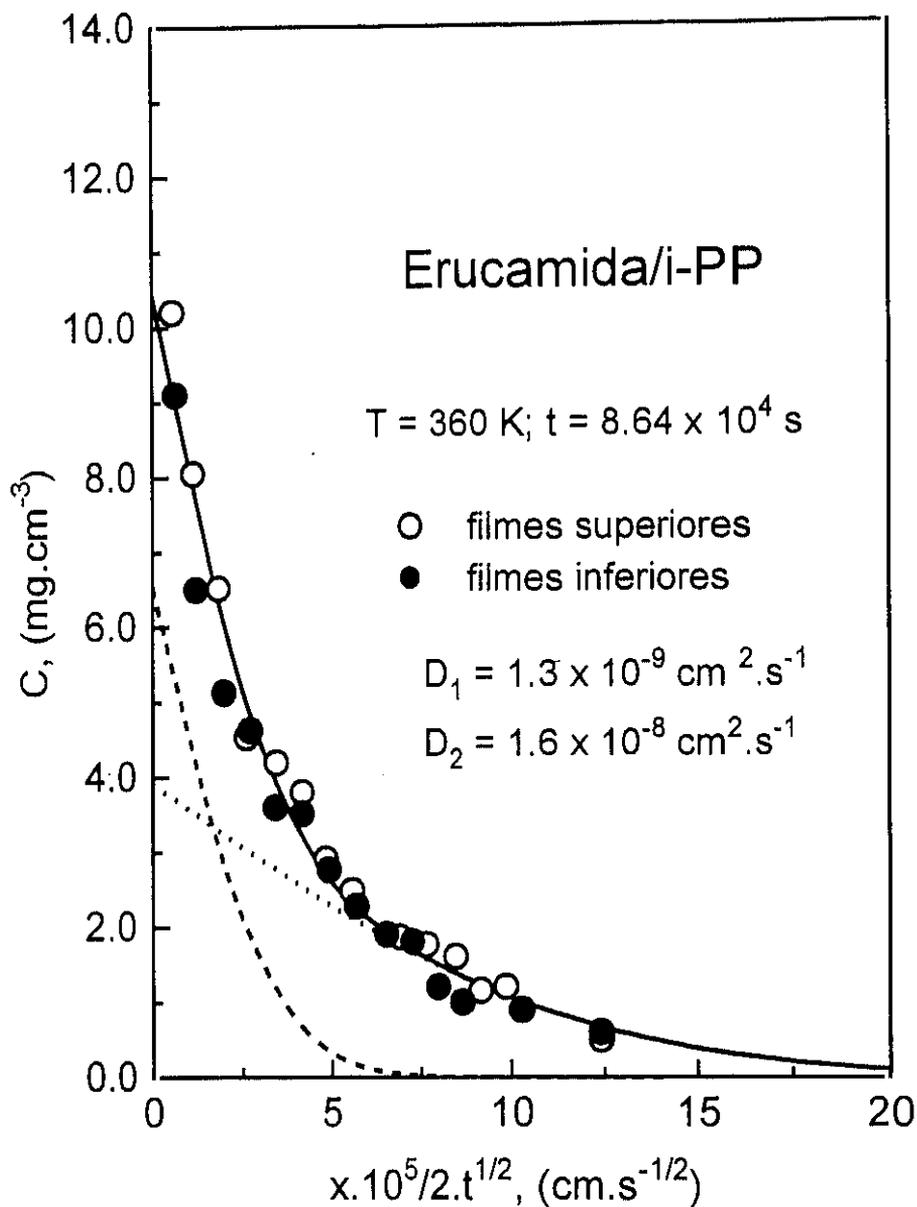


Figura V.30- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 días de difusión, a la temperatura de 360 K.

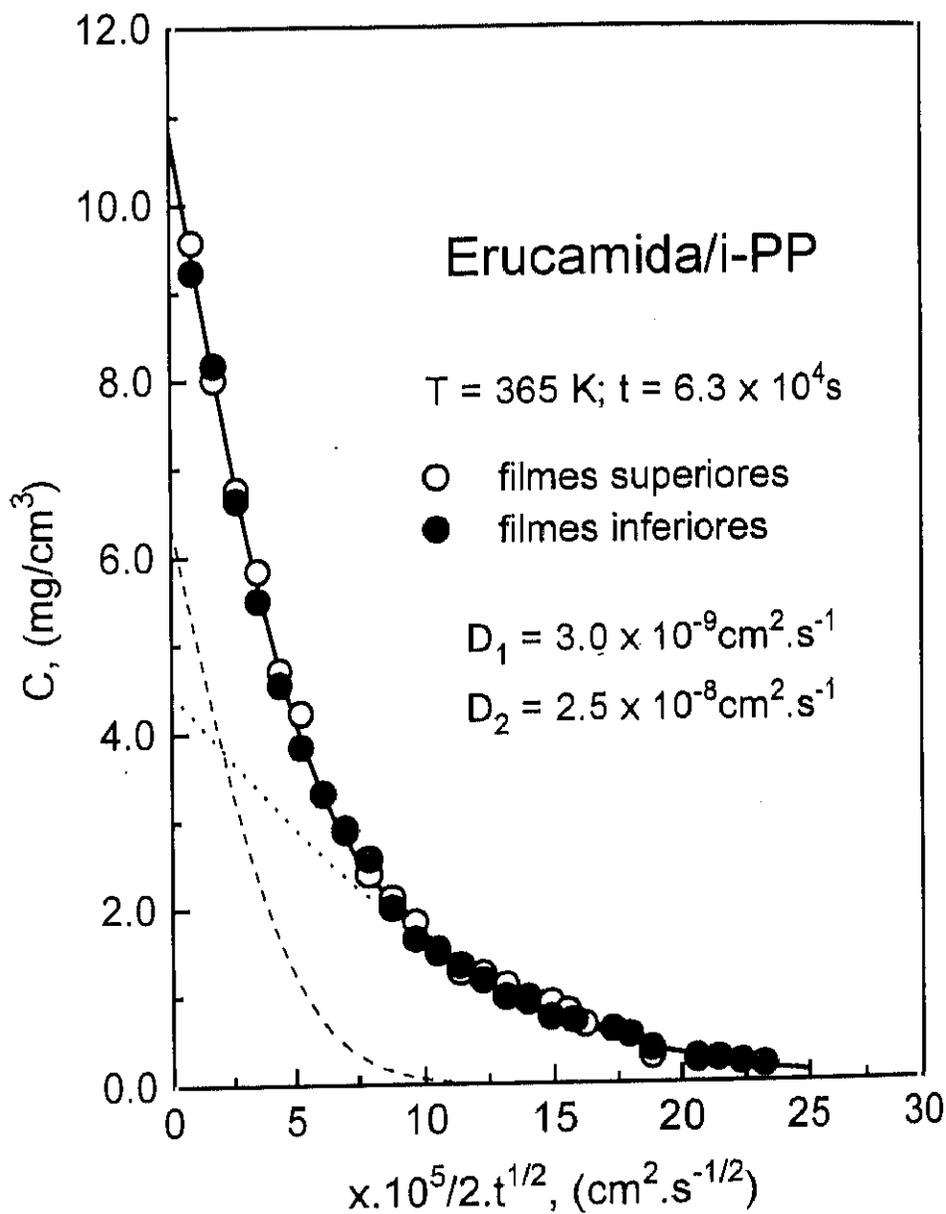


Figura V.31- Perfil concentración distancia. Modelo teórico calculado mediante el modelo semiempírico de sorción (—), contribución de especies del tipo 1 (- - -), contribución de especies del tipo 2 (···) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 1 día de difusión, a la temperatura de 365 K.

Como se observa en todas estas *Figuras*, hay una buena concordancia entre los valores experimentales y los valores teóricos calculados según el modelo semiempírico de sorción. Los valores de los coeficientes de difusión, concentraciones de solubilidad y el coeficiente de correlación para cada uno de los ajuste están recogidos en la *Tabla V.2*. Como se observa los valores de R^2 son más altos que los obtenido para el modelo de difusión de Fick simple. En la *Figura V.32* se ha representado el valor de los residuales en %, frente a la distancia reducida x/x_e , para tres experimentos de difusión. Como se observa en la *Figura*, los residuales no presentan la misma tendencia que los obtenidos en el ajuste al modelo de Fick simple. En este caso tienen una distribución aleatoria.

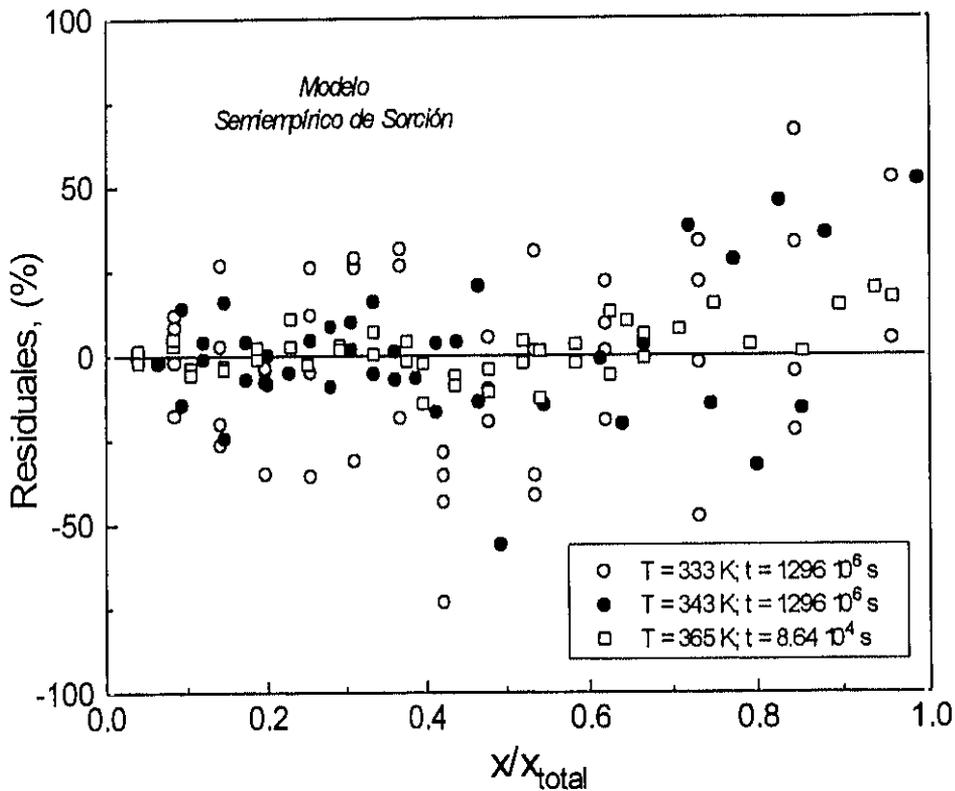


Figura V.32.- Representación de los residuales (%), frente a la distancia reducida, para tres experimentos de difusión.

Tabla V.2
 Concentraciones de Equilibrio en la Interfase, C_0 , C_{01} y C_{02} , Coeficientes de Difusión D_{01} y D_{02} ,
 Coeficiente de Correlación R^2 , para el Mecanismo de Difusión Dual de Erucamida en Polipropileno Isotáctico

T (K)	$t \cdot 10^6$ (s)	Cara de difusión	C_{01} (mg.cm ⁻³)	$D_1 \cdot 10^{10}$ (cm ² .s ⁻¹)	C_{02} (mg.cm ⁻³)	$D_2 \cdot 10^{10}$ (cm ² .s ⁻¹)	C_0 (mg.cm ⁻³)	R^2
323	1.296	[a+b]	1.2	0.16	0.5	0.67	1.6	0.928
333	1.296	[a+b](1)+[a+b](2)	2.9	0.30	1.4	3.56	3.3	0.936
	*)	[a+b]	3.8	1.08	2.4	13.6	6.2	0.962
343	0.0864	[a+b]	4.1	1.21	2.7	11.5	6.8	0.994
	0.432	[a+b]	3.5	0.95	1.9	15.2	5.4	0.951
	0.864	[a+b]	3.2	1.24	2.3	12.3	5.5	0.991
	1.296	[a+b]	3.9	1.02	2.8	14.4	6.7	0.984
353	1.296	[a+b]	6.7	3.78	3.3	39.6	10.0	0.989
360	0.0864	[a+b]	6.5	12.9	3.9	165	10.4	0.974
365	0.0864	[a+b]	6.3	29.9	4.4	247	10.7	0.998

*) Ajuste realizado para los cuatro tiempos de difusión de forma conjunta.

En la *Figura V.33* puede observarse la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, en una representación de Arrhenius. En la *Tabla V.3* se encuentran los valores del factor pre-exponencial D_0 y la energía de activación del proceso para el proceso de difusión según el modelo de Fick simple y para los dos procesos de difusión según el modelo semiempírico (especies de tipo 1 y tipo 2). Las energías de activación son similares a las encontradas en otros sistemas. No se observa un cambio de pendiente a la temperatura de fusión de la erucamida, como habían señalado algunos autores.¹⁶⁰

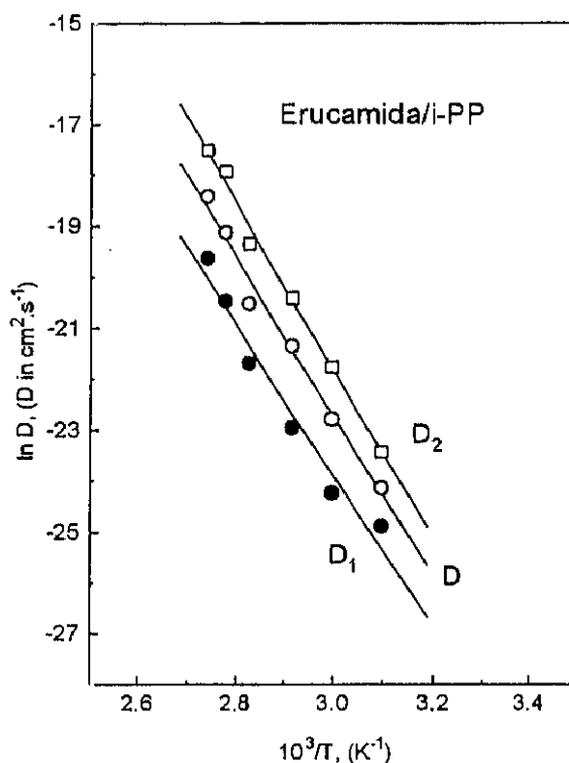


Figura V.33.- Representación de Arrhenius para el coeficiente de difusión calculado con el modelo de Fick simple D , y para los coeficientes de difusión calculados con el modelo semiempírico de sorción

Tabla V.3

Energía de Activación del Proceso Según el Modelo de Fick Simple y Modelo Semiempírico de Sorción ("Especies" de Tipo 1 y Tipo 2).

	Fick simple	Tipo 1	Tipo 2
D_0 , ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2.93 \cdot 10^{10}$	$8.8 \cdot 10^8$	$7.9 \cdot 10^{11}$
E_a , ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	130	123	136
R^2	0.986	0.969	0.994

Moisan¹⁶⁰ determinó el coeficiente de difusión de un gran número de estabilizantes en polietileno de baja densidad. Encontró que la representación de Arrhenius no era lineal, la pendiente disminuía al aumentar la temperatura. Moisan sugirió que a la temperatura de fusión del aditivo cambiaba la energía de activación del proceso. Billingham et al.¹⁵² estudiaron la difusión de diversos aditivos en el i-PP, también encontraron esta curvatura en la representación de Arrhenius, pero la atribuyeron a alguna propiedad intrínseca al polímero y no al aditivo.

La Figura V.34 representa la variación de las concentraciones de equilibrio, para las especies de tipo 1 (C_{01}), tipo 2 (C_{02}) y la concentración de equilibrio total (C_0), en una representación de Arrhenius. A la temperatura de fusión de la erucamida, se aprecia un cambio de pendiente, la concentración de equilibrio por encima de la fusión se estabiliza. Como se observa en la Figura, esta representación no es lineal. Moisan¹⁶⁰ también había encontrado un cambio de pendiente a la temperatura de fusión del aditivo.

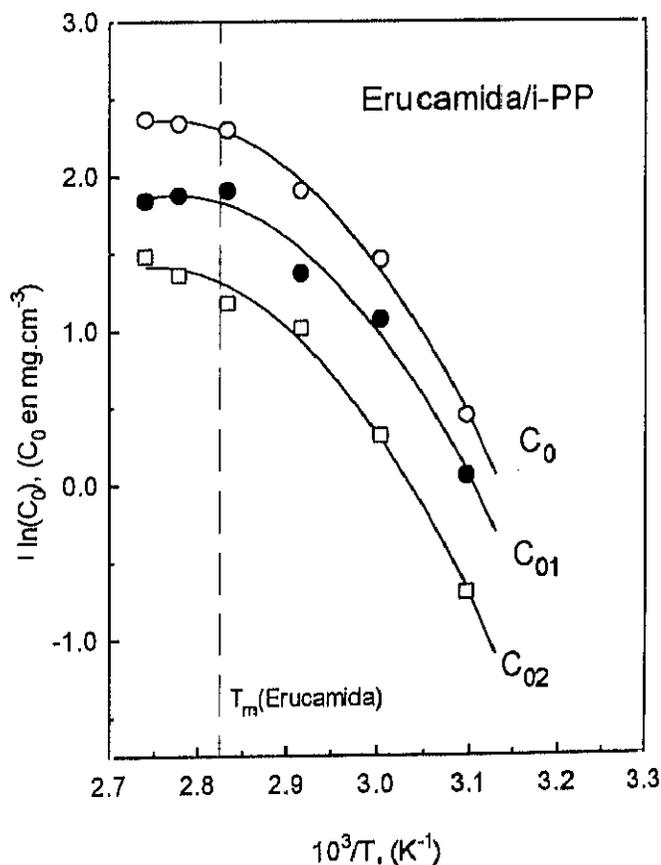


Figura V.34.- Representación de Arrhenius para la concentración de equilibrio de la erucamida en i-PP

En la *Figura V.35* se ha representado la concentración de solubilidad frente a la temperatura de difusión, para los experimentos realizados por debajo de la temperatura de fusión de la erucamida. En este intervalo, la concentración varía linealmente con la temperatura. Como se observa en esta *Figura* a la temperatura de 318 K, la solubilidad de la erucamida en el i-PP es cero. Este es un dato muy interesante que confirma la incompatibilidad entre la erucamida y el polipropileno.

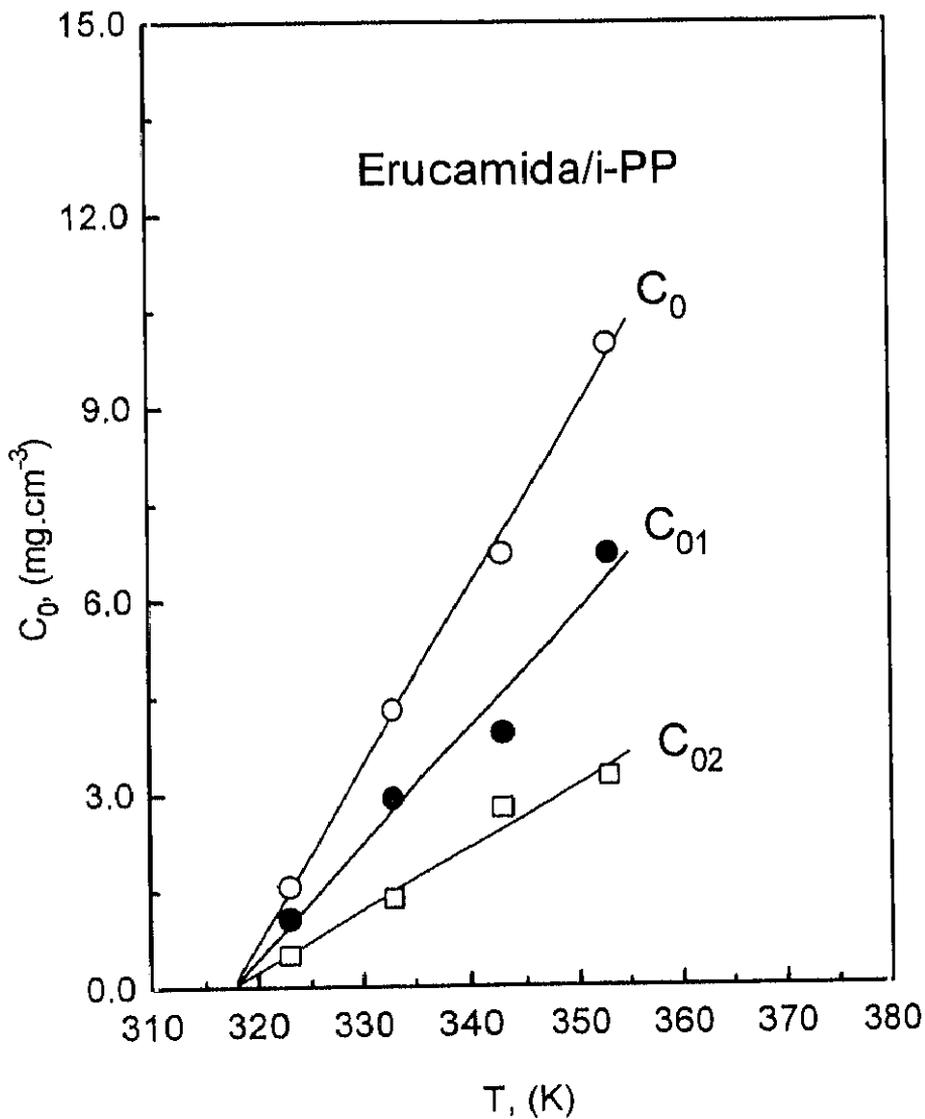


Figura V.35.- Solubilidad del sistema erucamida/i-PP expresada como la dependencia de los parámetros de solubilidad C_0 (○), C_{01} (●) y C_{02} (□)

V.2.3. Difusión de Erucamida en Poliamida-12

Se realizó de forma paralela el estudio de la difusión de erucamida en poliamida-12 (PA-12).²⁰⁷

La PA-12 es un polímero semicristalino, de cadena lineal que difieren de su estructura molecular con el polietileno, en que tienen grupos amida que pueden formar enlaces de H intra e intercadena. Por ésto el orden y el grado de empaquetamiento encontrado en el estado amorfo es una reminiscencia del estado cristalino, lo que por otra parte dificultará el avance de una molécula que difunda en su interior.

Presenta un punto de fusión, $T_m = 445 \text{ K}$ y un valor de $T_g = 320 \text{ K}$.²⁰⁸ Por estructura química, va a ser más afín a la erucamida que el polipropileno. El grado de compatibilidad de las mezclas, se estudió mediante calorimetría, difracción de rayos X y análisis mecanodinámico, se comprobó que la erucamida se encontraba hasta un 8 % en peso disuelta en la PA-12.²⁰⁸

No se observó la formación de esferulitas al cristalizar la PA-12 en condiciones normales. A pesar de que el i-PP y la PA-12 son polímeros semicristalinos, la morfología y la distribución de las zonas amorfas y cristalinas en ambos polímeros, va a ser radicalmente diferente.

Se utilizó la misma técnica experimental, célula de medida, análisis cromatográfico y el mismo tratamiento de datos.

En la *Figura V.36* se muestra el perfil concentración-distancia para la difusión de erucamida en poliamida-12, a la temperatura de 353 K, después de un tiempo de difusión de 4.5 días. En este caso, los puntos experimentales muestran mejor ajuste a la ley de Fick. Esto significa que los resultados encontrados en el caso de la difusión de erucamida en i-PP no se debe a la influencia de algún factor implicado en la metodología experimental. Lo que por otra parte confirma la validez de la técnica.

Las concentraciones de equilibrio fueron mayores que en el i-PP, mientras que los coeficientes de difusión fueron menores. Ambos hechos pueden justificarse en función de las características de la matriz.

En el transporte de sustancias a través de polímeros semicristalinos hay que considerar dos factores, uno morfológico condicionado por las peculiaridades de la matriz, y un segundo, debido a las interacciones termodinámicas entre el soluto y la matriz a través de la que difunde. Los coeficientes de difusión en este sistema pueden estar controlados en cierta manera por ambos factores.

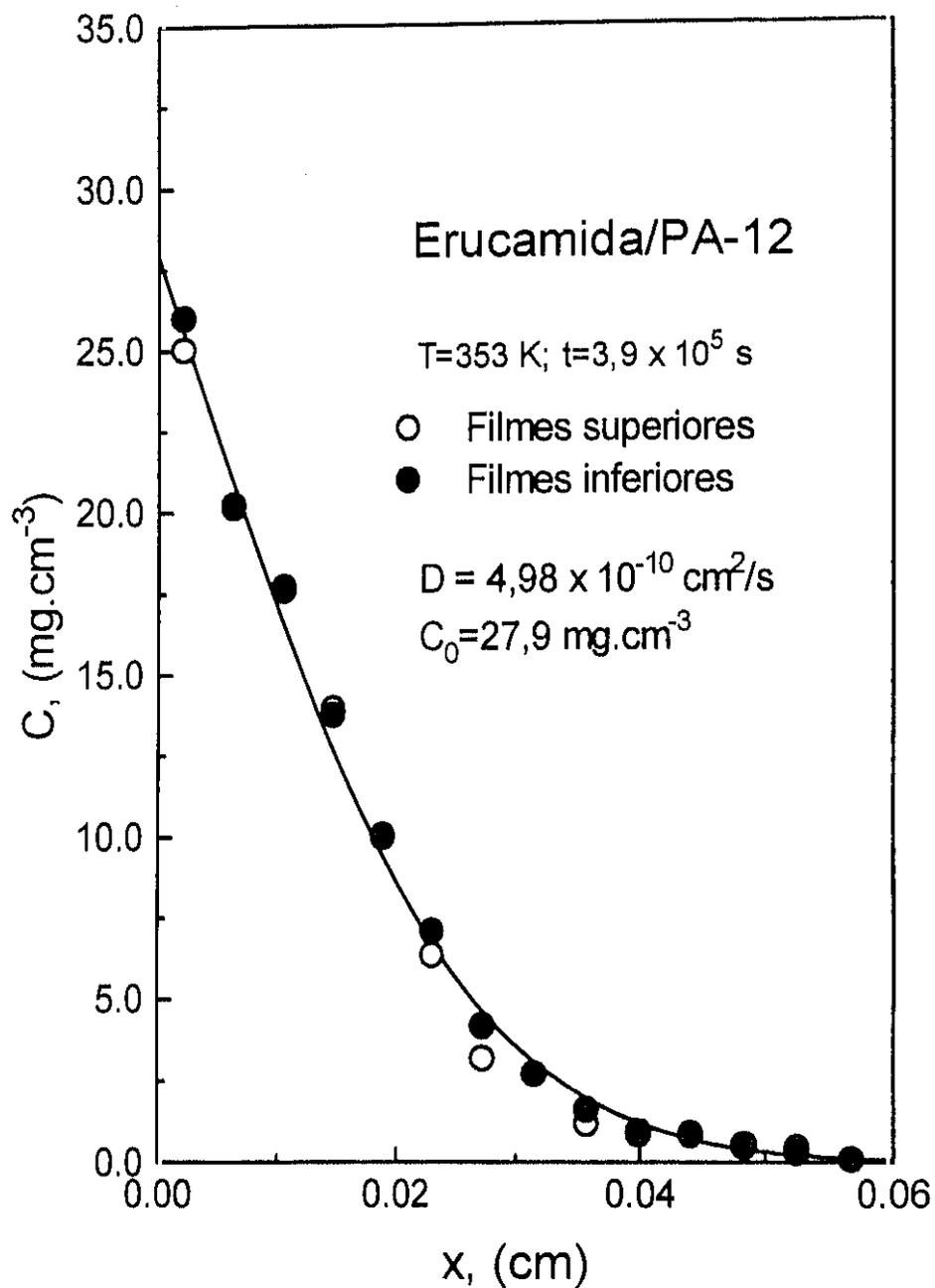


Figura V.36.- Perfil concentración-distancia. Comparación del modelo teórico calculado modelo de Fick simple (—) y resultados experimentales (○ y ●). Los puntos experimentales se refieren a experimentos después de 4.5 días de difusión, a la temperatura de 353 K.

V.2.4. Cálculo del Coeficiente de Difusión en Función de la Concentración

Otra solución a nuestro problema es considerar que el coeficiente de difusión no permanece constante, sino que varía en función de la concentración de sustancia que difunde. Se puede obtener un coeficiente de difusión efectivo, D_{eff} en cada momento como una función de la concentración, C . Este coeficiente de difusión puede obtenerse a partir de los perfiles experimentales de concentración de erucamida frente a la distancia a la fuente, por el método de Matano.²⁰⁹

El método de Matano²⁰⁹ para calcular coeficientes de difusión en función de la concentración ha sido utilizado por algunos autores.^{210,211,212} Komiyama y Iijima²¹⁰ utilizaron este método para calcular el coeficiente de difusión de colorantes iónicos en nylon. En estos sistemas la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración se interpreta en base a la suposición de que existen dos poblaciones de colorantes, termodinámicamente diferentes, en equilibrio. Shibusawa et al.²¹¹ estudiaron la difusión de algunos colorantes no iónicos en nylon-6. Calcularon el coeficiente de difusión en función de la concentración, encontrando que su valor disminuía al disminuir la concentración. Este cambio en el valor del coeficiente de difusión, lo explicaron en base a un modelo de difusión dual.

Según Matano,²⁰⁹ el coeficiente de difusión puede obtenerse a partir de los perfiles experimentales concentración-distancia, según la siguiente expresión:

$$D_{eff} = D_{C=c_1} = - \frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^{c_1} x dC \quad (V.9)$$

donde D_C es el coeficiente de difusión para cada concentración C , x es la distancia a la fuente y t es la duración del experimento.

Para que se satisfagan las condiciones de contorno, el origen $x=0$ tiene que ser tal que se cumpla la siguiente *Ecuación*:

$$\int_0^{c_+} x dC = \int_0^{c_-} \eta dC = 0 \quad (V.10)$$

Dicho de otra manera, el plano $x=0$ tiene que ser tal que las dos áreas rayadas en la *Figura V.37* sean iguales

Los valores de $\int_0^c x dC$ y dC/dx han sido calculados integrando y derivando la mejor

función de ajuste a nuestros resultados experimentales mediante un programa informático.

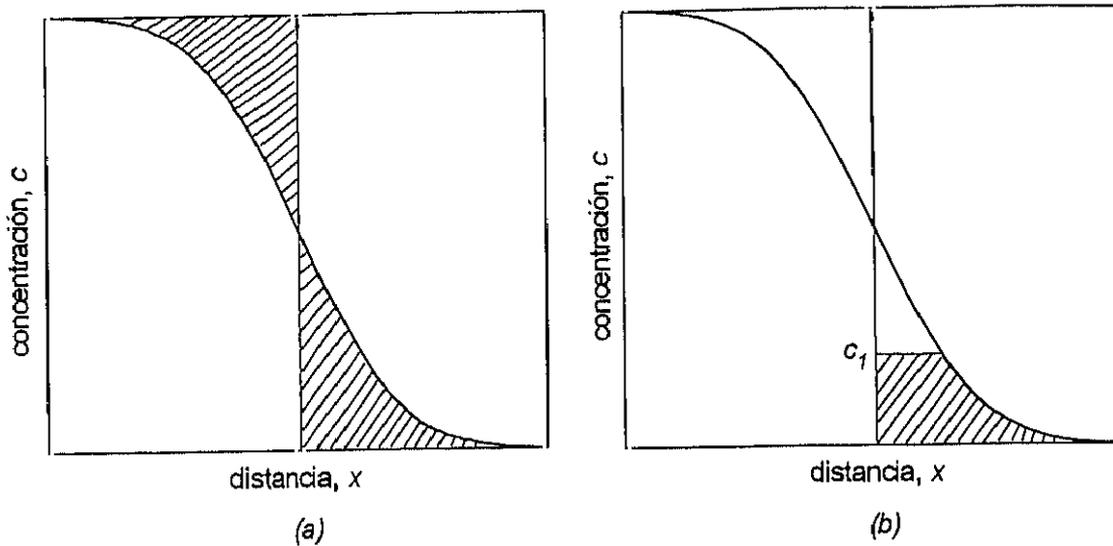


Figura V.37.- Evaluación de D , mediante el perfil concentración-distancia.

La Ecuación V.9 se resolvió de la siguiente manera:

$$\int_0^c x dC = \int_0^{\infty} C dx - \int_0^x C dx + xC \quad (V.11)$$

En las Figuras V.38-V.43, se muestran los coeficientes de difusión efectivos D_{eff} calculados para cada temperatura, frente a la concentración de erucamida difundida. Como puede verse el coeficiente de difusión disminuye al aumentar la concentración de erucamida en el medio, este comportamiento es el inverso al encontrado en el caso de la difusión de otras sustancias como los plastificantes que aumentan el volumen libre del sistema, con lo que el coeficiente de difusión aumenta. La disminución del coeficiente de difusión al aumentar la concentración es obvia, si consideramos que al aumentar la concentración era predominante el número de especies que difundía con un coeficiente de difusión D_1 que era menor que D_2 , el coeficiente de difusión de las especies que predominan a bajas concentraciones.

Los valores obtenidos para el coeficiente de difusión efectivo en función de la concentración y de la temperatura, se han ajustado a la siguiente ecuación empírica:

$$\ln D_{\text{eff}} = A_1 + A_2 C + A_3 C^2 + A_4 \frac{1}{T} + A_5 \frac{C}{T} + A_6 \quad (\text{V.12})$$

En la *Figura V.44* se encuentran representados los valores de $\ln D_{\text{eff}}$ calculados mediante el método de Matano en función de la concentración y la temperatura, junto con la superficie de respuesta creada a partir del ajuste a la *Ecuación V.12*. Se obtuvieron los siguientes valores para los coeficientes: $A_1 = 38.365$, $A_2 = -0.575$, $A_3 = 0.035$, $A_4 = -20060$ y $A_5 = -10.23$. El coeficiente de correlación es bastante alto $R^2=0.988$. Esta *Ecuación* tiene un interés práctico ya que predice el coeficiente de difusión conocidas la concentración y la temperatura de difusión.

Es posible obtener un coeficiente de difusión medio a partir de la siguiente expresión:¹⁶⁷

$$\bar{D} = \frac{1}{C_0} \int_0^{C_0} D_{\text{eff}} dC \quad (\text{V.13})$$

donde C_0 es la solubilidad del aditivo en el polímero, esta expresión tiene fácil solución, calculando el área bajo la curva de las *Figuras V.38-V.43*.

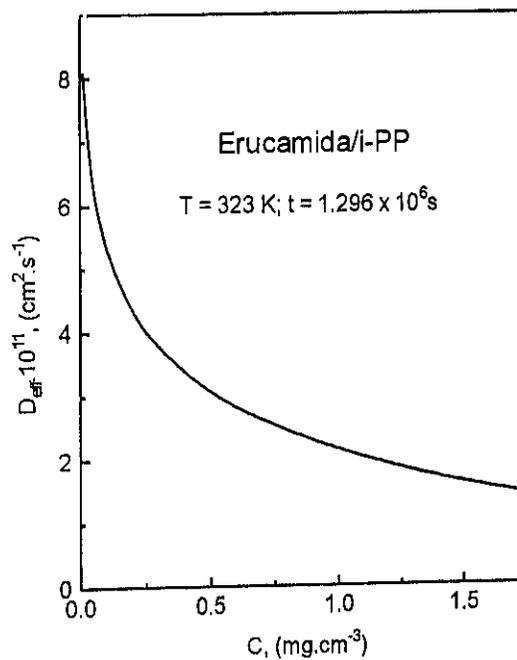


Figura V.38.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 323 K.

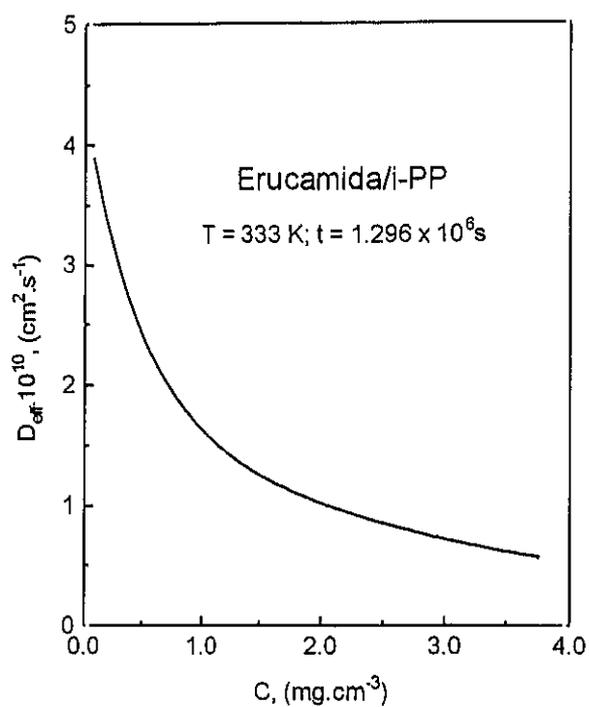


Figura V.39.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 333 K

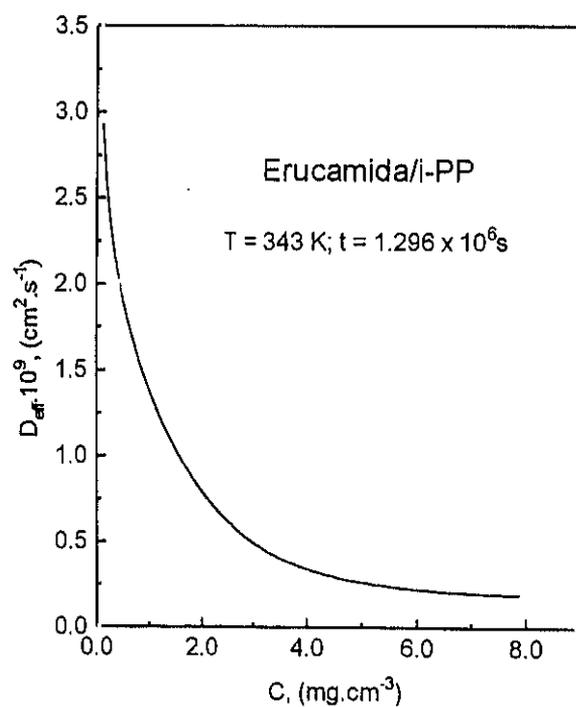


Figura V.40.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 343 K.

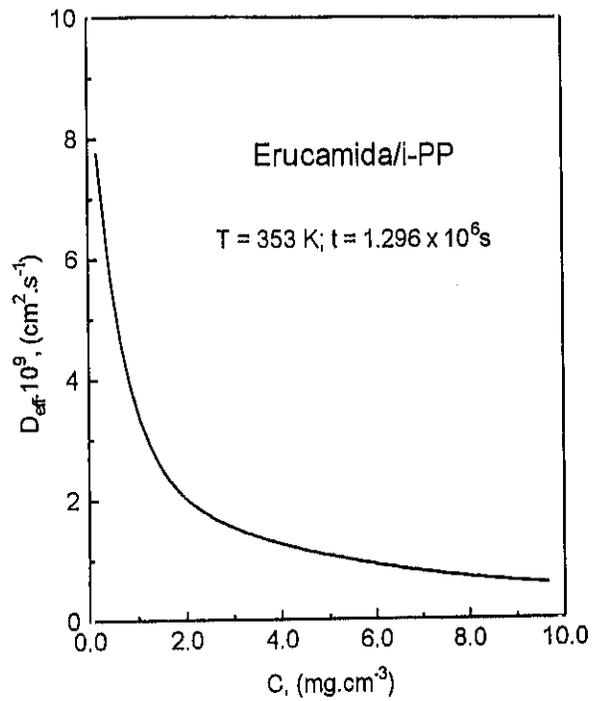


Figura V.41.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 353 K.

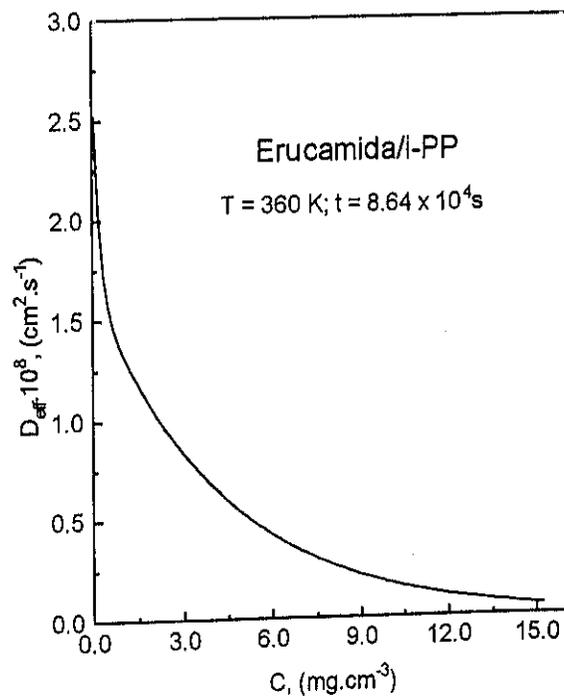


Figura V.42.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 360 K.

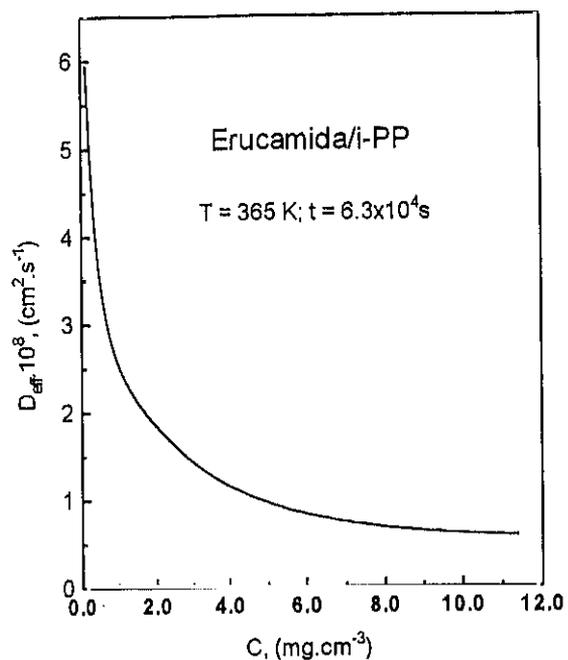


Figura V.43.- Coeficiente de difusión efectivo D_{eff} , en función de la concentración C , a la temperatura de 365 K.

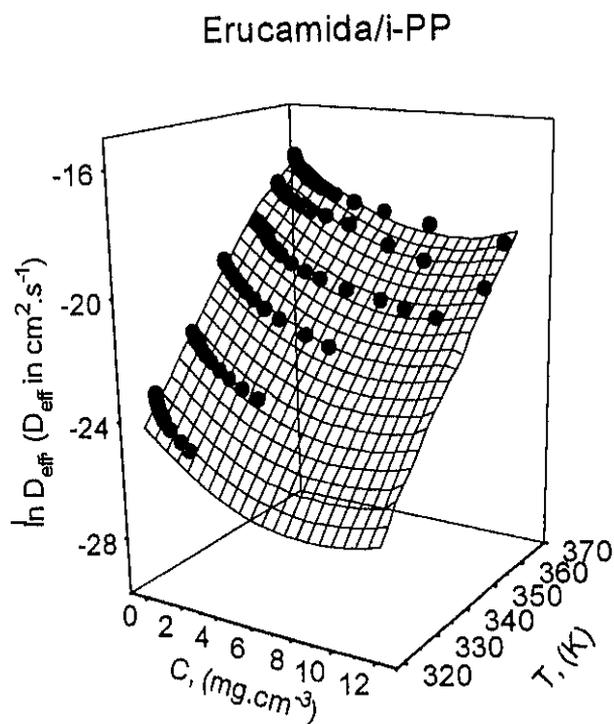


Figura V.44.- Representación tridimensional del coeficiente de difusión efectivo D_{eff} como $\ln D_{eff}$, frente a la concentración C y frente a la temperatura T .

En la *Tabla V.4* se muestran los coeficientes de difusión, calculados según el modelo de Fick simple (*Ecuación V.3*) y por el método de Matano (*Ecuación V.9*). También se han incluido en la *Tabla V.4* las energías de activación correspondientes. Los coeficientes de difusión y las energías de activación son muy similares.

En la *Tabla V.5*, se han recogido los valores de los coeficientes de difusión de diversas sustancias en i-PP, así como las energías de activación para cada proceso. Los coeficientes de difusión y las energías de activación obtenidas en este trabajo, son similares a las encontradas en la bibliografía. Hayashi et al.¹⁴⁹, obtuvieron valores de D comprendidos entre $6.23 \cdot 10^{-12}$ y $2.86 \cdot 10^{-8}$, para la difusión de estearato de metilo en i-PP, en un intervalo de temperatura de 50° a 110 °C. Estos coeficientes de difusión son del mismo orden que los nuestros. El estearato de metilo tiene cierta similitud con la erucamida, lo que hace especialmente interesante la comparación de este sistema con el nuestro. La técnica empleada por estos autores fue diferente a la utilizada en este estudio lo que por otra parte valida nuestros resultados.

Tabla V.4

Coeficientes de Difusión y Energías de Activación Según el Modelo de Fick Simple y Según el Método de Matano.

T, (K)	Modelo de Fick D.10 ¹⁰ , (cm ² .s ⁻¹)	Método de Matano D̄.10 ¹⁰ , (cm ² .s ⁻¹)
323	0.32	0.27
333	1.27	1.33
343	5.35	6.00
353	12.3	15.6
360	49.7	47.1
365	100.3	122.0
E _a , (kJ.mol ⁻¹)	130	137

Tabla V.5

Coefficientes de Difusión y Energías de Activación de Diversos Aditivos en i-PP.

Aditivo	Peso Molecular	T (C)	D _i (cm ² .s ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	Referencia
2,4-dihidroxibenzofenona	214	75	1.9 10 ⁻⁹		144
di-dodecil, 3,3-tiodipropionato (DLTB)	514	56	5.4 10 ⁻¹⁰	83	145
		78	4.1 10 ⁻⁹		
		96	1.9 10 ⁻⁸		
		100	2.1 10 ⁻⁸		
		135	1.89 10 ⁻⁷		
1,3,5-tri (3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) mesitileno (Irganox 1330)	774	80	1.4 10 ⁻¹⁰	117	146
		100	7.7 10 ⁻¹⁰		
		110	2.8 10 ⁻⁹		
		120	8.4 10 ⁻⁹		
Estearato de metilo	298	50	6.23 10 ⁻¹²	144	149
		60	4.19 10 ⁻¹¹		
		70	1.62 10 ⁻¹⁰		
		80	6.67 10 ⁻¹⁰		
		90	2.17 10 ⁻⁹		
		100	1.17 10 ⁻⁸		
2,6-di-tert-butil-p-cresol (BHT)	220	70	1.05 10 ⁻⁹	105	148
		80	4.17 10 ⁻⁹		
		90	8.69 10 ⁻⁹		
		100	2.47 10 ⁻⁸		
2-hidroxi-4-octoxibenzofenona	326	70	1.1 10 ⁻⁹	98	150
		80	2.6 10 ⁻⁹		
		90	8.1 10 ⁻⁹		
		100	1.65 10 ⁻⁸		
2-hidroxi-4-octoxibenzofenona	326	44	1.7 10 ⁻¹⁰		151
		75	4.7 10 ⁻⁹		
13-cis- docosenamida	337	50	2.7 10 ⁻¹¹	137	Este trabajo (calculado según Matano)
		60	1.3 10 ⁻¹⁰		
		70	6.0 10 ⁻¹⁰		
		80	1.56 10 ⁻⁹		
		87	4.71 10 ⁻⁹		
		92	1.22 10 ⁻⁸		

V.2.5. Dependencia del Coeficiente de Difusión con el Volumen Libre

El concepto de volumen libre ha sido utilizado por Fujita et al.^{172,213} como una herramienta empírica para relacionar el coeficiente de difusión con el volumen libre. Temperaturas de transición vítrea bajas se asocian con polímeros que tienen una gran proporción de volumen libre en el estado amorfo. Según la teoría de Williams-Landel-Ferry,¹¹⁷ la fracción de volumen libre $f_v(T)$ en un polímero a una temperatura T por encima de la T_g se puede expresar de la siguiente forma:

$$f_v(T) = f_v(T_g) + (\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g) \quad (\text{V.14})$$

en donde $f_v(T)$ es la fracción de volumen libre a la temperatura de transición vítrea y tiene un valor universal de 0,025 para todos los polímeros; $(\alpha_l - \alpha_g) = \Delta\alpha$ es la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica por encima y por debajo de la T_g . Esta expresión permite calcular valores de $f_v(T)$ a cualquier temperatura, como las de nuestros coeficientes de difusión que aparecen en la *Tabla V.1.* y *V.2.*

El coeficiente de difusión de una molécula que difunde a través de una matriz polimérica parece estar relacionado con la fracción de volumen libre, la ecuación de Fujita et al.^{117,213} puede proporcionar una buena aproximación en términos de nuestros coeficientes de difusión a través de la *fracción de volumen libre* mediante:

$$D(T) = D_0 \exp \left(- \frac{B}{f_v(T)} \right) \quad (\text{V.15})$$

que describe el coeficiente de difusión $D(T)$ en función de la fracción en volumen $f_v(T)$. D_0 y B son dos parámetros que dependen del polímero (D_0) y del polímero y la molécula que difunde (B). Suponemos que estos son independientes de la temperatura. D_0 sería el valor de $D(T)$ a la concentración de molécula que difunde igual a cero. Los valores de D_0 y B se encuentran en la *Tabla V.6.* A altas concentraciones la molécula que difunde contribuye al volumen libre del sistema y entonces habría desviaciones de la ecuación anterior.

Para estimar los valores de $f_v(T)$ según la *Ecuación V.14*, se tomaron los valores⁴ $\alpha_g = 6,5 \times 10^{-5}$ y $\alpha_l = 14,5 \times 10^{-5}$ K. Para la T_g se tomó el valor de 268 K. En la *Figura V.45* se ha representado $\ln D$ como una función de $1/f_v$, como puede verse la representación se ajusta bien a una línea recta, lo que significa que al menos en el intervalo de temperaturas estudiado se cumple la ecuación de Williams-Landel-Ferry¹¹⁷ y los coeficientes de difusión estudiados obedecen la ecuación de Fujita.^{172,213}

Tabla V.6

Valores de los parámetros D_0 y B , para los coeficientes de difusión del modelo dual y el modelo de Fick simple.

	D_1	D_2	D
D_0	$3.53 \cdot 10^{11}$	$6.45 \cdot 10^{14}$	$1.78 \cdot 10^{13}$
B	1.53	1.69	1.61
R^2	0.970	0.994	0.990

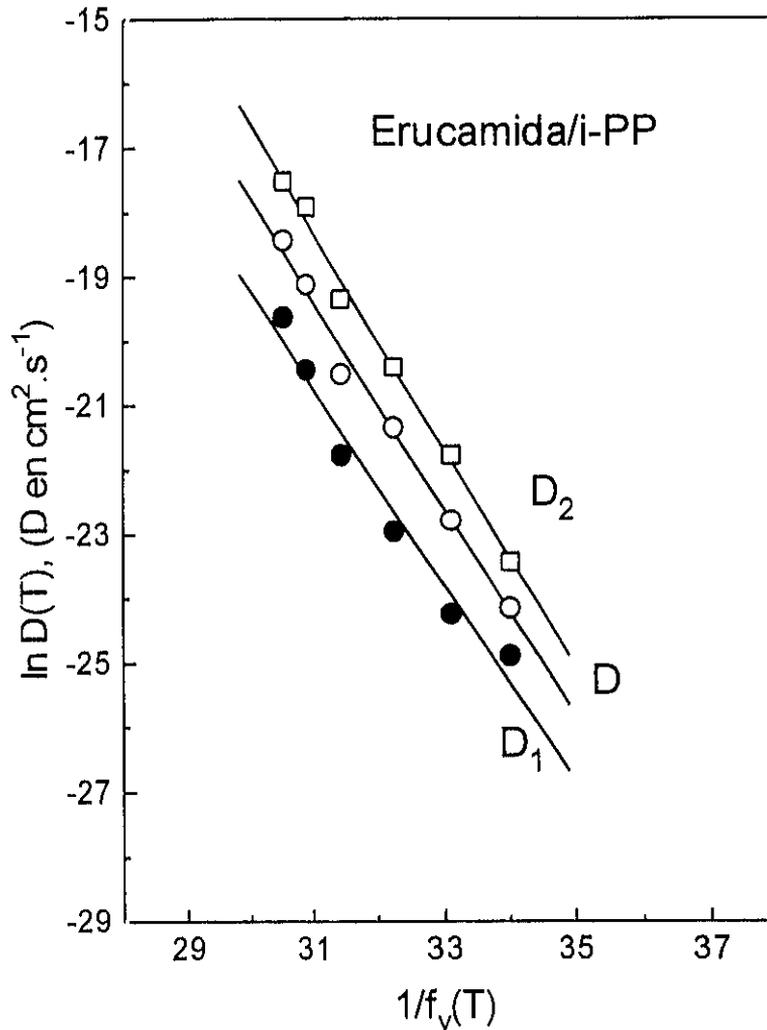


Figura V.45.- Ecuación de Fujita. Representación del $\ln D(T)$ frente a $1/f_v(T)$ para el sistema erucamida/i-PP. Aquí $f_v(T)$ representa la fracción en volumen a cada temperatura.

V.3. DESORCIÓN

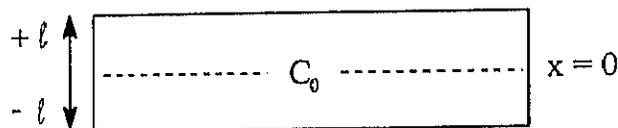
V.3.1. Consideraciones Teóricas

La segunda ley de Fick puede expresarse matemáticamente de la siguiente manera:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V.16})$$

donde C es la concentración, x es la distancia, t es el tiempo y D es el coeficiente de difusión.

Suponemos el caso de la difusión a través de una lámina de espesor 2ℓ , con una concentración C_0 , distribuida homogéneamente al inicio del experimento. La sustancia que difunde y llega a la superficie se elimina tan rápidamente de ella, que podemos considerar que la concentración es cero.



Las condiciones de contorno e iniciales pueden expresarse como:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \ell > x > -\ell & C = C_0 \\ t \geq 0 & \ell = x = -\ell & C = 0 \\ t \geq 0 & x = 0 & \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0 \end{array}$$

La Ecuación V.16 puede resolverse mediante una variedad de métodos entre los que se encuentra el de la transformada de Laplace,¹⁶⁹ obteniendo la siguiente expresión:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4 \ell^2}\right) \right] \quad (\text{V.17})$$

(i) aproximación a tiempos cortos:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{D t}{\pi \ell^2} \right)^{1/2} \quad (\text{V.18})$$

(ii) Aproximación a tiempos largos

$$M_t = M_\infty \quad (\text{V.19})$$

toda la sustancia se ha liberado al exterior.

Recientemente Balik,¹³⁵ ha propuesto un método bastante rápido, preciso y de fácil aplicación, para el cálculo de los coeficientes de difusión desde datos de sorción. Este método denominado por Balik¹³⁵ como "hibridación del primer término", es una suma ponderada de la aproximación para tiempos cortos expuesta en la *Ecuación V.17* y del primer término de la *Ecuación V.18* (que converge rápidamente a tiempos largos):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \Phi(x) f(x) + [1 - \Phi(x)] g(x) \quad (\text{V.20})$$

donde $x = Dt/4\ell^2$, $f(x) = 4(x/\pi)^{0.5}$ (aproximación para tiempos cortos), $g(x)$ es la función de ponderación, que se define idealmente como:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= 1, & x &\leq 0.05326 \\ \Phi(x) &= 0, & x &> 0.05326 \end{aligned}$$

Esta condición es difícil de introducir en un programa de análisis de datos comercial, por ello dan la alternativa de ponerla en forma de una expresión matemática que es la función de Fermi:

$$\Phi(x) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x-a}{b}\right)} \quad (\text{V.21})$$

Esta función se encuentra representada en la *Figura V.46*.

La *Ecuación V.17* tiene el inconveniente de que se necesita un gran número de términos en el sumatorio para que M_t/M_∞ tienda a 0 cuando el tiempo se aproxima a cero, además de los largos tiempos de análisis que se necesitan para realizar el ajuste sobre todo cuando el número de datos es muy alto.

El punto medio de la transición de $\Phi(x)=1$ a $\Phi(x)=0$, ocurre a $x = a$, y la anchura de la región de transición es b . Idealmente b tendría que ser lo más pequeño posible, pero para valores demasiado pequeños de b , la exponencial se hace tan grande que puede dar problemas de desbordamiento durante la regresión. Según Balik¹³⁵ valores de b entre 0.001 y 0.004 son bastante aceptables.

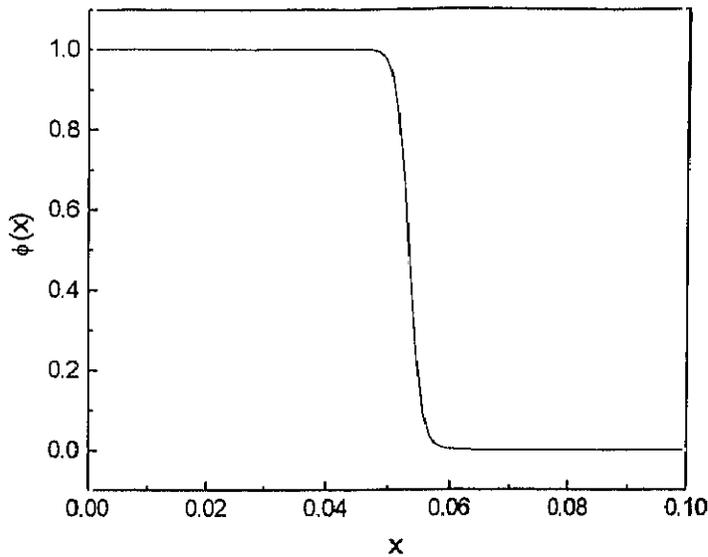


Figura V.46.- Representación de la función de ponderación (función de Fermi), para $a = 0.05326$ y $b = 0.001$.

V.3.2. Resultados y Discusión

V.3.2.1. Modelo de difusión de Fick

En las Figuras V.47-V.49 se muestran las curvas reducidas de M_t/M_∞ frente a $t^{1/2}$, para la desorción de la erucamida desde el i-PP para las muestras de 4.6, 8.0, 24.0 y 44.0 % de erucamida, a las temperaturas de 345, 360 y 371 K. Si la difusión es Fickiana, para tiempos cortos podemos aplicar la Ecuación V.18, de manera que para las primeras etapas de la desorción, la representación de las Figuras anteriores debe ser una línea recta.

Como se observa en las Figuras, las muestras de más baja composición las del 4.6 y 8.0 % de erucamida, tienen un comportamiento similar a las tres temperaturas. Las representaciones correspondientes a las muestras del 24.0 y 44.0 % de erucamida tienen menor pendiente, lo que indica que sus coeficientes de difusión son menores que en las muestras anteriores, sobre todo a la temperatura de difusión más baja (345 K).

Las curvas de desorción en el caso de la muestra del 44.0 % en peso de erucamida, tienen forma sigmoideal, lo que podría indicar que se trata del Caso II,¹⁶⁴ aunque en este sistema y a las temperaturas estudiadas parece muy poco probable.

En las Figuras V.50-V.53 se muestran la representación de M_t/M_∞ frente al tiempo de

difusión para cada una de las mezclas a las tres temperaturas estudiadas, los resultados experimentales se han ajustado con la ayuda de un programa informático a la *Ecuación V.17*, tomando quince términos del sumatorio y a la *Ecuación V.20* propuesta por Balik.¹³⁵ Efectivamente, el segundo método es más sencillo y rápido, aunque se obtuvo el mismo valor de D .

Los coeficientes de difusión obtenidos para cada muestra y los coeficientes de correlación R^2 para cada uno de los ajuste se encuentran en la *Tabla V.7*. En las *Figuras V.50* y *V.51* se observa que la desorción de erucamida en las muestras de composición más baja, puede explicarse satisfactoriamente mediante un modelo de Fick simple. Sin embargo, la cinética de desorción en muestras con un contenido en erucamida mayor, se aparta claramente del perfil teórico calculado mediante el modelo de Fick (*Figuras V.52* y *V.53*). La energía de activación del proceso se ha calculado suponiendo un comportamiento de Arrhenius, en la *Figura V.54* se encuentran representado el $\ln D$ frente a $1/T$, la pendiente es mayor en el caso de la muestra del 44 % de erucamida, la energía de activación para las muestras de más baja composición es similar, alrededor de unos 56 kJ/mol, mientras que la en el caso de composiciones mas altas las energía de activación son de 118 y 160 kJ/mol.

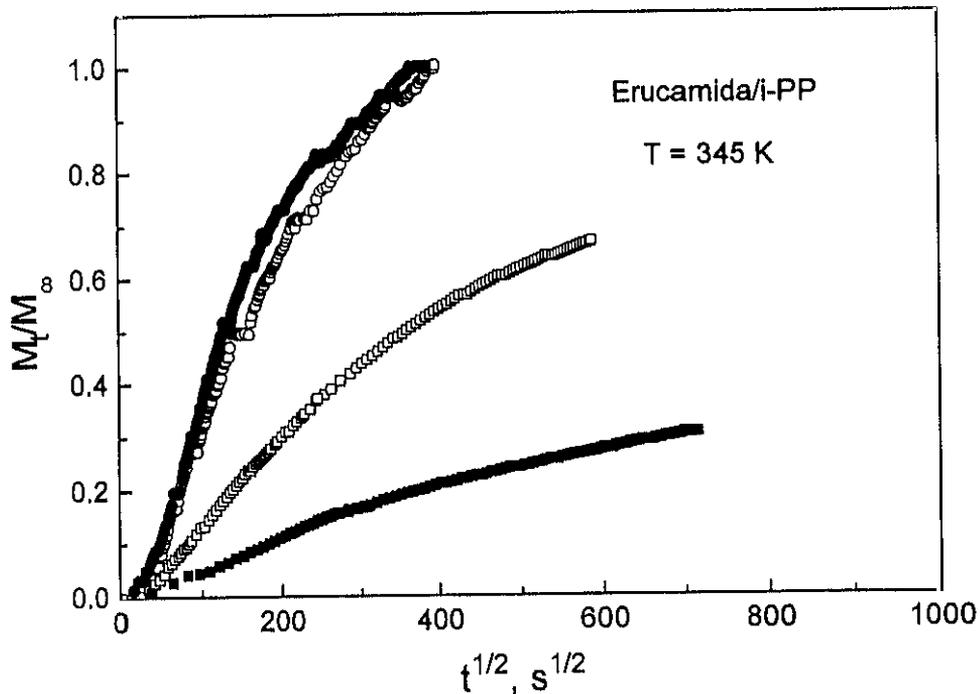


Figura V.47.- Representación de M_t/M_∞ frente a $t^{1/2}$, para la temperatura de 345 K, para las muestras del 4.6 % de Erucamida (○), 8.0 % de Erucamida (●), 24.0 % de Erucamida (□) y 44.0 % de Erucamida (■).

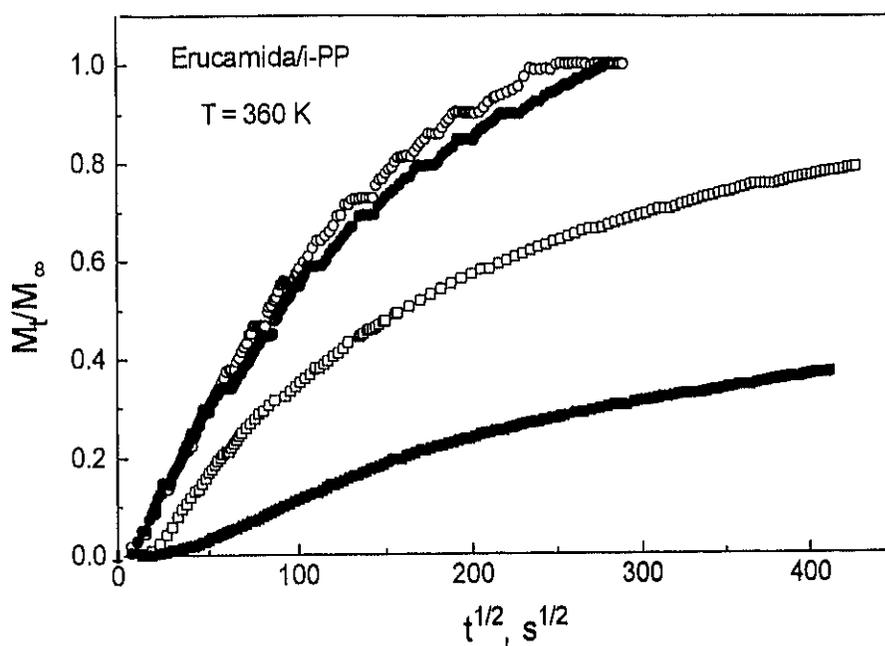


Figura V.48.- Representación de M_t/M_∞ frente a $t^{1/2}$, para la temperatura de 360 K, para las muestras del 4.6 % de Erucamida (○), 8.0 % de Erucamida (●), 24.0 % de Erucamida (□) y 44.0 % de Erucamida (■).

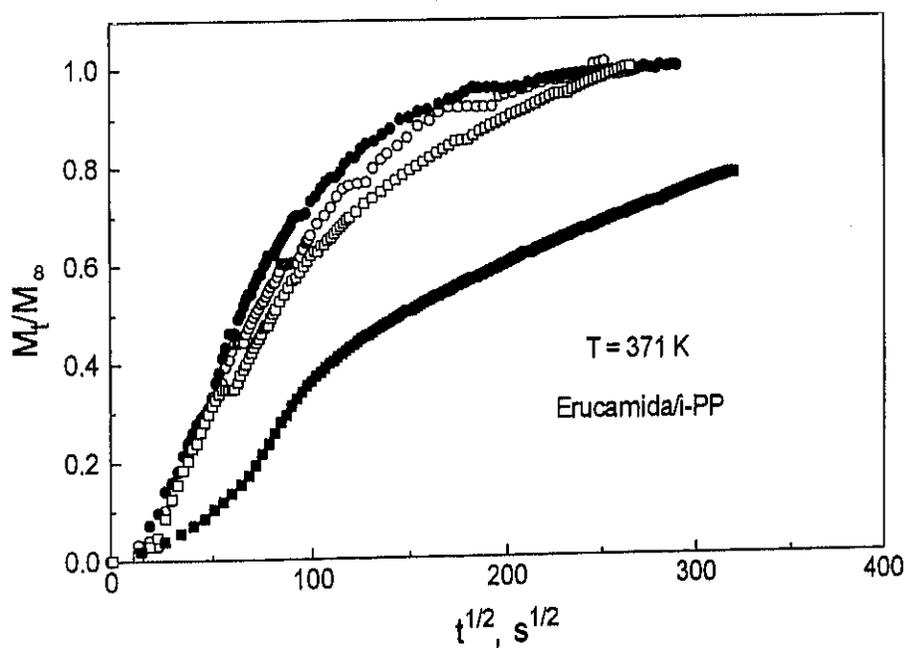


Figura V.49.- Representación de M_t/M_∞ frente a $t^{1/2}$, para la temperatura de 371 K, para las muestras del 4.6 % de Erucamida (○), 8.0 % de Erucamida (●), 24.0 % de Erucamida (□) y 44.0 % de Erucamida (■).

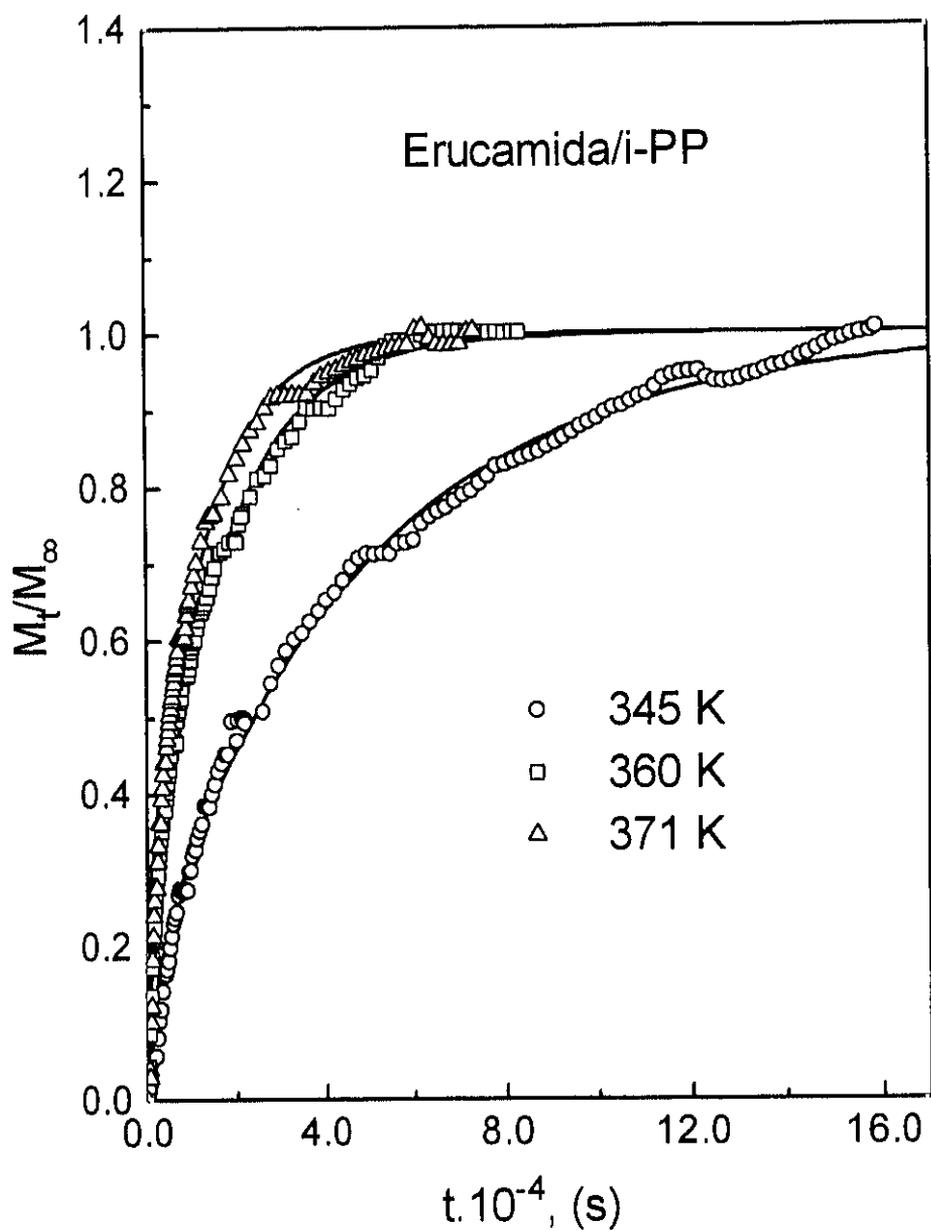


Figura V.50.- Representación de M_t/M_∞ frente al tiempo, a las temperaturas de 345 K (○), 360 K (□) y 371 K (△), para una muestra de un 4.6 % en peso de erucamida. La línea continua (—) representa los valores calculados según la *Ecuación V.17*. Los parámetros de la misma se han obtenido mediante el mejor ajuste a los datos experimentales.

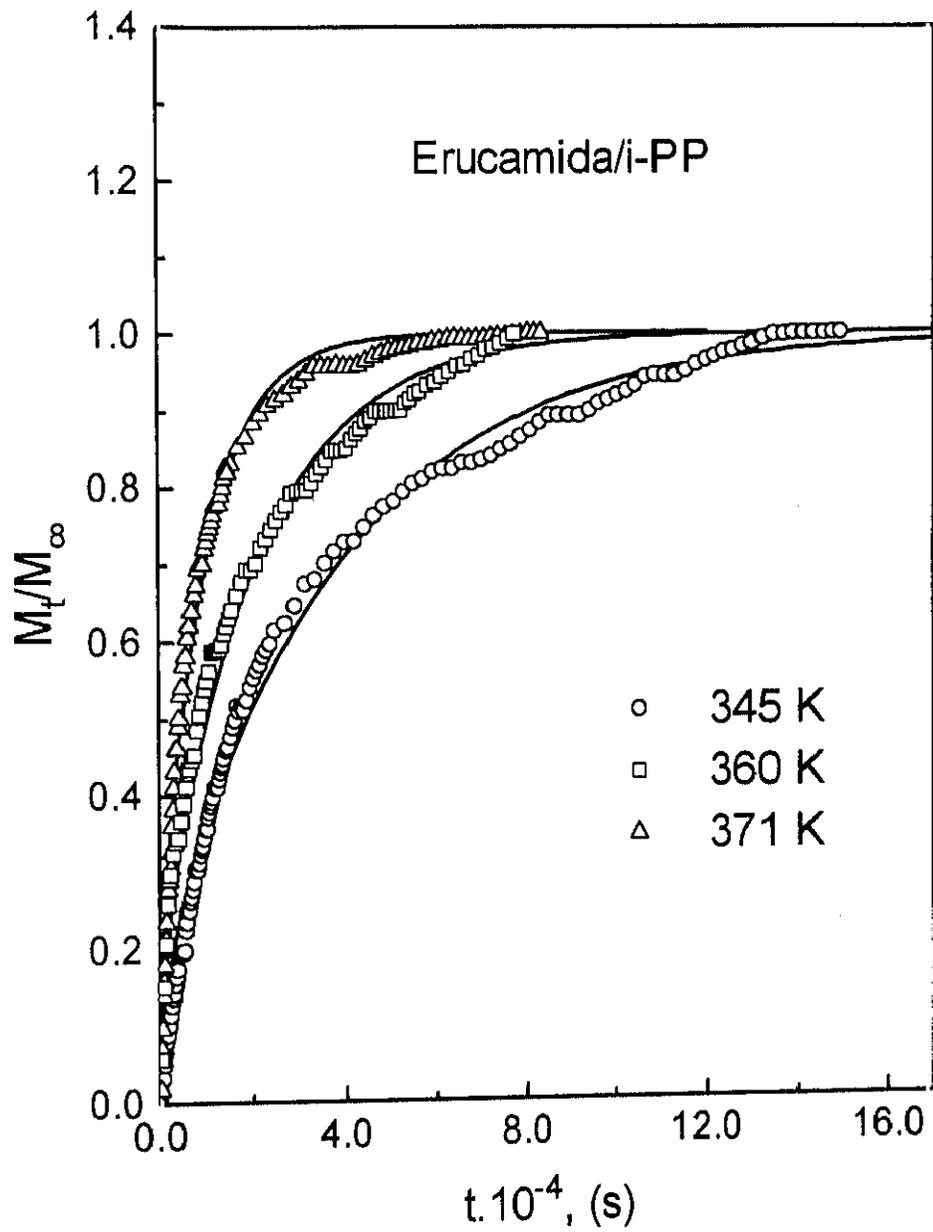


Figura V.51.- Representación de M_t/M_∞ frente a tiempo, a las temperaturas de 345 K (\circ), 360 K (\square) y 371 K (\triangle), para una muestra de un 8.0 % en peso de erucamida. La línea continua (—) representa los valores calculados según la Ecuación V.17. Los parámetros de la misma se han obtenido mediante el mejor ajuste a los datos experimentales.

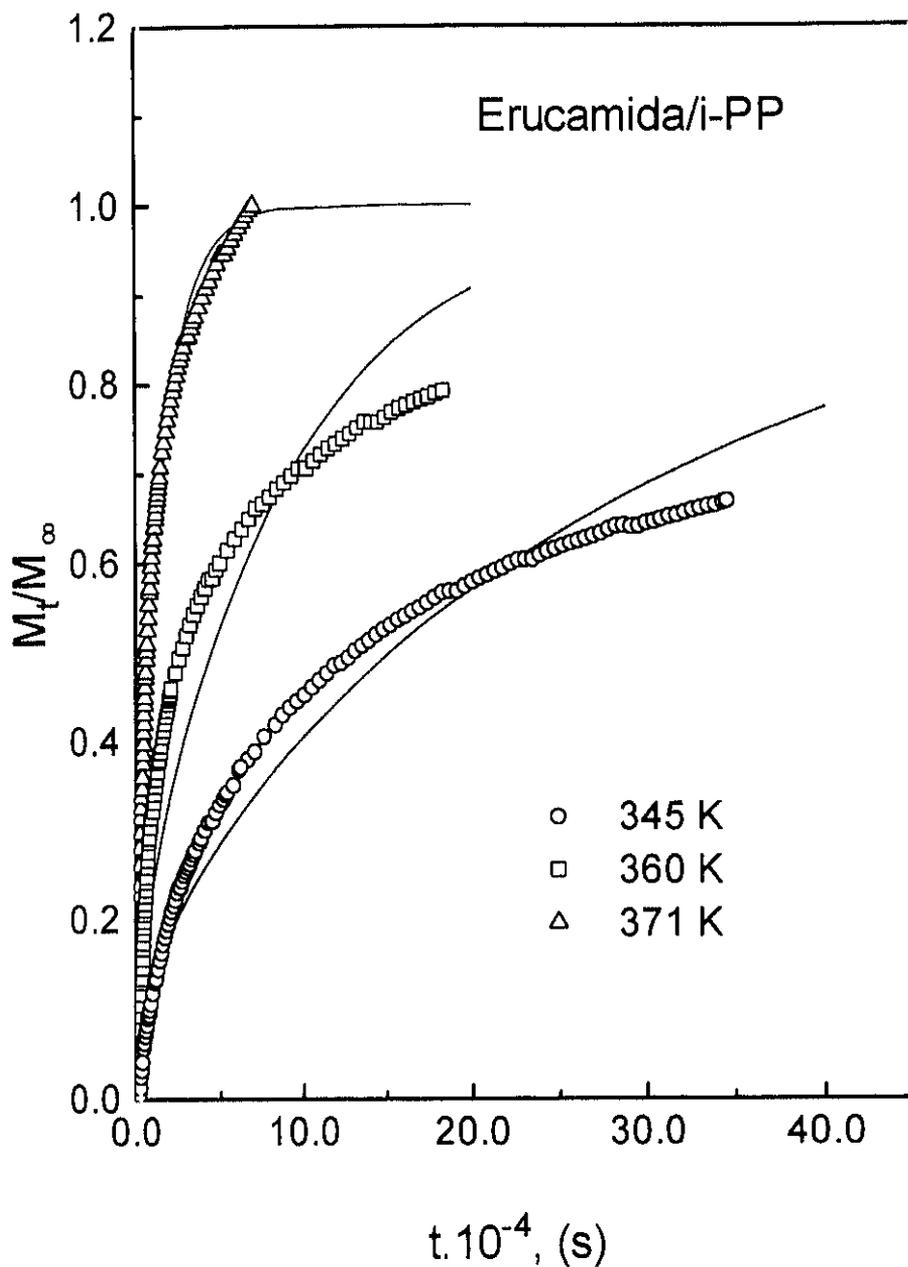


Figura V.52.- Representación de M_t/M_∞ frente al tiempo, a las temperaturas de 345 K (\circ), 360 K (\square) y 371 K (\triangle), para una muestra de un 24.0 % en peso de erucamida. La línea continua (—) representa los valores calculados según la *Ecuación V.17*. Los parámetros de la misma se han obtenido mediante el mejor ajuste a los datos experimentales.

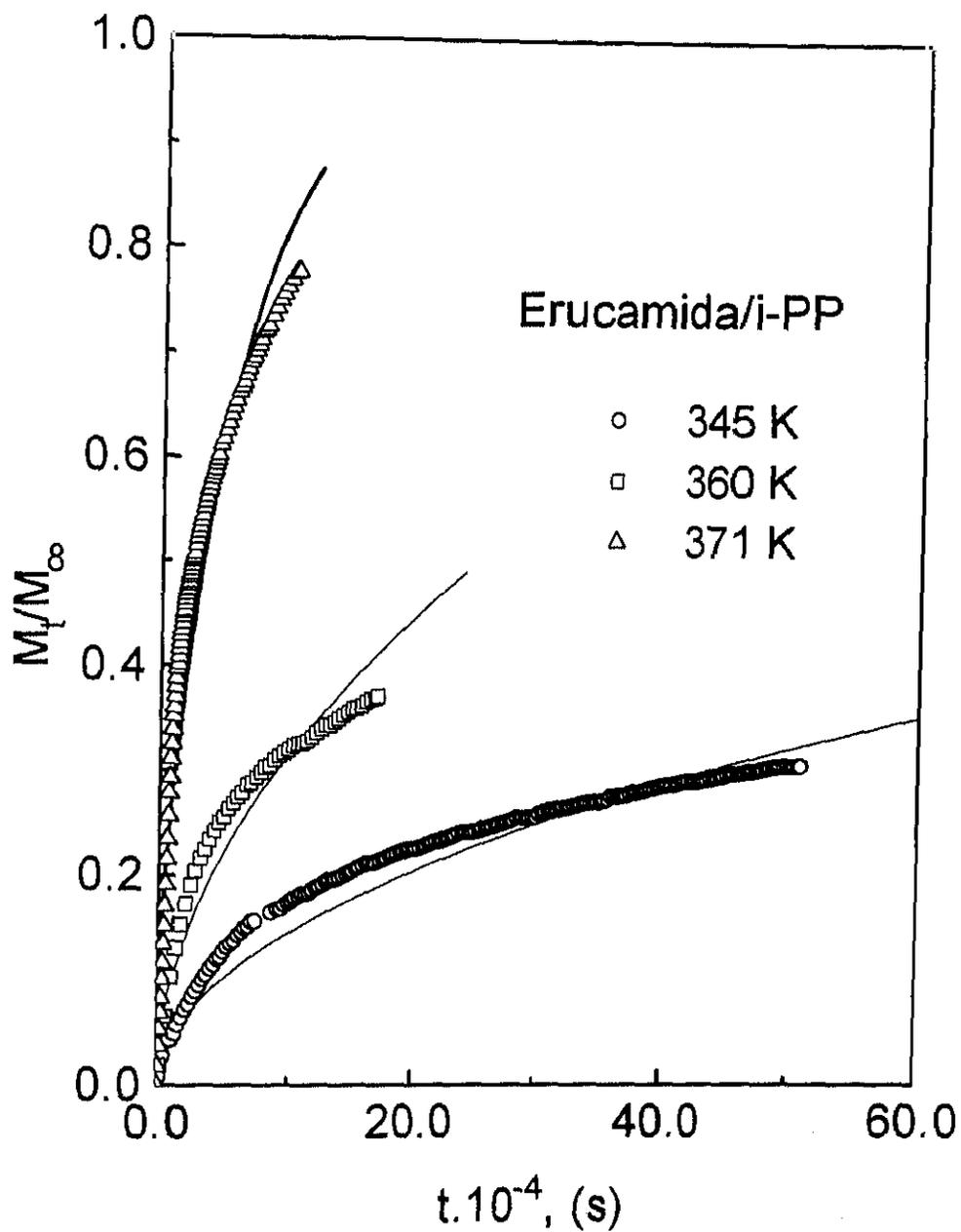


Figura V.53.- Representación de $M_t/M_{t=0}$ frente al tiempo, a las temperaturas de 345 K (○), 360 K (□) y 371 K (△), para una muestra de un 44.0 % en peso de erucamida. La línea continua (—) representa los valores calculados según la *Ecuación V.17*. Los parámetros de la misma se han obtenido mediante el mejor ajuste a los datos experimentales.

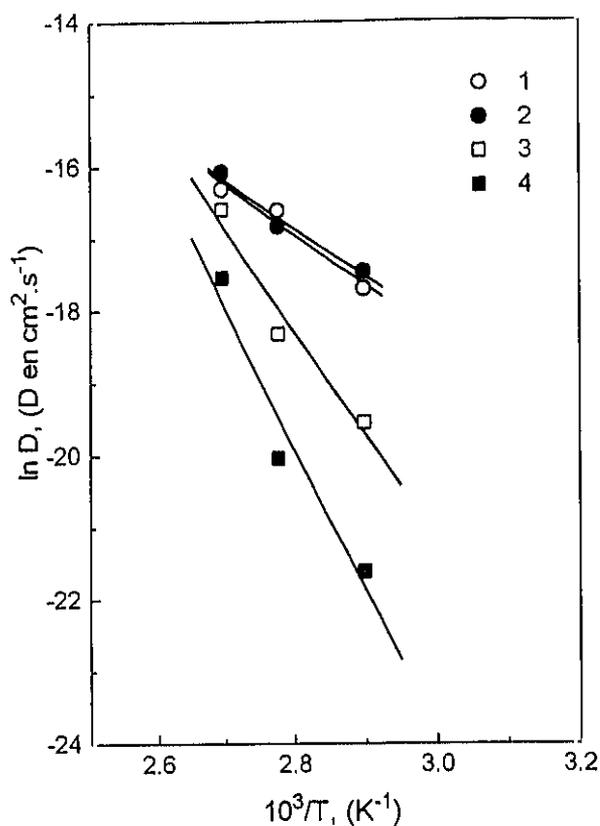


Figura V.54.- Representación de $\ln D$ frente a $1/T$, para las muestras del 4.6 % de Erucamida (○), 8.0 % de Erucamida (●), 24.0 % de Erucamida (□) y 44.0 % de Erucamida (■).

Tabla V.7

Coefficientes de Difusión D , Coeficiente de Correlación R^2 para el Mejor Ajuste a la Ecuación V.17. y Energía de Activación del Proceso para Cada Una de las Mezclas Estudiadas.

Muestra	Composición Erucamida (% peso)	T, (K)						E_a , (kJ.mol ⁻¹)
		345		360		371		
		D, (cm ² .s ⁻¹)	R ²	D, (cm ² .s ⁻¹)	R ²	D, (cm ² .s ⁻¹)	R ²	
1	4.6	2.05 10 ⁻⁸	0.992	6.11 10 ⁻⁸	0.992	8.25 10 ⁻⁸	0.989	58
2	8.0	2.62 10 ⁻⁸	0.988	4.90 10 ⁻⁸	0.987	1.04 10 ⁻⁷	0.986	55
3	24.0	3.22 10 ⁻⁹	0.946	1.10 10 ⁻⁸	0.743	6.23 10 ⁻⁸	0.980	118
4	44.0	4.08 10 ⁻¹⁰	0.940	1.97 10 ⁻⁹	0.900	1.66 10 ⁻⁸	0.916	160

V.3.2.2. Modelo Para Mezclas de Alto Contenido en Erucamida

La cinética de desorción en el caso de muestras de alto contenido en erucamida (3 y 4), no puede explicarse mediante un modelo de Fick. Tampoco podemos explicar este comportamiento en base a un proceso de relajación del polímero (Caso II),¹⁷¹⁻¹⁸⁹ ya que a las temperaturas estudiadas el i-PP se encuentra muy por encima de la transición vítrea.

La diferencia fundamental entre las muestras de bajo y alto contenido en erucamida es que en las primeras, toda la erucamida se encuentra dispersa en las zonas amorfas intra- e inter-esferulíticas, mientras que en las segundas, la erucamida está también en forma de glóbulos o dropletos. Esta morfología se ha expuesto en detalle en el apartado III. Las zonas amorfas pueden acomodar hasta un 12 % en peso de erucamida.

La *Figura V.55* muestra esquemáticamente las tres posibles situaciones de la erucamida en las muestras de contenido en erucamida más alto. La erucamida puede estar en el interior de los dropletos (A), dispersa en las zonas amorfas de las esferulitas (B), o bien, en la superficie (C) desde donde se eliminan al exterior (D). r_1 , r_2 y r_3 , representan las velocidades de transporte desde el glóbulo a las regiones amorfas de las esferulitas, desde las esferulitas a la superficie y desde la superficie al entorno, respectivamente.

Vamos a considerar esta situación, en la que la matriz polimérica contiene el aditivo formando un componente heterogéneo disperso en la matriz, en forma de glóbulos como macrodominios. Desde estos glóbulos, el aditivo puede pasar a las regiones amorfas de las esferulitas como un componente disuelto aparentemente, en forma de microdominios. Esta erucamida de las regiones amorfas forma un flujo hacia la superficie, de donde se elimina tan pronto como la alcanza de modo que su concentración es cero. La velocidad de eliminación de las moléculas de erucamida desde la superficie es muy rápida en comparación con la velocidad de transporte a través de las regiones amorfas de las esferulitas, de manera que no hay acumulación de erucamida en la superficie del filme, es decir $r_3 \gg r_2$. La erucamida que está en el interior de los glóbulos o dropletos tiene que pasar primero a las regiones amorfas para después poder difundir al exterior. Si el paso de erucamida de los glóbulos a las regiones amorfas fuese mucho más rápido que su transporte a la superficie, es decir si $r_1 \gg r_2$, el transporte de la erucamida a tendría un carácter puramente difusional y la cinética de desorción podría describirse según un modelo de Fick. Pero si la velocidad de transferencia de los glóbulos a las regiones amorfas es lenta, es decir si $r_1 \ll r_2$, este será el paso que limitará el transporte de la erucamida al exterior.

Si suponemos que la cesión de erucamida de los glóbulos a la matriz sigue una cinética de primer orden:

$$\frac{dM_t}{dt} = k (M_{cesión} - M_t) \quad (V.22)$$

donde k es la constante de cesión del glóbulo a la matriz, M_t es la cantidad cedida en un tiempo t y $M_{cesión}$ es la cantidad de erucamida que pasa en un tiempo infinito, integrando la Ecuación anterior tenemos que:

$$M_t/M_{cesión} = (1 - \exp(-kt)) \quad (V.23)$$

El proceso global de difusión podrá considerarse como la suma de estos dos procesos, primero tenemos la difusión de la erucamida que se encuentra en las zonas amorfas de la matriz al exterior, lo que ocurre muy rápidamente y luego tenemos un proceso más lento en el que la erucamida contenida en los glóbulos tiene que pasar a la matriz y después difundir al exterior. El proceso global puede describirse entonces como:

$$M_t = M_{Fick} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1}{(2n-1)^2} \exp \left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right) \right) \right) + M_{cesión} (1 - \exp(-kt)) \quad (V.24)$$

En las Figuras V.56 - V.61, se ha representado M_t/M_{∞} , frente al tiempo de difusión para las muestras del 24.0 y 44.0 % en peso de erucamida, a las temperaturas de 345 K, 360 K y 371 K. Los resultados experimentales se han ajustado a la Ecuación V.24, en las Figuras podemos ver la línea continua que es la resultante del proceso de difusión completo, la línea rayada es la correspondiente al proceso de difusión y la línea punteada la correspondiente a la cesión de los glóbulos a la matriz.

En la Tabla V.8, se muestran los coeficientes de difusión y las constantes de cesión, así como la cantidad de materia transportada según el mecanismo de difusión de Fick y la cantidad de materia transportada desde los glóbulos a lo que constituye la matriz polimérica propiamente dicha.

En la Figura V.62, puede verse la representación de Arrhenius para los procesos de cesión y difusión.

El paso de erucamida de los glóbulos a las regiones amorfas está determinado por la constante de velocidad r_1 . Esta velocidad depende de la temperatura y de la proporción de

erucamida, ya que el tamaño del glóbulo aumenta al aumentar el contenido de erucamida en la muestra. Al aumentar el tamaño del glóbulo disminuye la relación superficie/volumen, por lo que disminuye la velocidad. La constante de cesión, de estas dos muestras puede ser diferente.

Los coeficientes de difusión son algo superiores a los obtenidos en el caso de la difusión por absorción de la erucamida en filmes de i-PP. Además en este caso no hemos detectado la existencia de los dos coeficientes de difusión. Lo que puede justificarse en base a la morfología del i-PP en las mezclas, que es totalmente distinta a la morfología del i-PP de los filmes

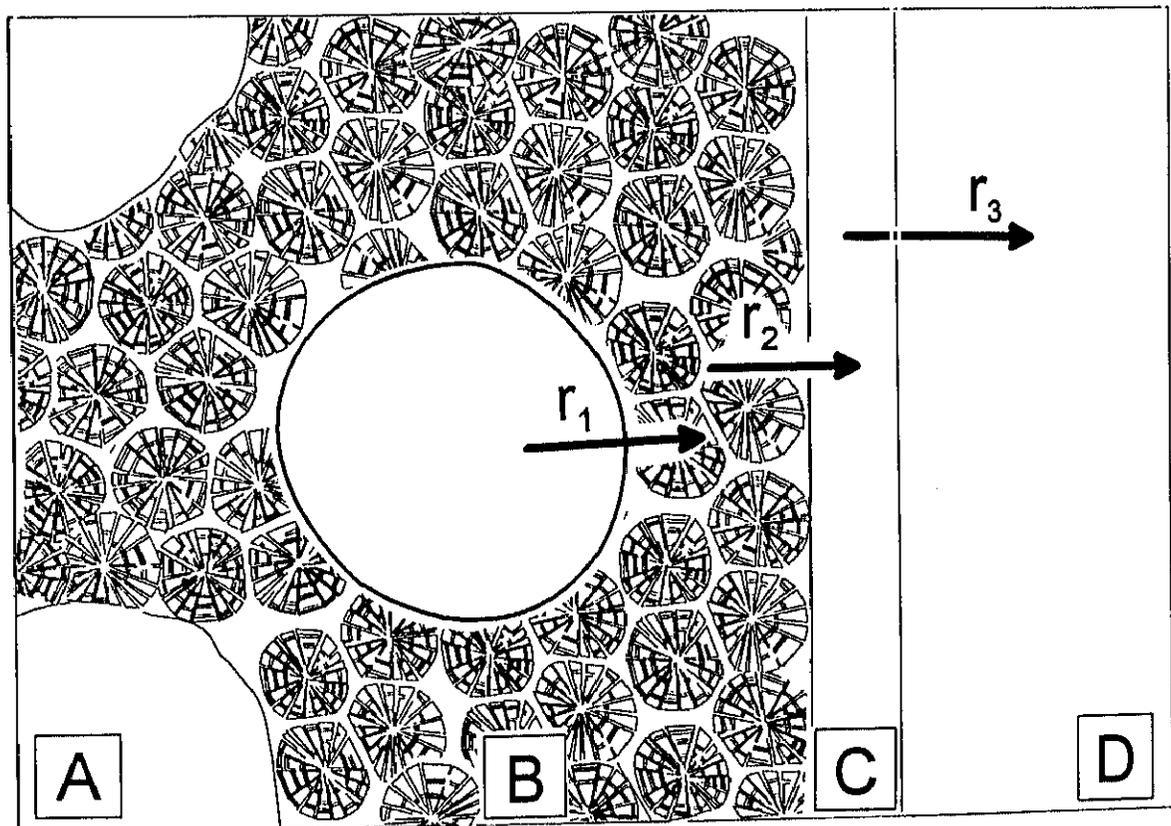


Figura V.55.- Representación esquemática idealizada de un corte de una muestra de alto contenido en erucamida donde (A) representa los glóbulos o droplettes; (B) una serie de esferulitas con sus regiones amorfa exteriores e interiores, accesibles a la molécula que difunde; (C) la superficie del filme y (D) entorno de la superficie. Las líneas llenas representan las interfases entre los compartimentos. r_1 representa la velocidad de transporte desde el glóbulo a las regiones amorfas de las esferulitas, r_2 desde las esferulitas a la superficie y r_3 desde la superficie al entorno.

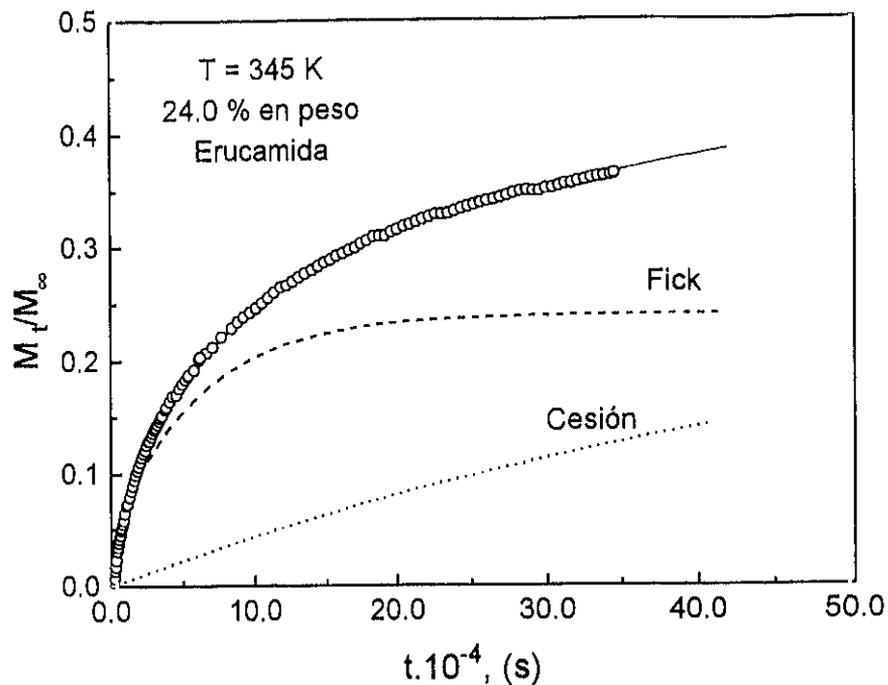


Figura V.56.- Representación de M_t/M_∞ , frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores teóricos (—) calculados mediante la *Ecuación V.24.*, difusión de Fick (- -) y difusión controlada por la cesión desde los glóbulos (···). Temperatura de difusión, 345 K.

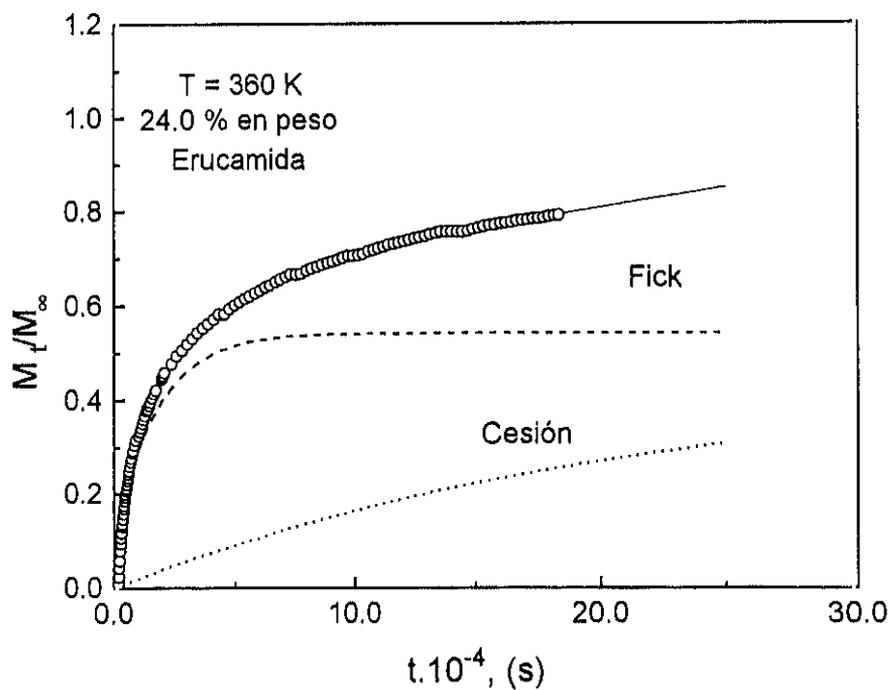


Figura V.57.- Representación de M_t/M_∞ , frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores teóricos (—) calculados mediante la *Ecuación V.24.*, difusión de Fick (- -) y difusión controlada por la cesión desde los glóbulos (···). Temperatura de difusión, 360 K.

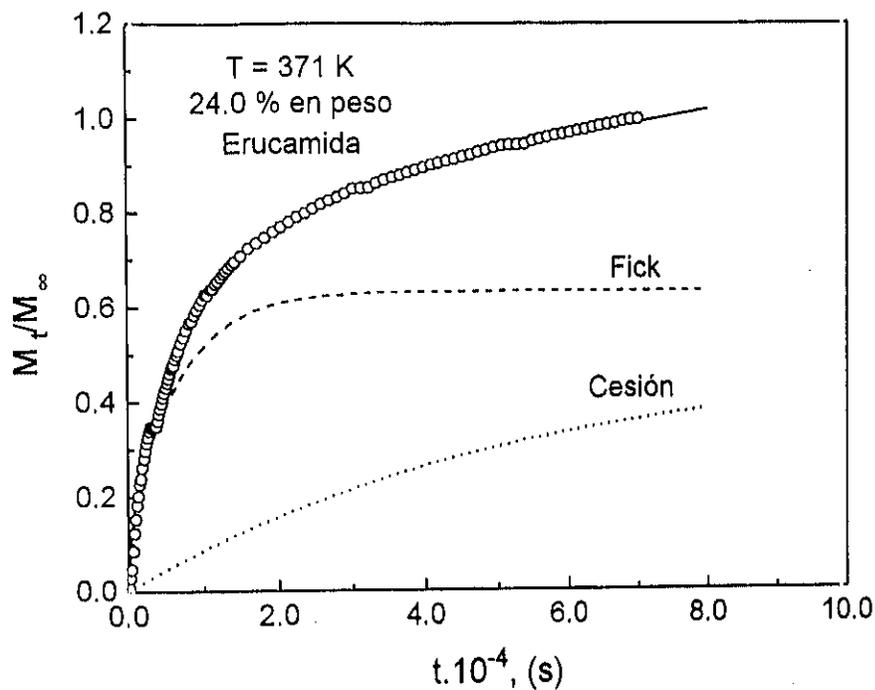


Figura V.58- Representaci3n de M_t/M_∞ frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores te3ricos (—) calculados mediante la Ecuaci3n V.24., difusi3n de Fick (- -) y difusi3n controlada por la cesi3n desde los gl3bulos (···). Temperatura de difusi3n, 371 K.

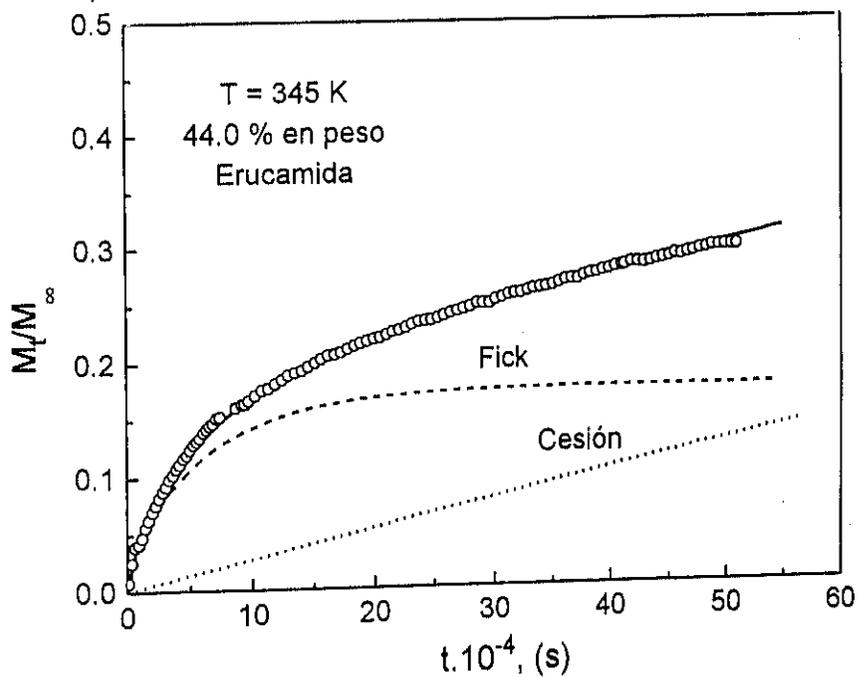


Figura V.59- Representaci3n de M_t/M_∞ frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores te3ricos (—) calculados mediante la Ecuaci3n V.24., difusi3n de Fick (- -) y difusi3n controlada por la cesi3n desde los gl3bulos (···). Temperatura de difusi3n, 345 K.

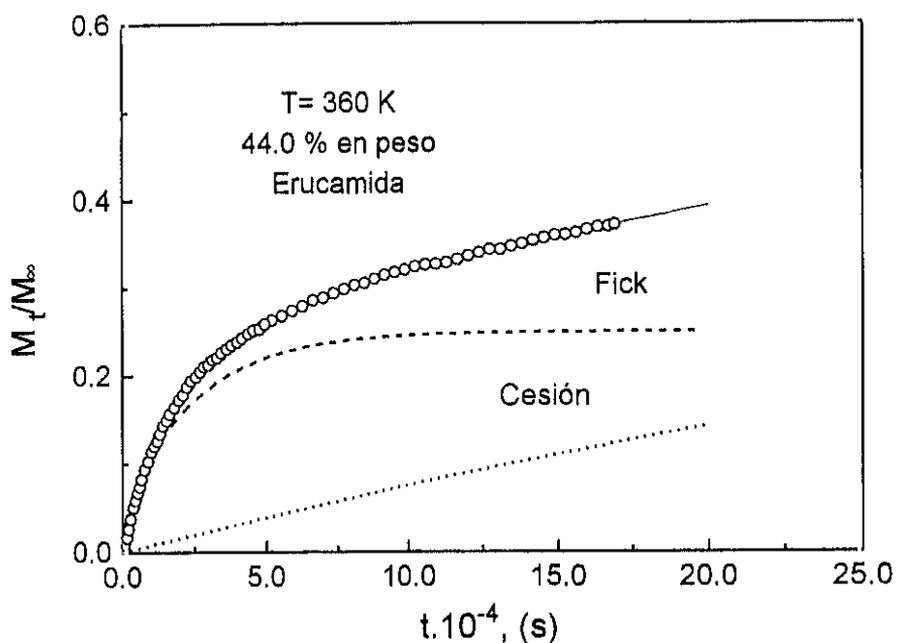


Figura V.60.- Representaci3n de M_t/M_∞ frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores te3ricos (—) calculados mediante la Ecuaci3n V.24., difusi3n de Fick (- -) y difusi3n controlada por la cesi3n desde los gl3bulos (.....). Temperatura de difusi3n, 360 K.

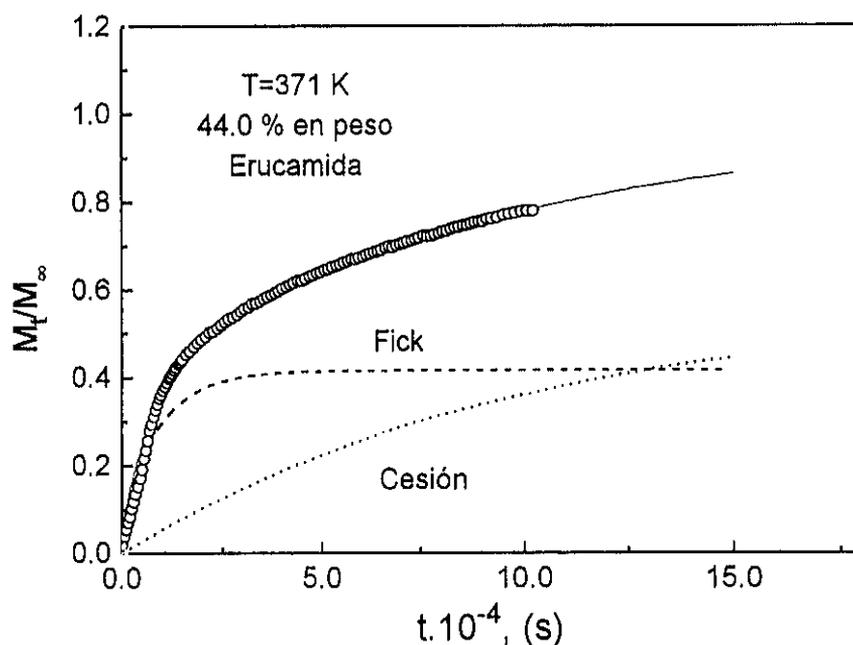


Figura V.61.- Representaci3n de M_t/M_∞ frente al tiempo, resultados experimentales (O), junto con sus valores te3ricos (—) calculados mediante la Ecuaci3n 24., difusi3n de Fick (- -) y difusi3n controlada por la cesi3n desde los gl3bulos (.....). Temperatura de difusi3n, 371 K.

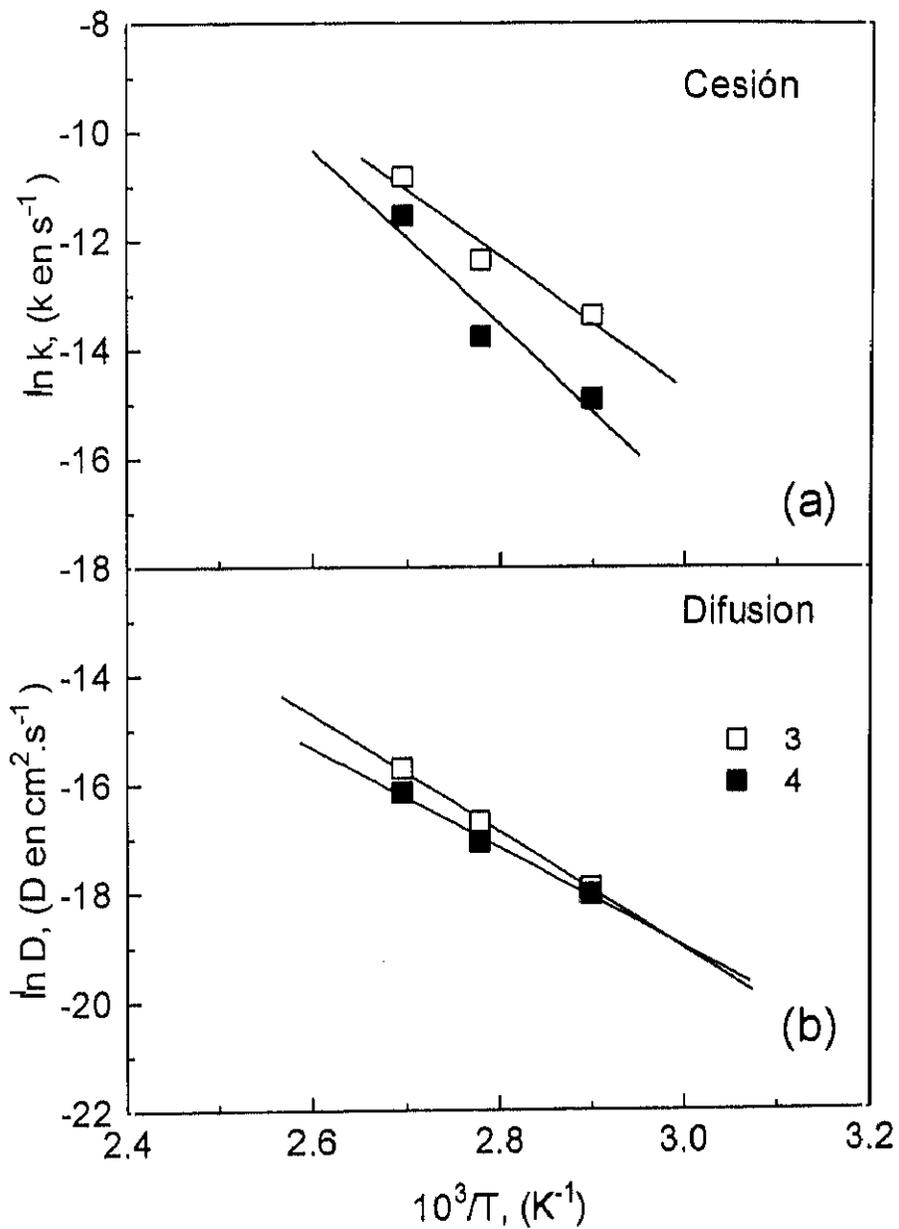


Figura V.62.- Representación de la constante de cesión como $\ln k$ (a), y del coeficiente de difusión como $\ln D$ (a), frente al inverso de la temperatura, para dos muestras de composición: (3) 24.0 % en peso de erucamida y (4) 44.0 % en peso de erucamida.

Tabla V.8
 Coeficientes de difusión D, y Constantes de Cesión k,
 Proporción de Erucamida para Cada Uno de los Procesos
 y Energía de Activación E_a, para Ambos

Muestra	Composición		D, (cm ² .s ⁻¹)	Erucamida, (%, peso)	E _a , (kJ.mol ⁻¹)	k, (s ⁻¹)	Erucamida, (%, peso)	E _a , (kJ.mol ⁻¹)	R ²
	Erucamida, (%, peso)	T, (K)							
1	4.4	345	2.05 10 ⁻⁸	4.4	58	--	--	--	0.992
		360	6.11 10 ⁻⁸						0.992
		371	8.25 10 ⁻⁸						0.989
2	8.0	345	2.62 10 ⁻⁸	8.0	55	--	--	--	0.988
		360	4.90 10 ⁻⁸						0.987
		371	1.04 10 ⁻⁷						0.986
3	24.0	345	1.67 10 ⁻⁸	10.6	90	1.55 10 ⁻⁶	13.4	102	0.998
		360	5.64 10 ⁻⁸	13.0		4.30 10 ⁻⁶	11.0		0.994
		371	1.51 10 ⁻⁷	15.2		2.01 10 ⁻⁵	8.8		0.997
4	44.0	345	1.48 10 ⁻⁸	7.7	76	3.34 10 ⁻⁷	36.3	133	0.999
		360	3.88 10 ⁻⁸	11.0		1.06 10 ⁻⁶	33.0		0.996
		371	1.05 10 ⁻⁷	18.5		9.74 10 ⁻⁶	25.5		0.994

VI. CONCLUSIONES

1. Se ha observado una sola transición vítrea en cada una de las mezclas. Esta transición no varía con la composición, lo cual sugiere que los componentes son incompatibles en el intervalo de composición estudiado. Se ha puesto de manifiesto que el fenómeno de incompatibilidad está también relacionado con la fracción en volumen de la fase amorfa de la matriz (grado de cristalinidad) y con la cantidad de aditivo disperso en la matriz polimérica como un todo y en las regiones amorfas de las esferulitas y/o entre las regiones amorfas que rodean a las mismas.
2. Se ha establecido una relación, mediante medidas de calorimetría diferencial programada (DSC), que permite una descripción cuantitativa entre el grado de dispersión del aditivo en la parte amorfa de las esferulitas de i-PP y/o las regiones (ERUCAMIDA II) que rodea las esferulitas y el exceso de aditivo que forma una fase separada como glóbulos o dropletos dentro de la matriz polimérica. La existencia unívoca de este segundo tipo de (ERUCAMIDA II) ha sido comprobada mediante mezclas preparadas mediante difusión de erucamida en filmes i-PP, así como también en filmes preparados por inmersión en erucamida fundida. En ambos casos la erucamida tiene que estar localizada en las regiones amorfas de las esferulitas y/o en las regiones amorfas que rodean las esferulitas y nunca como glóbulos o dropletos en la matriz polimérica, ya que estos se forman solamente mediante mezclado en seco de erucamida e i-PP.
3. La cinética de cristalización de i-PP en mezclas erucamida/i-PP ha sido estudiada mediante microscopía óptica. Se ha observado una disminución de la velocidad de crecimiento radial de las esferulitas de i-PP, cristalizadas a partir del estado fundido. En otras palabras, la presencia de erucamida en la muestra a una temperatura de cristalización fija T_c , reduce la velocidad de cristalización. Un aumento de T_c a una concentración fija de i-PP reduce también la velocidad de cristalización. La inmiscibilidad del sistema ofrece una explicación lógica del comportamiento observado.

4. La dependencia dinamo mecánica y dieléctrica de los valores de la tangente de pérdida $\tan \delta$ en función de la temperatura, para la erucamida pura, el i-PP puro y una serie de sus mezclas, dentro de un amplio margen de composiciones, han sido examinadas empleando un método de resolución de curvas. De forma general, se ha encontrado empleando la función gaussiana que los ajustes son buenos. En algunos casos el mejor ajuste se consiguió con cinco de estas curvas. El análisis de las relajaciones del i-PP, erucamida y sus mezclas estudiado mediante las técnicas de DMTA y DETA ha puesto de manifiesto que las relajaciones de los componentes presentes no están prácticamente afectadas en las mezclas, con lo que se confirma de nuevo la inmiscibilidad de la erucamida en i-PP.
5. La difusión de erucamida (eru) en polipropileno isotáctico (i-PP), en una primera aproximación, ha sido analizada mediante un modelo de difusión simple de tipo Fickiano. De este análisis se ha llegado a la conclusión de que el sistema se comporta sólomente como aproximadamente Fickiano. Por esto, los datos experimentales se han analizado mediante otro modelo mucho mas adecuado.
6. La difusión de erucamida en filmes de polipropileno isotáctico se puede describir mucho mas precisamente en términos de un modelo de difusión de dos procesos Fickianos en un amplio intervalo tanto de concentración de penetrante en el polímero en función de la temperatura. El proceso total está representado por dos procesos Fickianos simultáneos. El penetrante difunde en el polímero a través de capas amorfas finas entre las laminillas (lamelas) y en las interfases amorfas entre las pilas de laminillas (lamelas) orientadas al azar y entre las esferulitas que están formadas por lamelas. La morfología de los filmes juega un importante papel en los procesos de difusión que tienen lugar en el sistema formado por la erucamida y el poli(propileno) isotáctico.
7. La dependencia de los coeficientes de difusión tanto para el modelo de difusión Fickiano simple D , como para el modelo semiempírico de dos procesos separados de difusión D_1 y D_2 , con la temperatura T siguen una relación del tipo Arrhenius en el intervalo de temperatura investigado. Los valores de las energías de activación estimados se sitúan en el intervalo encontrado para algunos otros aditivos comunes que difunden en el i-PP.

8. Los datos de difusión también han sido empleados para estimar la solubilidad de la erucamida en i-PP en función de la temperatura. Se ha hecho directamente mediante extrapolación de los datos de difusión a un nivel de penetración igual a cero. La erucamida es insoluble (incompatible) en el i-PP para temperaturas por debajo de 313 K. Se ha encontrado una buena correlación mediante la ecuación de Fujita entre el coeficiente de difusión y su respectiva fracción de volumen libre estimada mediante la ecuación de Williams-Landel-Ferry.
9. Paralelamente se han hecho unos estudios similares con el sistema erucamida/poliamida 12, un sistema bastante compatible, obteniéndose unos resultados que por una parte validan los obtenidos para el sistema incompatible formado por la erucamida y el i-PP desde el punto de vista experimental y por otro muestran la diferencia que puede existir del comportamiento de un aditivo y su migración en dos sistemas poliméricos diferentes.
10. Finalmente, se han realizado estudios de desorción dinámica de erucamida a partir de filmes preparados de mezclas de erucamida/i-PP. Los resultados experimentales puede ser interpretados mediante una cinética de desorción de tipo Fickiano simple en muestras cuya erucamida está situada en las zonas amorfas intra e inter-esferulíticas, es decir, hasta composiciones que corresponden a niveles de erucamida en las que aún no está localizada en la matriz polimérica formando glóbulos o dropletos. Los coeficientes de difusión obtenidos son algo mayores que los obtenidos previamente mediante difusión de erucamida en filmes. En parte puede ser explicado teniendo en cuenta que la morfología de los dos tipos de muestras son algo diferentes.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. T. E. Breuer, E. N. Ben Martin, H. Tomlinson y E. C. Leonard, *Proceedings SPE 41st ANTEC '83*, 896 (1983).
2. T. E. Breuer, B., Martin, H., Tomlinson, S. E. Gloyer, y H. Crawford, *Proceedings SPE 42nd ANTEC '84*, 141 (1984)
3. M. M. Molnar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 84 (1974)
4. R. L. Miller en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Editor, N. Bikalers, John Wiley, New York, 1966, Vol. 4. p. 473.
5. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd Ed., Elsevier. Amsterdam, 1990.
6. J. M. Barrales-Rienda, J. González-Ramos y M. Sánchez Chaves, *Polym. J.*, **9**, **6**, 1977.
7. G. St. Jean, M. C. Barreto y G. R. Brown. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1098 (1990)
8. R. E. Wetton en *Developments in Polymer Characterization*, Editor: J. V. Dawkins, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986, Vol. 5, Capítulo 5, p. 179.
9. J. Heijboer, *Kolloid-Z.*, **171**, 7 (1960)
10. J. Heijboer, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 644 (1979)
11. J. M. G. Cowie, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 709 (1979)
12. R. J. Roe, H. Bair y C. Gieniewski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 843 (1974)
13. S. Al-Malaika, M. D. R. J. Goonetilleka y G. Scott, *Polym. Deg. Stab.*, **32**, 231 (1991)
14. D.A. Brentgartner, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1340 (1986)
15. J. Gómez Martinech, comunicación personal.
16. A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.*, **B11**, 57 (1975)
17. N. C. Billingham, en *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, Editores: P. Pospisil, P. P. Klemchuck, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, Vol. 2, Capítulo. 6, p. 249.

18. J. H. Hildebrand y R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd Ed, Reinhold, New York, 1950.
19. V. Stannett y H. Yasuda, en *Crystalline Olefin Polymers*, Editores: R.A. Raff, y K. W. Doak, Interscience, New York, 1964, Part II, Capítulo. 4, p.131.
20. A. Wlochowicz, J. Broda, y C. Slusarczyk, *Acta Polymerica*, **40**, 95 (1989)
21. A. Wlochowicz y J. Broda, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 715 (1991)
22. A. Wlochowicz y J. Broda, *J. Polym. Eng.*, **10**, 71 (1991)
23. A. Wlochowicz, y J. Garbarczyk, *Polym. Int.*, **34**, 253 (1994)
24. M. Bank, J. Leffingwell y C. Thies, *Macromolecules*, **4**, 43 (1971)
25. S. Cimmino, F. E. Karasz y W. J. McKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 49 (1992)
26. A. Escala y R. S. Stein, en *Multiphase Polymers*, Editores: S. L. Cooper y G. M. Estes, *Advances in Chemistry Series*, N° 99, ACS, Washington, D.C., 1979, p. 455.
27. D. R. Norton y A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **19**, 447 (1984)
28. A. Ghijssels, N. Groesbeek y C. W. Yip, *Polymer*, **23**, 1913 (1982)
29. A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1053 (1982)
30. T. Tang y B. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 355 (1994)
31. A. K. Gupta, V. B. Gupta, W. G. Harland y J. P. Berry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4669 (1982)
32. G. K. N. Rashmi y P. K. C. Putai, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B 28**, 25 (1989)
33. D. R. Paul y S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978, Vol. 1.
34. B. Puzánszky, F. Tüdös, A. Kalló y G. Bodor, *Polymer*, **30**, 1399 (1989)
35. W. Wenig y A. Wasiak, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 824 (1993)
36. P. Smith y A. J. Pennings, *Polymer*, **15**, 413 (1974)

37. R. J. M. Zwiers, S. Gogoleswski y A. J. Pennings, *Polymer*, **24**, 167 (1983)
38. D. Parikh y P. J. Phillips, *Polymer*, **30**, 705 (1989)
39. P. J. Phillips *Chem. Rev.*, **90**, 425 (1990)
40. B. Ke, *J. Polym. Sci.*, **50**, 79 (1961)
41. P. Ambrovič y J. Mikovič, *Eur. Polym. J.*, **5**, 371 (1969)
42. A. Nakajima y I. Hamada, *Kolloid Z. Z. Polymere*, **205**, 55 (1965)
43. W. Wenig y H. W. Fiedel, *Makromol. Chem.*, **192**, 85 (1991)
44. E. Martuscelli, M. Canetti y A. Seves, *Polymer*, **30**, 304 (1989)
45. Y. F. Wang y D. R. LLoyd, *Polymer*, **34**, 4740 (1993)
46. T. Okada, H. Saito y T. Inoue, *Polymer*, **34**, 4752 (1993)
47. P. N. Chatuverdi, *Makromol. Chem.*, **188**, 433 (1987)
48. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984)
49. Z. Bartczak, A. Galeski y E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1155 (1984)
50. A. Galeski, M. Pracella y E. Martuscelli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 739 (1984)
51. A. Galeski, Z. Bartczak y M. Pracella, *Polymer*, **25**, 1323 (1984)
52. S. N. Omenyi y A. W. Newmann, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3956 (1976)
53. S. N. Omenyi, A. W. Newmann, W. W. Martin G. M. Lespinard y R. P. Smith, *J. Appl. Phys.*, **52**, 796 (1981)
54. Z. Bartczak , A. Galeski y M. Pracella, *Polymer*, **27**, 537 (1986)
55. A. Galeski, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, **19**, 721 (1981)
56. A. Valenza y D. Acierno, *Eur. Polym. J.*, **30**, 1121 (1994)

57. A. Valenza, F. P. La Mantia, G. B. Demma, V. Romano y D. Acierno, *Polym. Networks Blends*, **1**, 71 (1991)
58. R. Jiang y B. Jiang, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **31**, 1089 (1993)
59. C. Rosa, G. Guerra, R. Napolitano, V Petraccone y B. Pirozzi, *Eur. Polym. J.*, **20**, 937 (1984)
60. H. P. Frank y H. Lehner, *H. J. Polym. Sci., Part C*, **31**, 193 (1970)
61. A. D. Curson, *Proc. Royal Microsc. Soc.*, **7**, 96 (1972)
62. N. C. Billingham, P. D. Calvert, P. Prentice, y T. G. Ryan, *Polym. Preprints, Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.*, **18**, 476 (1977)
63. P. D. Calvert y T. G. Ryan, *Polymer*, **19**, 611 (1978)
64. N. C. Billingham y P. D. Calvert, *in Developments in Polymer Stabilization*, **3**, 139 (1980)
65. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949)
66. R. M. Myasnikova, V. D. Samarskaya, E. S. Obolonkova y E. F. Titova, *Vysokomol. Soyed., A* **22**, 1937 (1980). *Polymer Sci. U.S.S.R.*, **22**, 2122 (1980).
67. G. Natta y P. Corradini, *Nuovo Cimento Suppl.*, **15**, 1 (1960)
68. M. Suzuki, K. Sato, N. Yoshimoto, S. Tanaka y M. Kobayashi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1942 (1988)
69. D. R. Norton y A. Keller, *Polymer*, **26**, 704 (1985)
70. D. C. Bassett y R. H. Olley, *Polymer*, **25**, 935 (1984)
71. R. H. Olley y D. C. Bassett, *Polymer*, **30**, 399 (1989)
72. L. Mandelkern, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 443 (1955)
73. J. Boon y J. M. Azcue, *J. Polym. Sci.*, **6**, 885 (1968)
74. H. D. Keith y F. J. Padden, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1964)

75. H. D. Keith y F. J. Padden, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1286 (1964)
76. H. D. Keith y F. J. Padden, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2409 (1963)
77. D. Turnbull y J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949)
78. L. A. Nielsen y R. F. Landel, *Mechanical Properties of polymers and Composites*. Marcel Dekker. New York. 1994.
79. G. P. Koo, *Plast. Eng.*, **30**, 33 (1974).
80. P. G. Santangelo, K. N. Knagai y C. M. Roland, *Macromolecules*, **27**, 3859 (1994)
81. M. G. García Ramirez, J. Y. Cavaillé, A. Dufresne y P. Tékéli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 2109 (1995)
82. W. Wenig, M. Brose y A. Wasiak, *J. Matt. Sci. Lett.*, **11**, 1525 (1992)
83. R. Elwell, D. Hayward y R. Pethrick, *Polym. Int.*, **30**, 50 (1993)
84. R. W. Seymour, S. Weinhold y S. K. Haynes, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B16**, 337 (1979)
85. A. I. Suvorova, *Makromol. Chem., Macromol. Sym.*, **29**, 309 (1989)
86. P. J. Hains y G. Williams, *Polymer*, **16**, 725 (1975)
87. P. Sakellariou, A. Hassan y R. C. Rowe, *Colloid. Polym. Sci.*, **272**, 48 (1994)
88. N. Kinjo y T. Nakagawa, *Polymer J.*, **4**, 143 (1973)
89. Y. Liu, A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield y P. Ogden, *Macromolecules*, **23**, 968 (1990)
90. L. M. Robeson y J. A. Faucher, *Polym. Lett.*, **7**, 35 (1969)
91. L. A. Belfiore, P. M. Henrichs y S. L. Cooper, *Polymer*, **25**, 452 (1984)
92. M. S. Dionisio, J. J. Moura-Ramos y G. Williams, *Polymer*, **35**, 1705 (1994)
93. D. Parikh y P. J. Phillips, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1259 (1986)

94. N. G. McCrum, *Polym. Lett.*, **2**, 495, (1964).
95. H. A. Flocke, *Kolloid Z.*, **180**, 118, (1962).
96. Y. Wada, Y. Hotta y R. Suzuki, *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 586 (1968).
97. H. Kawai, T. Hashimoto, S. Suehiro y K. Fujita, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 361 (1984).
98. S. K. Roy, T. Kyu y R. J. Manley, *Macromolecules*, **21**, 499 (1988).
99. C. Jourdan, J. Y. Cavallé, y J. Perez, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **7**, 2361 (1989).
100. D. H. Reneker y J. Mazur, *Polymer*, **23**, 401 (1982).
101. R. H. Boyd, *Polymer*, **26**, 323 (1985).
102. E. Passaglia y G. M. Martin, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **68**, 519 (1964).
103. I. Ianamura, H. Ochiai y H. Yanamura, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **12**, 2267 (1974).
104. M. Takayanagi, M. Yoshino y S. Minami, *J. Polym. Sci.*, **61**, S7 (1962).
105. M. Takayagani, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **23**,1 (1963).
106. N. G. McCrum, B. E. Read y G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley, London, 1967.
107. J. M. Pereña, A. Romero y M. Fernández, *Rev. Plást. Mod.* **283**, 55 (1980).
108. B. Martin, J. M. Pereña, J. M. Pastor y J. A. de Saja, *J. Mater. Sci.*, **5**, 1027 (1986).
109. B. E. Read, *Polymer*, **30**, 1439 (1989).
110. R. H. Boyd, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1010 (1979).
111. A. E. Woodward y J. Sauer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **1**, 114, (1958)
112. G. Rotter y H. Ishida, *Macromolecules*, **25**, 2170 (1992).
113. J. K. Gillham, J. A. Benci y R. F. Boyer, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 357 (1976).
114. P. Jacoby, B. H. Bersted, W. J. Kissel y C. E. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*,

24, 461 (1986).

115. R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 378 (1941).
116. J. B. Enns, R. Simha, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B13**, 25 (1977).
117. M. L. Williams, R. F. Landel y J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
118. C. Sawatari y M. Matsuo, *Macromolecules*, **22**, 2968 (1989).
119. Foster, E. O. 1973. *Anna. Rep. CEIDP, National Academy of Sciences*. pp 447-55. Washington, D.C., (1974).
120. T. Umemura, T. Suzuki y T. Kashiwazaki, *IEEE Trans. Elect. Insul.*, **EI-17**, 300 (1982).
121. G. Bánhegyi, F. E. Karasz y Z. Petrović, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 374 (1990)
122. M. Takayanagi, *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan*, **6**, 121 (1963)
123. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 2nd Ed., Cornell University Press, London, 1985.
124. J. M. Barrales-Rienda, "Algunas Consideraciones Actuales de las Funciones y del Comportamiento de los Aditivos en Materiales Polímeros, así como la Valoración de las Mismas", Conferencia Plenaria, en ADITIVOS 91. Reunión Internacional sobre Aditivos y Modificadores de Polímeros. Segovia (Spain) 18-21 Junio 1991.
125. S. B. Harogopad y T. M. Aminabhavi, *Macromolecules*, **24**, 2598 (1991)
126. A. Y. Polishchuk, L. A. Zimina, R. Y. Kosenko, S. I. Belykh, A. L. Iordanskii y G. E. Zaikov, *Polym. Sci. USSR*, **32**, 2117 (1990)
127. J. G. Van Alsten, S. R. Lustig y B. Hsiao, *Macromolecules*, **28**, 3672 (1995)
128. S. R. Lustig, J. G. Van Alsten, y B. Hsiao, *Macromolecules*, **26**, 3885 (1993)
129. C. J. Durning, M. M. Hassan, H. M. Tong y K. W. Lee, *Macromolecules*, **28**, 4234 (1995)
130. P. Y. Furlan, *Macromolecules*, **25**, 6516 (1992)

131. P. Uchytíl, Q. T. Nguyen, R. Clément, J. G. Grosse y A. Essamri, *Polymer*, **37**, 93, (1996)
132. P. F. Nealey, R. E. Cohen y A. S. Argon, *Polymer*, **36**, 3687 (1995)
133. E. Foldes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1581 (1994)
134. T. Aminabhavi, R. S. Khinnavar y R. H. Balundgi, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **33**, 13 (1994)
135. C. M. Balik, *Macromolecules*, **29**, 3025, (1996)
136. J. A. Horas y F. Nieto, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1889 (1994)
137. S. Cohen y D. Tabor, *Proc. R. Soc. London, Serie A*, **291**, 186 (1966)
138. B. J. Briscoe, V. Mustafaev, y D. Tabor, *D. Wear*, **19**, 399 (1972)
139. J. Klein y B. J. Briscoe, *Nature*, **257**, 386 (1975)
140. J. Klein y B. J. Briscoe, *Polymer*, **17**, 481 (1976)
141. J. Klein y B. J. Briscoe *Proc. R. Soc. London, Serie A*, **365**, 53 (1979)
142. J. Klein y B. J. Briscoe *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2057 (1977).
143. R. Jackson y S. R. D. Oldland y A. Pajaczkowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1267 (1968)
144. J. F. Westlake y M. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 319 (1975)
145. R. S. Jackson, S. R. D. Oldland y A. Pajaczkowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1267 (1968)
146. T. Schwarz, G. Steiner y J. Koppelman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3335 (1989)
147. N. J. Cotton, K. D. Bartle, A. A. Clifford y C. J. Dowle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1607 (1993)
148. H. Hayashi y S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 499 (1992)
149. H. Hayashi, M. Saka y S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 2165 (1994)

150. Y. Gondo y T. Utsunomiya, *T. Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 534 (1967)
151. M. Johnson y J. F. Westlake, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1745 (1975)
152. N. C. Billingham, P. D. Calvert y A. Uzunur, *Eur. Polym. J.*, **25**, 839 (1989)
153. J. Crank y G. S. Park, *en Diffusion in Polymers*. Editores: J. Crank y G. S. Park, Academic Press, London, **1968**, Capítulo 1.
154. G. J. van Amerongen, *Rub. Chem. Technol.*, **37**, 1065 (1984)
155. R. J. Pace y A. Datyner, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **17**, 437 (1979)
156. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1410 (1968)
157. B. A. Gronov, V. B. Miller, N. B. Neimann y Yu A. Shlayapnikov, *Int. J. Appl. Radiation Isotopes*, **13**, 281 (1962).
158. M. Dubini, O. Cicchetti, G. P. Vicario y E. Bua, *Eur. Polym. J.*, **3**, 473 (1967)
159. J. G. Van Alsten y S. R. Lustig, *Macromolecules*, **25**, 5069 (1992)
160. J. Y. Moisan, *Eur. Polym. J.*, **16**, 979 (1980)
161. F. C. Schilling y V. L. Kuck, *Polym. Deg. Stab.*, **31**, 141 (1991)
162. T. R. Crompton, *Chemical Analysis of Additives in Plastics*, Pergamon, Oxford, **1977**, Capítulo 1.
163. J. L. García-Fierro y J. V. Alemán, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, (1985)
164. D. J. Enscoe, H. B. Hopfenberg, y V. Stannett, *Polymer*, **18**, 793 (1977)
165. J. L. García-Fierro y J. V. Alemán, *Macromolecules*, **15**, 1145 (1985)
166. R. H. Felder y G. S. Huvard, *en Methods of Experimental Physics*, Editor: R. A. Fava, Academic Press, New York, **1980**, Capítulo 17.
167. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion.*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, **1979**, Capítulo 2.
168. *La Diffusion dans les Solides*. Editores: Y. Adda, y J. Philibert, Presses Universitaires

- de France. 1966.
169. H. S. Carslaw y J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford, 1947).
 170. M. A. Del Nobile, G. Mensitier, P. A. Netti, y L. Nicolais, *L. Chem. Eng. Sci.*, **49**, 633, (1994)
 171. E. Jabbari y N. A. Peppas, *Macromolecules*, **26**, 2175 (1993)
 172. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1, (1961)
 173. C. E. Rogers, en *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Editores: D. Fox, M. Labes y A. Weissberger, Interscience, New York, **1965**, Capítulo 6.
 174. H. B. Hopfenberg, y V. Stannett, en *The Physics of Glassy Polymers*, Editor: R. N. Haward, John Wiley, New York, **1973**, Capítulo 9.
 175. T. Alfrey, *Chem. Eng. News*, **43**, 64 (1965)
 176. A. R. Berens y H. B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978)
 177. H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 2 (1980).
 178. E. Baglay y F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2172 (1955).
 179. A. C. Newns, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1533 (1956).
 180. F. A. Long y D. J. Richman, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 513 (1960).
 181. A. Koshimoto, H. Fujita, H. Odani, M. Kurata y M. Tamura, *M. J. Phys. Chem.*, **64**, 594 (1960)
 182. T. K. Kwei y H. M. Zupko, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 867 (1969)
 183. H. L. Frisch, T. T. Wang, y T. K. Kwei, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 879 (1969)
 184. H. B. Hopfenberg, y H. L. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **7**, 405 (1969)
 185. H. B. Hopfenberg, R. H. Holley y V. Stannett, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 242 (1969)
 186. H. B. Hopfenberg, L. Nicolais y E. Drioli, *Polymer*, **17**, 195 (1976)

187. D. J. Enscoe, H. B. Hopfenberg, y V. Stannett, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 102 (1980)
188. K. K. Kormsmeier, S. L. Lustig y N. A. Peppas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 395 (1986)
189. S. R. Lustig, y N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 533 (1987)
190. J. Luston, *J. in Developments in Polymer Stabilization*, Scott, G., Editor. Applied Science. London. 1980. Vol. **2**, Capítulo 5, p. 185.
191. C. E. Rogers y V. Stannett y M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1406 (1959)
192. A. S. Michaels y R. B. Parker, *J. Polym. Sci.*, **41**, 53 (1959)
193. A. S. Michaels y H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393 (1961)
194. A. S. Michaels y H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961)
195. J. Fuhrmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 303 (1979)
196. K. Yonetake, K. Nagamatsuya y T. Masuko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3409 (1985)
197. R. Hossemann, W. Wilke y J. Baltá Calleja, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **21**, 118 (1966)
198. C. Santa Cruz, N. Stribeck, H. G. Zachmann y F. J. Baltá-Calleja, *Macromolecules*, **24**, 5980 (1991).
199. A. Baumgartner y M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3082 (1987)
200. M. Muthukumar y A. Baumgartner, *Macromolecules*, **22**, 1937 (1989)
201. M. Muthukumar y A. Baumgartner, *Macromolecules*, **22**, 1941 (1989)
202. A. Baumgartner, en *Springer Series in Chemical Physics*; Editores: F. Tanaka, M. Doi y T. Ohta, Springer-Verlag, Berlin, **1989**, Vol. 51.
203. F. Khoury, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **A70**, 29 (1966)
204. A. Peterlin, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 239 (1974)
205. Z. P. Kosovova y S. A. Restlinger, *Vysokomol. Soedin.*, **A 9**, 415 (1967); *Polym. Sci. USSR*, **9**, 468 (1967)

206. A. G. Savin, T. K. Shaposhnikova, V. L. Karpov, T. I. Sogolova, y V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.*, **A 10**, 1584 (1968); *Polym. Sci. USSR*, **10**, 1834 (1968)
207. M. Fernández de Velasco, I. Quijada-Garrido y J. M. Barrales-Rienda, para ser publicado.
208. M. Fernández de Velasco, I. Quijada-Garrido, R. Benavente y J. M. Barrales-Rienda, para ser publicado.
209. C. Matano, *Japan J. Phys.*, **8**, 109 (1933)
210. J. Komiyama y T. Iijima, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1465 (1974)
211. T. Shibusawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **31**, 29 (1993)
212. H. Peters, J. H. Petropoulos y R. McGregor, *J. Soc. Dyers Colour.*, **77**, 704 (1961)
213. H. Fujita, A. Kishimoto y K. Matsumoto, *Trans. Faraday. Soc.*, **56**, 424 (1960)

Presidentes:

Dr. F. García Blanco

Vocales:

Dr. José Luis Lastres Gatuza

Dr. José Luis Gómez Ribells

Dr. José Manuel Perceña Lande

Secretario:

Dr. Juan José Fraire Gómez

En el día de hoy, el Tribunal vino al

pleno y se acordó lo siguiente:

1.º Se declara que el expediente nº 100/1946

está en su momento de ser declarado

apto para ser declarado por unanimidad

el día 10 de octubre de 1946.

El Secretario del Tribunal

Juan Fraire