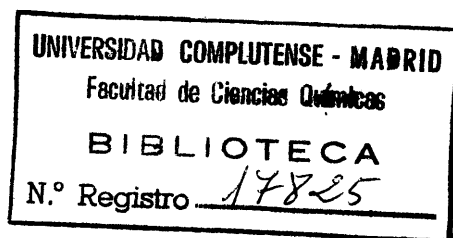


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Físico-Química

**ALEACIONES POLIMERICAS
SEMICRISTALINAS INMISCIBLES.
COMPATIBILIZACION A TRAVES DE
SEPIOLITA**



Consuelo Rodríguez Herrero

Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 243/92

© Consuelo Rodríguez Herrero

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1992.
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-25156-1992**



La Tesis Doctoral de D. CONSUELO RODRIGUEZ

HERRERO

Titulada "ALEACIONES POLIMERICAS SEMICRISTALINAS
INMISCIBLES, COMPATIBILIZACION A TRAVÉS DE SEPIO-
LITAU"

Director Dr. D. JOSE LUIS ACOSTA LUQUE y D. ENRIQUE MORA
LES BERGAS

fue leida en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 11

de OCTUBRE de 19 91, ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. JUAN J. FREIRE GOMEZ

VOCAL D. JOSE L. MATEO LOPEZ

VOCAL D. ARTURO HORTA ZUBIAGA

VOCAL D. JUAN J. IRUIN SANZ

SECRETARIO D. M^a JOSEFA GONZALEZ TEJERA

habiendo recibido la calificación de *Apt. con*

laude por unanimidad

Madrid, a 11 de octubre de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

UNIVERSIDAD: COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD: CIENCIAS QUIMICAS

**TITULO DE LA TESIS: ALEACIONES POLIMERICAS
SEMICRISTALINAS INMISCIBLES.
COMPATIBILIZACION A TRAVES
DE SEPIOLITA**

AUTOR: CONSUELO RODRIGUEZ HERRERO

DIRECTOR DE LA TESIS: JOSE LUIS ACOSTA LUQUE

CONSUELO RODRIGUEZ HERRERO

**ALEACIONES POLIMERICAS
SEMICRISTALINAS INMISCIBLES.
COMPATIBILIZACION A TRAVES DE
SEPIOLITA.**

DIRECTOR: JOSE LUIS ACOSTA LUQUE

PROFESOR DE INVESTIGACION CSIC

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS CSIC

Madrid 1991

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC bajo la dirección de los doctores José Luis Acosta Luque y Enrique Morales Bergas, en estrecha colaboración con la Dra. Irmína Hernández Fuentes, Profesora Titular del departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y Tutora del presente trabajo, a quienes expreso mi agradecimiento.

Asimismo quiero expresar mi agradecimiento al Plan Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico por la concesión de la beca en el área de Nuevos Materiales, así como por la financiación del proyecto MAT 88-0192 que ha permitido la realización de este trabajo. También quiero agradecer su colaboración a la Dra. Amelia Linares, María del Carmen Ojeda, Carmen del Río y Mariano Rodríguez.

A MIS PADRES

INDICE

1.- INTRODUCCION	9
1.1.- BIBLIOGRAFIA	14
2.- EFECTO DE LA SEPIOLITA EN LA MICROESTRUCTURA Y EN LA MORFOLOGIA DE MEZCLAS COMPATIBLES E INCOMPATIBLES BASADAS EN PVF₂	15
2.1.- ANALISIS MECANODINAMICO	18
2.1.1.- Consideraciones Teóricas	18
2.1.2.- Parte Experimental	27
2.1.2.1.- Materiales y Procedimiento de Mezclado	27
2.1.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	27
2.1.3.- Resultados y Discusión	28
2.1.4.- Bibliografía	55
2.2.- FUSION Y CRISTALIZACION NO ISOTERMA	57
2.2.1.- Introducción	57
2.2.2.- Parte experimental	61
2.2.2.1.- Materiales y Procedimiento de Mezclado	61
2.2.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	61
2.2.3.- Resultados y Discusión	62
2.2.4.- Bibliografía	77

2.3.- CRISTALIZACION ISOTERMA: CINETICA	78
2.3.1.- Introducción	78
2.3.2.- Parte Experimental	85
2.3.2.1.- Materiales y Procedimiento de Mezclado	85
2.3.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	85
2.3.3.- Resultados	86
2.3.4.- Discusión	123
2.3.5.- Bibliografía	133
2.4.- CRECIMIENTO ESFERULITICO	134
2.4.1.- Introducción	134
2.4.2.- Parte Experimental	141
2.4.2.1.- Materiales	141
2.4.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	141
2.4.3.- Resultados y Discusión	142
2.4.4.- Bibliografía	174
3.- EFECTO DE LA SEPIOLITA EN LA COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS COMPATIBLES E INCOMPATIBLES BASADAS EN PVF ₂	175
3.1.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA: ANALISIS TERMICO Y ANALISIS MECANODINAMICO	184
3.1.1.- Introducción	184

3.1.2.- Parte Experimental	187
3.1.2.1.- Materiales y Procedimiento de Mezclado	187
3.1.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	187
3.1.3.- Resultados y Discusión	188
3.1.4.- Bibliografía	207
3.2.- ANALISIS DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY- HUGGINS VIA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	208
3.2.1.- Fundamento Teórico	208
3.2.2.- Parte Experimental	212
3.2.2.1.- Materiales y Procedimiento de Mezclado	212
3.2.2.2.- Procedimiento Operativo Termoanalítico	212
3.2.3.- Resultados y Discusión	213
3.2.4.- Bibliografía	230
3.3.- ANALISIS DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY- HUGGINS VIA CROMATOGRAFIA DE GASES INVERSA	231
3.3.1.- Consideraciones Teóricas	231
3.3.2.- Parte Experimental	245
3.3.2.1.- Materiales	245
3.3.2.2.- Técnica Analítica	245
3.3.2.3.- Columnas	246
3.3.2.4.- Procedimiento Operativo	246

3.3.3.- Resultados y Discusión	248
3.3.4.- Bibliografía	261
4.- CONCLUSIONES	263

CAPITULO 1
INTRODUCCION

El avance tan espectacular que ha experimentado la electrónica en los últimos años ha sido en gran parte debido al desarrollo de materiales con propiedades muy especiales. Dentro de estos materiales, los piro-piezoeléctricos cobran una relevancia especial dentro del campo de los sensores físicos o transductores, puesto que ellos por sí mismo son capaces de transformar esfuerzos mecánicos en respuesta eléctrica y viceversa, siendo esta propiedad muy apreciada en campos tan diversos como: acústica, ultrasonido, óptica, transductores de presión, medicina, etc., pero es especialmente en robótica (1) donde estos materiales encuentran su más genuina aplicación, esto es, en determinados desarrollos resulta absolutamente imprescindible disponer de materiales que realicen las mismas funciones que la piel humana, esto es, que sean capaces de

discernir por el tacto si una superficie es lisa o rugosa y si es fría o caliente, y estas funciones las realizan perfectamente los materiales piro-piezoeléctricos.

Desde que se descubrió el fenómeno de la piezoelectricidad en el cuarzo por P. y J. Curie en 1880 hasta nuestros días, se han desarrollado una gran cantidad de materiales inorgánicos de extraordinarias cualidades piro-piezoeléctricas, entre los que merece la pena destacar las cerámicas especiales del tipo titanato de bario o mezclas de titanato de plomo y zirconato de plomo. Cualquiera de estos materiales son pulverulentos, duros, rígidos, densos, con malas propiedades mecánicas, difíciles de obtener a gran escala, imposibles de conformar en perfiles complejos y además caros.

A fin de obviar estas dificultades que suponen de hecho una limitación a su aplicación, se inició el estudio y la síntesis de materiales poliméricos con características piro-piezoeléctricas y que además destacaran entre sus propiedades la de ser fácilmente procesables, que tuvieran capacidad para adoptar formas complejas y que tuvieran buenas propiedades mecánicas, además de ser más económicos. Fruto de estos estudios fueron descubriéndose materiales que poseían intrínsecamente la propiedad buscada (poliglutamatos, acetatos de celulosa, polióxido de propileno, etc.), materiales que por un mecanismo de estirado y polarización adquirían dicha propiedad (polifluoruro de vinilideno, polifluoruro de vinilo, policloruro de vinilo, policarbonatos, polimetacrilatos, etc.) y otros polímeros que adoptando la forma de filmes delgados tenían una piro-piezoelectricidad débil (polipropilenos, poliestirenos, polietilenos, etc.). Todos ellos se encuentran referenciados y descritos en la literatura científica especializada. (2-7).

De entre todos ellos el polifluoruro de vinilideno (PVF_2 en adelante) se ha convertido desde que se descubrió su piro-piezoelectricidad en 1972 en el polímero

estrella, despertando el máximo nivel de interés, curiosidad e investigación entre los existentes, como lo demuestran los más de mil artículos aparecidos hasta el día de hoy relacionados con él y sus características electrónicas. En base a él se empezaron a desarrollar tímidamente otros materiales poliméricos que tuvieran mejores propiedades piro-piezoeléctricas, mejores propiedades mecánicas o ambas a la vez; así se lograron sintetizar algunos materiales piro-piezoeléctricos bien por copolimerización o bien por mezclado de PVF_2 con polimetacrilatos o polímeros fluorados (8), dada la perfecta compatibilidad que presentan los componentes en sus mezclas o copolímeros, conservándose de esta forma buena parte de las características piro-piezoeléctricas del polímero original.

Parece claro que una de las principales limitaciones o dificultades que presenta la obtención de nuevos materiales poliméricos piro-piezoeléctricos basados en mezclas de PVF_2 estribaría en su baja compatibilidad frente a la mayoría de los polímeros. Cuando una mezcla potencialmente piro-piezoeléctrica es incompatible, contiene fases e interfases no electroactivas que suponen una barrera al movimiento de las cargas eléctricas a su través, razón por la cual disminuye enormemente o desaparece su eficacia piro-piezoeléctrica. Por tanto la síntesis de nuevos materiales piro-piezoeléctricos basados en mezclas de PVF_2 con polímeros convencionales o no, está condicionada a una compatibilización previa, compatibilización que en el momento actual es posible gracias a la aplicación de determinados procedimientos (9) como: modificación de la estructura química, copolimerización de bloque e injerto, formación de redes interpenetrantes, introducción de grupos interactantes (transferidores de carga, puentes de hidrógeno, agrupaciones ácido-base, pares de iones, etc.), introducción de compuestos inorgánicos finamente divididos (10-15), introducción de otros polímeros

(16), etc. La eficacia de cualquiera de estos métodos viene condicionada con la termodinámica de la interacción entre ambos polímeros, entendiéndose por interacción un término que engloba las fuerzas de atracción o repulsión debidas a las agrupaciones químicas que pudieran existir en o entre las cadenas del sistema de polímeros objeto de estudio.

En el presente trabajo se aborda la síntesis de un nuevo material potencialmente piro-piezoeléctrico basado en polifluoruro de vinilideno/poliestireno. Habida cuenta que este sistema es totalmente incompatible a cualquier composición de mezcla, se investigan las posibilidades que presenta la sepiolita en la compatibilización del mencionado sistema, llevándose a cabo un estudio completo para conocer el efecto que ejerce la mencionada carga tanto en la microestructura como en la compatibilidad del sistema elegido. Se realiza un estudio paralelo con el sistema polifluoruro de vinilideno/polimetacrilato de metilo, mezcla compatible en todo el rango de composiciones, a fin de comparar los resultados.

1.1.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.J. Gutierrez Monreal y C.M. Mari, *Sensors y Actuators*, 12 (2) (1987) 129.
- 2.- R. Hayakawa y Y. Wada, *Adv. Polym. Sci.*, 11 (1973) 1.
- 3.- S.B. Lang, *Ferroelectrics*, 67 (1986) 223.
- 4.- S.B. Lang, *Ferroelectrics*, 74 (1987) 109.
- 5.- R. Gerhard-Multhaupt, *Ferroelectrics*, 75 (1987) 385.
- 6.- T. Furukawa, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 24 (3) (1989) 375.
- 7.- T.C. Hsu y P.H. Geil, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1219.
- 8.- B.S. Morra y R.S. Stein, *J. Polym. Sci.*, 20 (1982) 2261.
- 9.- G. Olabisi, L. M. Robenson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press (1979).
- 10.- T. Pazonyi y M. Dimitrov, *Rubber Chem. Technol.*, 40 (1967) 1119.
- 11.- V.N. Kolezney et al., *Polym. Sci., USSR*, 13 (1971) 62.
- 12.- N.G. Gaylord, *Chemtech.*, 6 (1976) 392.
- 13.- N.K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32 (1986) 5247.
- 14.- D.C. McCarthy, Tesis Doctoral, Lehigh University (USA) (1984).
- 15.- Yu. S. Lipatov, A.E. Nesterov y V.K. Shifrin, *Dokl. Akad. Nauk, USSR*, 276 (1984) 405.
- 16.- Y.F. Chong, S.Y. Lel y S.H. Goh, *Eur. Polym. Sci.*, 26 (10) (1990) 1145.

CAPITULO 2

**EFECTO DE LA SEPIOLITA EN LA
MICROESTRUCTURA Y EN LA MORFOLOGIA
DE MEZCLAS COMPATIBLES E
INCOMPATIBLES BASADAS EN PVF₂**

Tal y como comentábamos en la introducción general de la presente Memoria, una de las vías más importantes de que se dispone en la actualidad para profundizar en el conocimiento de cualquier material, es investigar su microestructura y su morfología, máxime cuando se investigan determinados tipos de sistemas poliméricos complejos, como son los formados por mezclas de polímeros compatibles o incompatibles y aditivos inorgánicos y que constituyen los sistemas de partida en el presente estudio.

Para conocer la microestructura y morfología de nuestros sistemas y cómo las mencionadas propiedades cambian por efecto de diferentes circunstancias, hemos abordado en el presente capítulo un estudio con el que pretendemos profundizar en el efecto bien de la incorporación de sepiolita o bien de los cambios composicionales de

los sistemas básicos seleccionados para nuestro trabajo, en una serie de características muy importantes desde el punto de vista microestructural y morfológico como son: los cambios que se producen en las transiciones térmicas de primer y segundo orden de los componentes individuales en los diferentes sistemas, los cambios que se producen en la morfología y en la cinética del crecimiento esferulítico, los cambios texturales, etc.

Para llevar a cabo el mencionado estudio, hemos elegido como técnicas de trabajo y estudio las siguientes: espectroscopía mecano-dinámica, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido. En base a estas técnicas hemos realizado los estudios que se exponen a continuación.

2.1.- ANALISIS MECANODINAMICO

2.1.1.- CONSIDERACIONES TEORICAS

Una de las herramientas más poderosas con que cuenta en la actualidad la ciencia de los polímeros en cuanto a caracterización de los materiales, es la espectroscopía mecano-dinámica (1-5), técnica con la que se mide la respuesta de un material a un esfuerzo periódico, generalmente sinusoidal, de tal modo que se produce una

deformación también sinusoidal, aunque desfasada respecto a la causa que lo origina.

El desfase está motivado por el tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse y es el que nos proporciona abundante información acerca de las diferentes formas de relajación de la cadena polimérica.

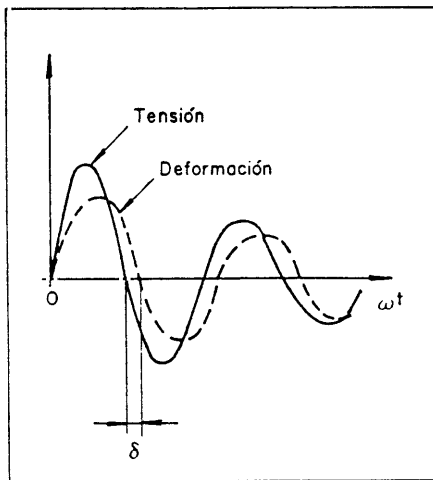


Figura 2.1.1.- Relación entre tensión y deformación en un análisis mecanodinámico.

Si consideramos una deformación sinusoidal de amplitud σ_0 y frecuencia:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad /2.1.1/$$

donde ω es la pulsación del movimiento vibratorio, la respuesta producida será un esfuerzo de amplitud σ_0 , con un ángulo de desfase δ respecto a la

deformación, como se representa en la figura 2.1.1. La expresión de las magnitudes involucradas, en notación compleja, es la siguiente:

$$\epsilon = \epsilon_0 \operatorname{sen} \omega t = \epsilon_0 \operatorname{expi} \omega t \quad /2.1.2/$$

$$\sigma = \sigma_0 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \operatorname{expi}(\omega t + \delta) \quad /2.1.3/$$

Los resultados mecano-dinámicos son dados, generalmente, en términos del módulo de cizalla, G, pero análoga notación se puede seguir para el módulo de Young, E.

$$G = E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad /2.1.4/$$

Dos serán las cantidades que se podrán determinar: un módulo y un ángulo de desfase o término de amortiguamiento. La tensión aplicada puede presentarse como un vector que se descompone en dos componentes, uno en fase con la deformación y otro desfasado 90° (figura 2.1.2).

$$E = \frac{\text{tensión}}{\text{deformación}} = E' + iE'' \quad /2.1.5/$$

siendo E el módulo elástico, E' la parte real del módulo y E'' la parte

imaginaria. La parte real del módulo complejo (módulo de almacenamiento) presenta un descenso acusado cuando se representa en función de la temperatura, mientras que la parte imaginaria del módulo complejo (módulo de pérdidas) presentará un máximo en la zona de relajación del polímero cuando se representa igualmente frente a la temperatura.

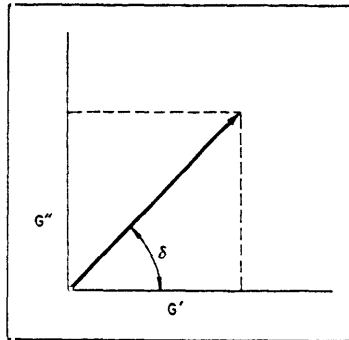


Figura 2.1.2.- Diagrama de Armand

En la expresión /2.1.5/ las componentes real e imaginaria del módulo se pueden determinar a través de la expresión:

$$E' = (\sigma_o / \epsilon_o) \cos \delta \quad /2.1.6/$$

$$E'' = (\sigma_o / \epsilon_o) \sen \delta \quad /2.1.7/$$

El ángulo que representa el tiempo de retraso entre la tensión aplicada y la

deformación es δ y está definido por el factor de disipación:

$$\text{Tan } \delta = \frac{E'}{E''} \quad /2.1.8/$$

La $\text{tan } \delta$ es el término de amortiguamiento, factor de disipación o damping. El damping es, a menudo, el indicador más sensible de todas las clases de movimientos moleculares que se den en un material, independientemente de su estado, y por esta razón, el valor absoluto del damping, a la temperatura y frecuencia en que la transición alcanza su máximo valor es de gran interés. Generalmente cualquier estudio mecanodinámico comporta la interpretación del llamado espectro de relajación, que se obtiene de la representación gráfica de la $\text{tan } \delta$ frente a la temperatura, cuando se trabaja a frecuencia constante, o frente a la frecuencia cuando se trabaja a una temperatura constante.

Aplicación de la espectroscopía termo-mecanodinámica al estudio de la microestructura

Los ensayos dinámicos son especialmente sensibles tanto a la estructura física como a la química de los materiales poliméricos (6-11) entendiéndose también como estructura física la separación de fases en mezclas incompatibles. El estudio de las variables dinámicas en los sistemas mencionados, nos posibilita el conocimiento de: temperaturas de transición, espectros de relajación, cristalinidad y orientación molecular en polímeros cristalinos, entrecruzamiento, separación de fases y muy

especialmente posibilita el estudio de la interfase carga-polímero en materiales compuestos, así como explicar su comportamiento mecánico en función de un gran número de variables.

De entre todas las características señaladas cobra un especial interés la temperatura de transición vítrea, a partir de la cual es posible interpretar muchos de los comportamientos del material cuando se ve sometido a cualquier esfuerzo mecánico, térmico o eléctrico. La temperatura de transición vítrea nos define la zona (temperatura) a la que cualquier material polimérico vidrioso y duro se transforma en otro viscoso y flexible (pero de igual estructura química) al traspasar el umbral de la T_g . Este tipo de transición, se llama transición vítrea o transición de segundo orden, y aparece a una temperatura característica para cada material polimérico que se denomina T_g . La temperatura de transición vítrea es una propiedad exclusiva de la fase amorfa de los polímeros.

Dentro del análisis mecanodinámico, el estudio de la temperatura de transición vítrea nos permite conocer la estructura de los homopolímeros por la simple interpretación del espectro de relajación y más concretamente a partir de la posición y forma del pico de T_g , puesto que los desplazamientos que sufre la T_g son siempre atribuibles a cristalizaciones, orientaciones, entrecruzamientos, plastificación interna, etc, siendo siempre la extensión de estos desplazamientos función de la magnitud que alcance en cada caso la propiedad en estudio.

Cuando se trata de composites, la espectroscopía termo-mecanodinámica es una técnica que nos posibilita el estudio de la interfase carga-polímero. Y por último, cuando se trata de mezclas, la estructura de las fases y la compatibilidad es perfectamente deducible de la interpretación de las transiciones vítreas obtenidas a

través de la espectroscopía termo-mecanodinámica (2, 12 y 13) siguiendo los siguientes criterios: los polímeros simples (homopolímeros) que no se mezclan nos darán en el correspondiente espectro mecanodinámico las transiciones vítreas independientes y en la misma posición que los homopolímeros de partida; cuando los homopolímeros son total o parcialmente miscibles, las mezclas resultantes tendrán, o una sola transición (para polímeros totalmente miscibles), o dan transiciones que se desplazan la una hacia la otra (para polímeros parcialmente miscibles). Tanto en el caso de una mezcla total como parcial, la posición de las transiciones vítreas que resultan es siempre función de la composición inicial de los homopolímeros en la mezcla.

Transiciones vítreas de los componentes

En el caso del espectro de relajación del polifluoruro de vinilideno (PVF₂) se puede apreciar una serie de transiciones que se corresponden con diferentes tipos de movimientos internos (14) (figura 2.1.3). La relajación γ se atribuye a la fase amorfa y corresponde a los movimientos restringidos de las cadenas (15) o, más específicamente, a las rotaciones de las cadenas en las regiones amorfas (16). La relajación β , se asocia a la transición vítrea y corresponde a los movimientos microbrownianos de los segmentos amorfos (16-18). La relajación β' también ocurre en las regiones amorfas y ha sido atribuida a los plegamientos de las cadenas (16). Por último la relajación α ha sido atribuida por algunos autores (19,20) a las regiones amorfas, y por otros (15,18 y 21) a las cristalinas. Esta relajación α se asocia a los movimientos moleculares que alteran la dirección dipolar solamente a lo largo del eje de la cadena y no perpendicularmente al mismo.

Tanto las relajaciones α como la β son anisótropas con respecto a la orientación de las cadenas (22-24); dicha anisotropía ha sido atribuida a las características de la fase amorfa (22,23) o a la forma y orientación de los cristalitas (24).

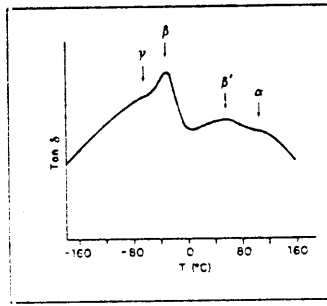


Figura 2.1.3.- Espectro de relajación del PVF_2

En el caso del polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestireno (PS) los espectros de relajación se pueden ver en la figura 2.1.4.

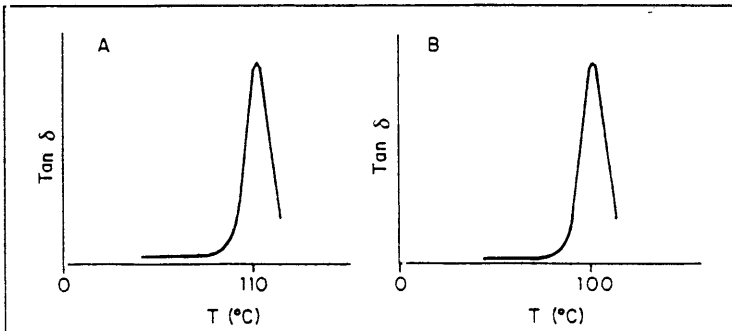


Figura 2.1.4.- Espectros de relajación de: A) PMMA y b) PS

El estudio de las propiedades dinámicas de los polímeros cristalinos resulta complicado por la naturaleza multifásica y a veces multitransicional de su estructura y por su carácter viscoelástico; este problema se complica aún más por la incorporación bien de otro polímero amorfo o cristalino o bien de cargas rígidas de tipo pulverulento, debido a que se crean nuevas fases, apareciendo una interfase carga-polímero, dando lugar a cambios de módulos, aparición o desaparición de relajaciones, desplazamientos de las temperaturas a las que aparecen dichos módulos, etc. (25-27). En el caso de los composites estos cambios no solo se deben, como cabría suponer, a la adhesión carga-polímero, sino también a la existencia de una interfase compleja con una estructura morfológica y conformacional diferente a la matriz del polímero puro, con unas propiedades mecanodinámicas diferentes a las que posee el polímero base.

La aparición de ésta fase compleja se manifiesta por el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea del compuesto y/o por la aparición de nuevas relajaciones (incluso modificación o desplazamiento de las ya existentes) a temperaturas comprendidas entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de las muestras, fruto de interacciones específicas entre las dos estructuras ordenadas de diferente naturaleza.

En el presente apartado, se estudia el efecto de la sepiolita en la microestructura de dos sistemas cristalinos diferentes: uno compatible, el polifluoruro de vinilideno/polimetacrilato de metilo ($PVF_2/PMMA$) y otro no compatible, el polifluoruro de vinilideno/poliestireno (PVF_2/PS), analizándose para ello, los espectros de relajación y los módulos obtenidos mediante estos ensayos mecanodinámicos.

2.1.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.1.2.1.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Los materiales empleados fueron el polifluoruro de vinilideno (PVF₂) que nos fue suministrado por Penwalt Corp. (UK), bajo el nombre comercial Kynar 720 en forma granular; el Polimetacrilato de metilo (PMMA) suministrado por Repsol Química S.A. en forma de perlas; poliestireno (PS) suministrado por BASF Española en forma granular, y sepiolita (SEP) suministrado por Tolsa S.A. bajo el nombre comercial de Pansil en forma micronizada.

Esta sepiolita fue incorporada a la mezcla polimérica en estado fundido en un Reómetro de par de torsión tipo Brabender, utilizando una cámara de mezclado para termoplásticos tipo W-60, inicialmente calentada a una temperatura de 220 °C; la velocidad de los rotores fue fijada en 60 rpm y la mezcla permaneció en la cámara por espacio de 15 minutos una vez estabilizado el par.

2.1.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Los ensayos mecanodinámicos se realizaron en un viscoelastómetro marca Metravib, aplicando la técnica de vibración forzada bajo tensión-compresión. Los ensayos se realizaron a 5 Hz de frecuencia, utilizando probetas de dimensiones 1 x 12 x 20 mm aproximadamente, obtenidas a partir de las diferentes mezclas.

2.1.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas 2.1.I y 2.1.II se recogen los datos obtenidos tanto del módulo de almacenamiento E' , como del módulo de pérdidas E'' a 25 °C, para las muestras reseñadas y en las figuras 2.1.5 a 2.1.16 se representan las variaciones del término de amortiguamiento $\tan \delta$ frente a la temperatura para cada familia a los tres porcentajes de sepiolita utilizados, todos ellos registrados a una frecuencia de 5 Hz.

De los resultados obtenidos se puede deducir lo siguiente:

Efecto de la sepiolita en los módulos dinámicos del PVF₂ puro o mezclado

La incorporación de la sepiolita en el PVF₂ provoca cambios importantes, observándose un aumento tanto en el módulo de pérdidas como en el módulo de almacenamiento, tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de sepiolita.

Cuando la sepiolita actúa sobre las mezclas PVF₂/PMMA ocurre el mismo fenómeno, es decir, al aumentar la concentración de sepiolita en las mezclas, aumentan tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdidas.

Este mismo efecto se observa en el módulo de almacenamiento E' cuando la sepiolita se incorpora en la mezcla PVF₂/PS; en el módulo de pérdidas en cambio, se observa una disminución al aumentar la concentración de sepiolita, para luego aumentar enormemente a concentraciones altas de sepiolita.

Tabla 2.1.1.- Módulos dinámicos de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		MODULOS (25 °C)	
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	E' (GPa)	E'' (MPa)
PM-1	100/0	0	1.82	86.8
PM-11	100/0	5	2.19	100.0
PM-21	100/0	10	2.79	151.0
PM-31	100/0	20	3.68	565.0
PM-2	90/10	0	2.07	113.0
PM-12	90/10	5	2.64	129.0
PM-22	90/10	10	2.70	146.0
PM-32	90/10	20	3.52	179.0
PM-4	70/30	0	1.56	148.0
PM-14	70/30	5	1.78	142.0
PM-24	70/30	10	1.91	178.0
PM-34	70/30	20	2.60	190.0
PM-6	50/50	0	1.93	164.0
PM-16	50/50	5	2.00	166.0
PM-26	50/50	10	2.31	216.0
PM-36	50/50	20	3.58	320.0
PM-7	30/70	0	2.30	199.0
PM-17	30/70	5	2.60	260.0
PM-27	30/70	10	2.36	223.0
PM-37	30/70	20	2.80	243.0
PM-8	10/90	0	2.55	210.0
PM-18	10/90	5	2.80	249.0
PM-28	10/90	10	3.15	268.0
PM-38	10/90	20	3.99	278.0
PM-9	0/100	0	---	---
PM-19	0/100	5	---	---
PM-29	0/100	10	---	---
PM-39	0/100	20	---	---

Tabla 2.1.II.- Módulos dinámicos de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		MODULOS (25 °C)	
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	E' (Gpa)	E'' (Mpa)
PS-2	90/10	0	1.88	148.0
PS-12	90/10	5	1.98	118.0
PS-22	90/10	10	2.53	104.0
PS-32	90/10	20	3.81	96.0
PS-3	70/30	0	2.20	150.0
PS-13	70/30	5	2.65	92.8
PS-23	70/30	10	2.55	80.0
PS-33	70/30	20	3.70	170.0
PS-4	50/50	0	2.26	59.4
PS-14	50/50	5	2.89	82.1
PS-24	50/50	10	2.41	57.0
PS-34	50/50	20	2.83	106.0
PS-5	30/70	0	2.05	81.6
PS-15	30/70	5	2.91	63.3
PS-25	30/70	10	3.00	75.0
PS-35	30/70	20	3.68	98.0
PS-6	10/90	0	2.72	103.0
PS-16	10/90	5	2.89	53.5
PS-26	10/90	10	2.99	55.6
PS-36	10/90	20	3.30	73.0
PS-7	0/100	0	---	---
PS-17	0/100	5	---	---
PS-27	0/100	10	---	---
PS-37	0/100	20	---	---

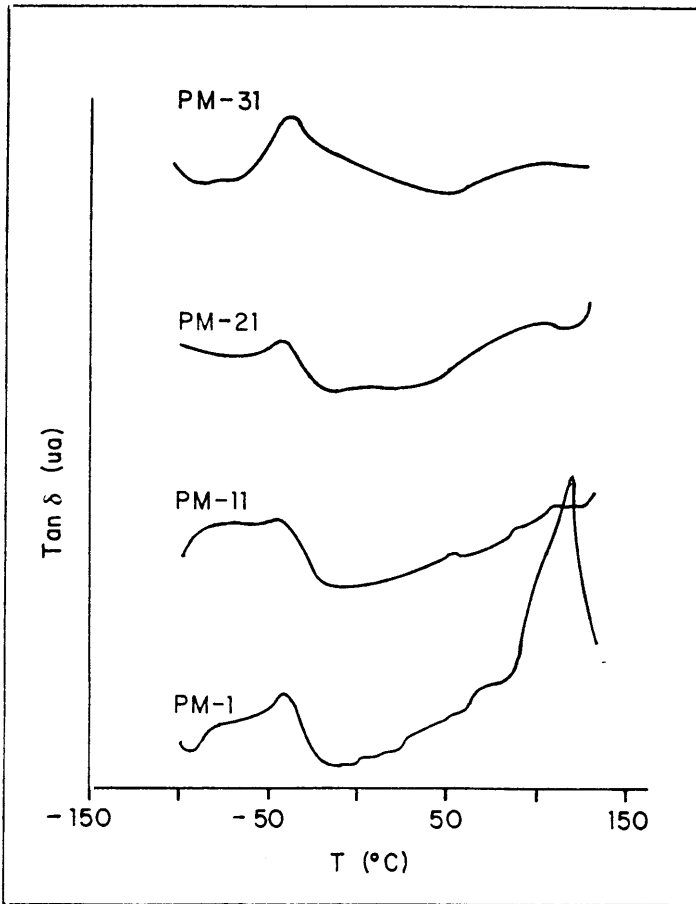


Figura 2.1.5.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para el PVF_2 a los tres porcentajes de carga utilizados a una frecuencia de 5 Hz.

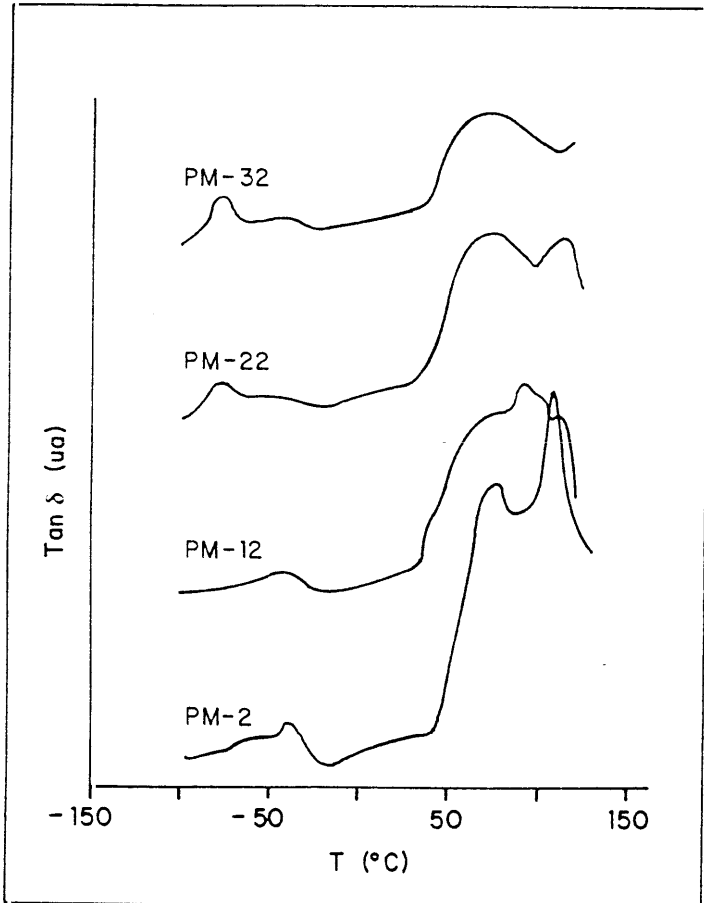


Figura 2.1.6.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PMMA (90/10), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

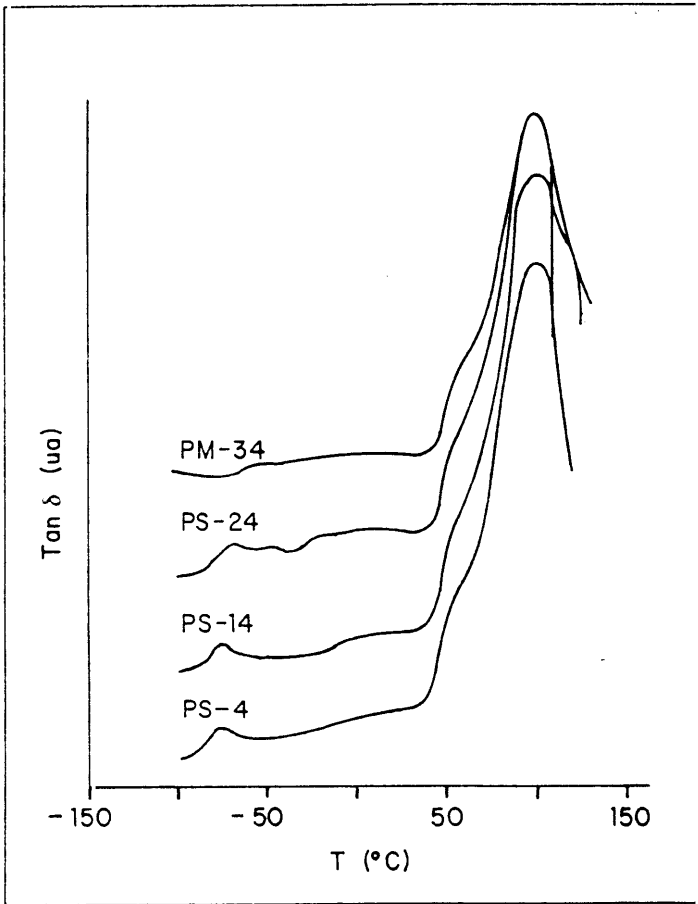


Figura 2.1.7.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PMMA (70/30), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

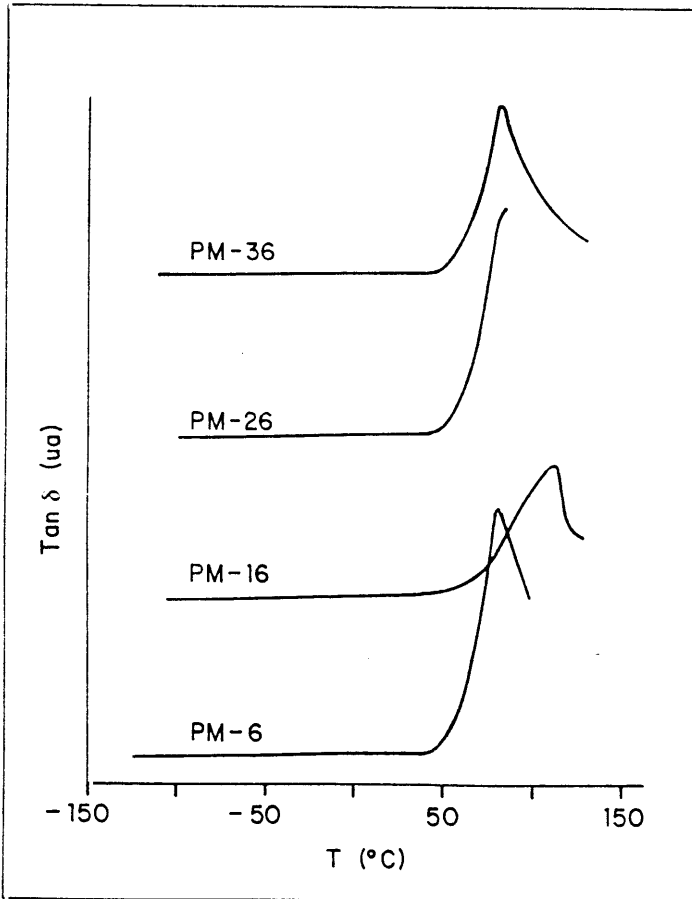


Figura 2.1.8.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PMMA (50/50), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

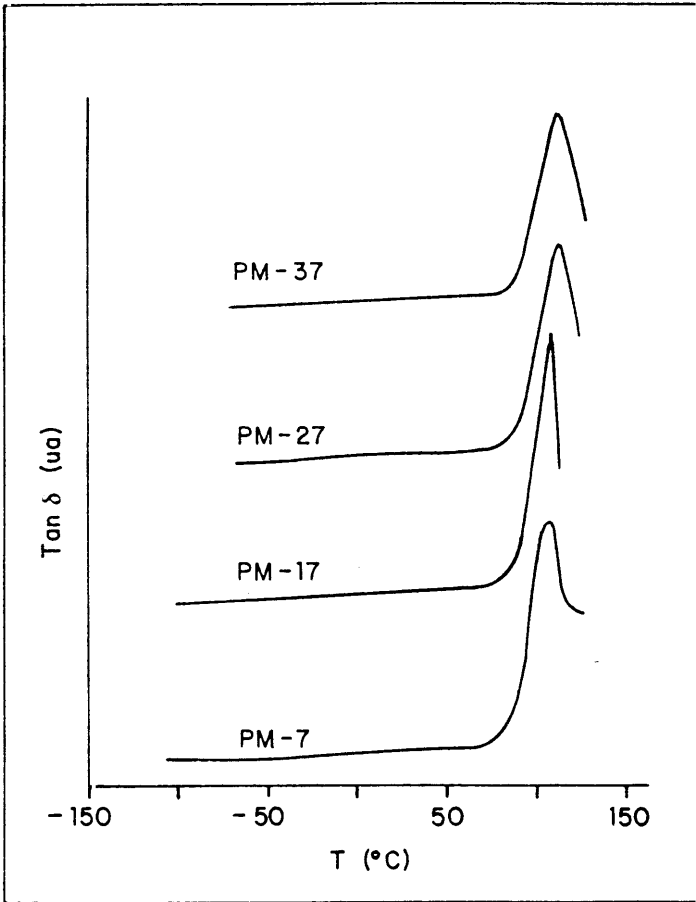


Figura 2.1.9.- Variación del amortiguamiento $Tan \delta$ frente a la temperatura para la mezcla $PVF_2/PMMA$ (30/70), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

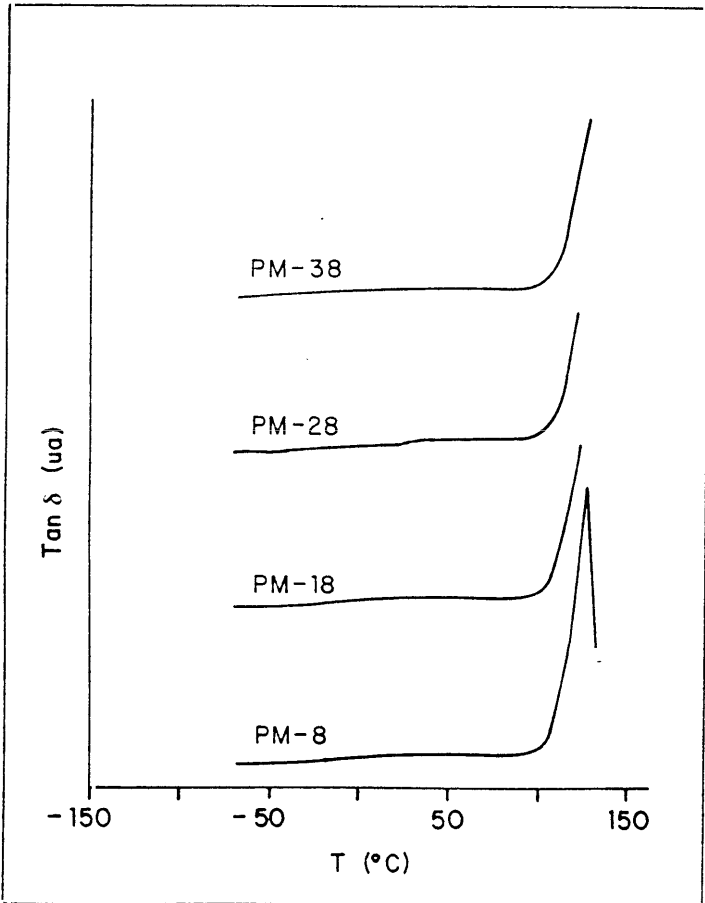


Figura 2.1.10.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF₂/PMMA (10/90), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

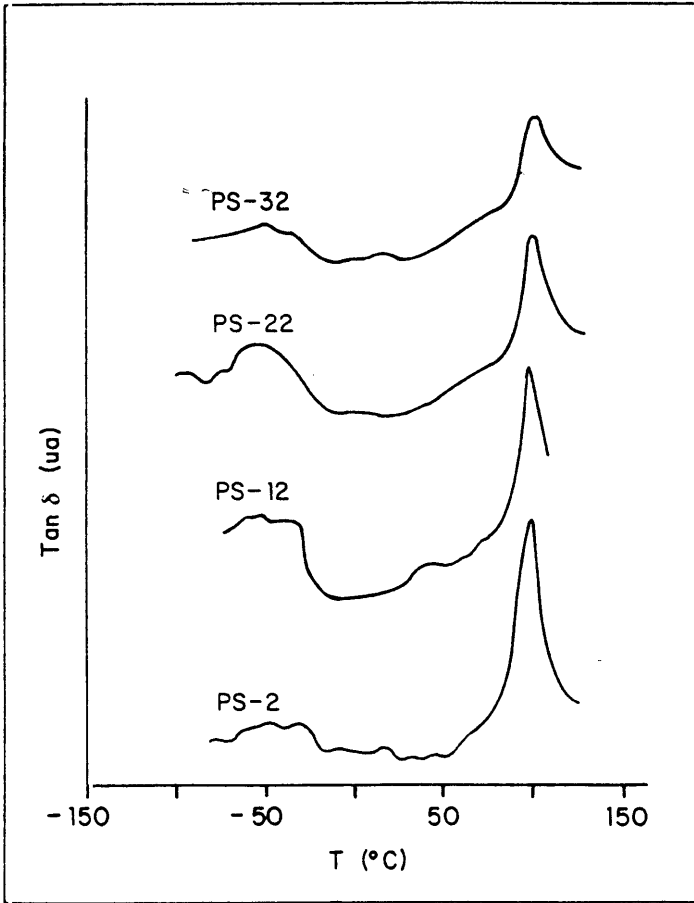


Figura 2.1.11.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PS (90/10), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

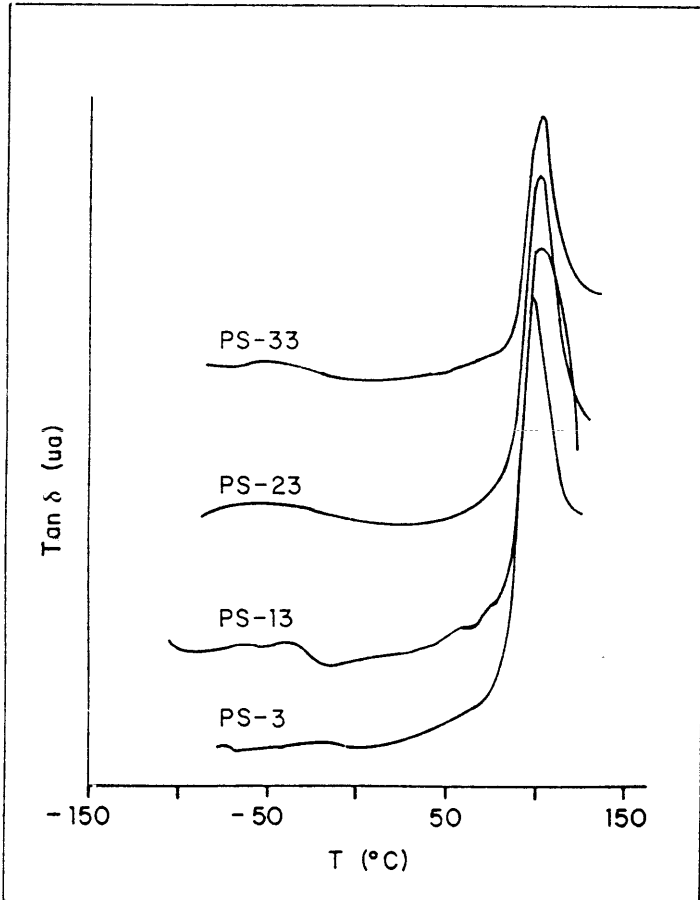


Figura 2.1.12.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF₂/PS (70/30), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

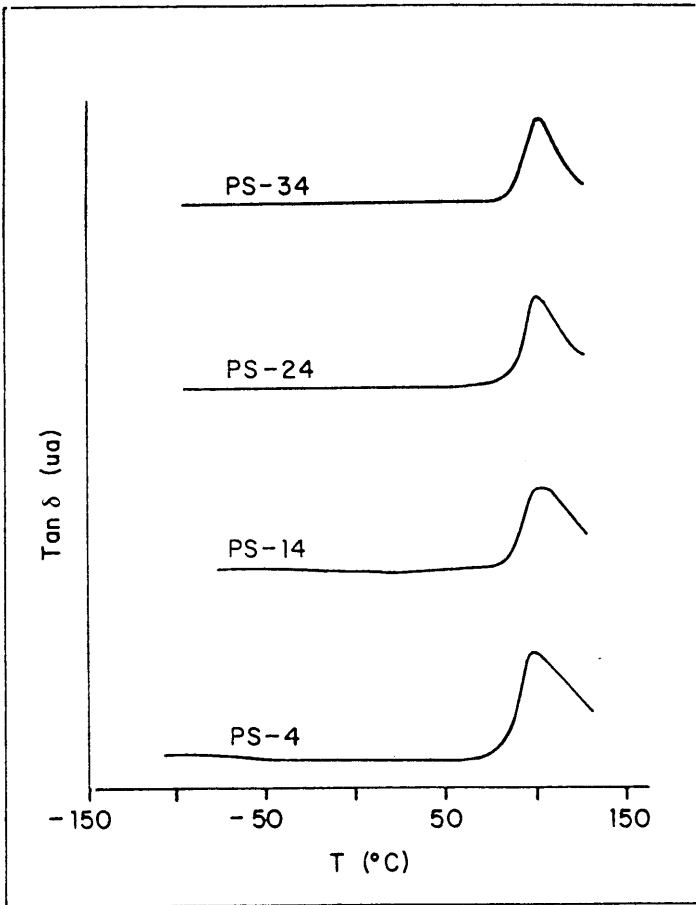


Figura 2.1.13.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PS (50/50), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

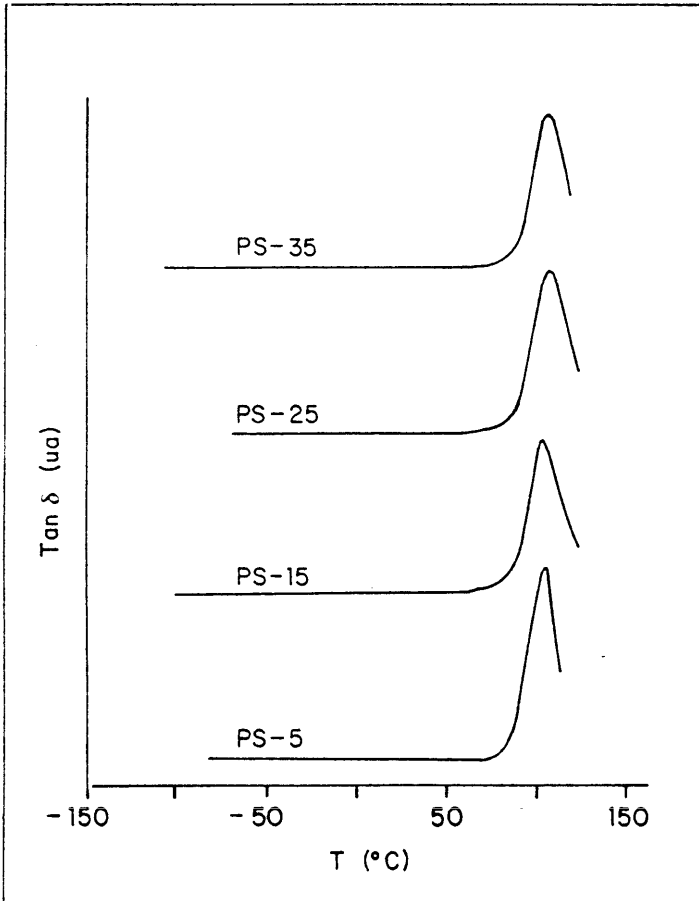


Figura 2.1.14.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PS (30/70), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

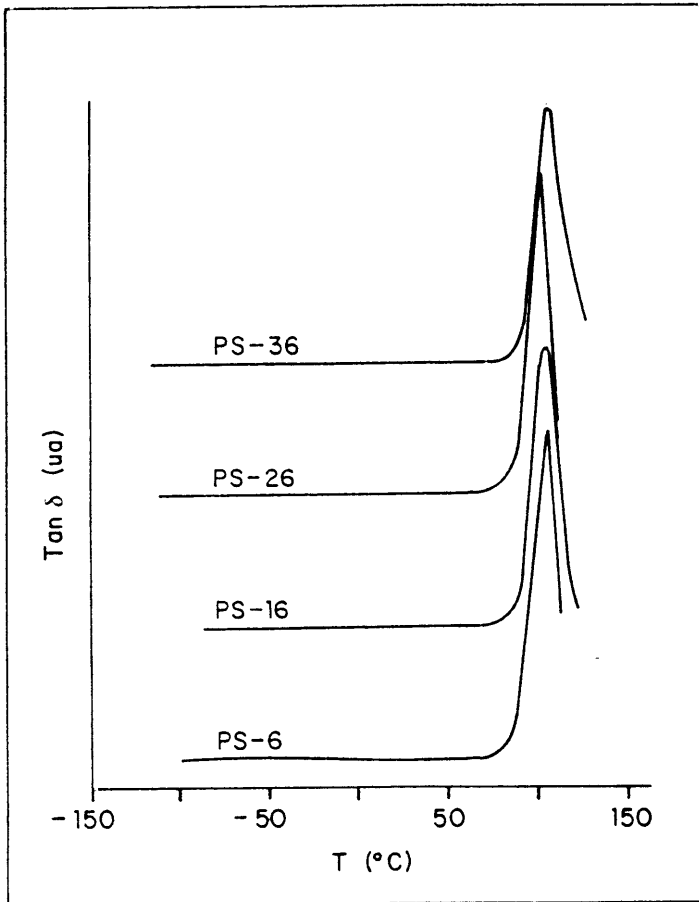


Figura 2.1.15.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para la mezcla PVF_2/PS (10/90), a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

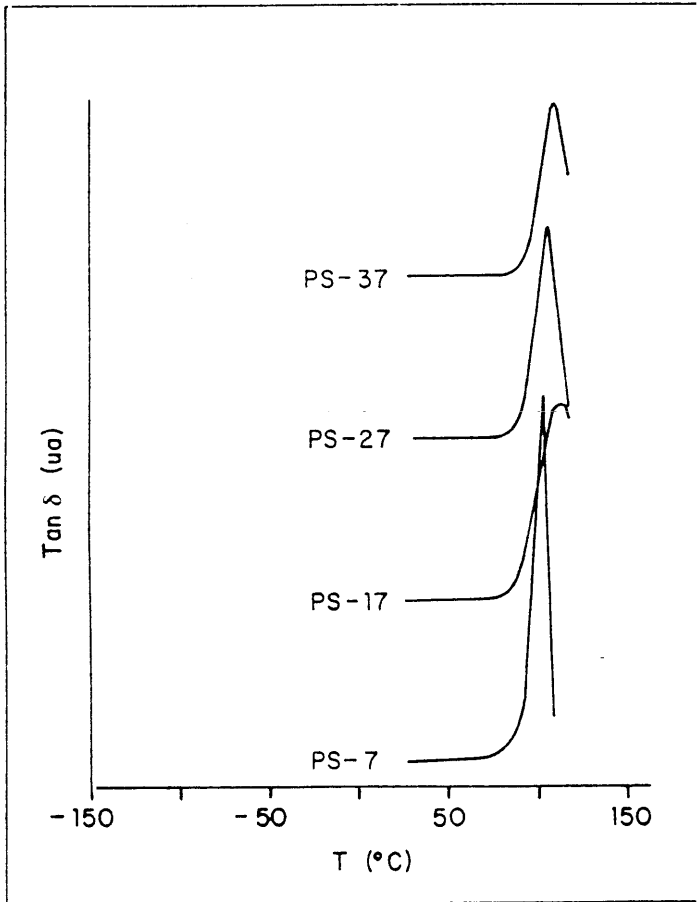


Figura 2.1.16.- Variación del amortiguamiento $\text{Tan } \delta$ frente a la temperatura para el PS a los tres porcentajes de carga utilizados y a una frecuencia de 5 Hz.

Todo esto es debido a que la actividad superficial de la carga modifica tanto la conformación como la orientación de los segmentos de la cadena polimérica en la vecindad de la superficie de la carga, provocando un aumento de la rigidez, debido a lo cual los módulos aumentan su valor al añadir sepiolita.

Efecto del PMMA y del PS en los módulos dinámicos del PVF₂ puro y mezclado

Cuando incorporamos PMMA al PVF₂ en diferentes proporciones, se observa un aumento en el módulo de pérdidas al ir aumentando la concentración de PMMA en la mezcla, hasta que se alcanza la composición 70/30, en donde se produce una brusca disminución, aumentando a partir de esta composición al aumentar la concentración de PMMA, el módulo de almacenamiento E'' aumenta al ir aumentando las concentraciones de PMMA en la mezcla.

Cuando añadimos PS a PVF₂ en diferentes proporciones, se observa que el módulo de pérdidas E' aumenta al aumentar la concentración de PS y el módulo de almacenamiento E'' aumenta hasta alcanzar una proporción del 50/50 en la mezcla, a partir del cual disminuye enormemente para luego aumentar a mayores concentraciones de PS.

Efecto de la Sepiolita, PMMA y PS en las relajaciones térmicas del PVF₂ puro

En las tablas 2.1.III y 2.1.IV se muestran las temperaturas a las que aparecen las diferentes transiciones de los componentes puros, sus mezclas y composiciones, recogiéndose en las figuras 2.1.17 a 2.1.19 el efecto que provocan los diferentes

componentes individuales en las diferentes transiciones del PVF₂.

En la figura 2.1.17 aparecen los cambios que produce la sepiolita en la relajación α y β del PVF₂; según se puede apreciar el efecto es mínimo en ambas transiciones observándose un ligero aumento en las temperaturas máximas de cada relajación a medida que aumenta la concentración de sepiolita. Estos pequeños desplazamientos se interpretan en términos de transiciones como consecuencia de una lubricación interna que posibilita mayor libertad en los movimientos de las cadenas a temperaturas más bajas cuando la sepiolita está presente que cuando está ausente; este fenómeno está ligado al hecho comprobado de formación de una mesofase compleja de polímeros alrededor de la sepiolita, que bien pudiera ejercer de lubricante frente a las cadenas de PVF₂.

El efecto del PMMA en las transiciones α y β del PVF₂ aparece representado en la figura 2.1.18. En ella se puede ver la variación tan grande que sufren ambas transiciones con la presencia de PMMA. La transición β aumenta sensiblemente a medida que aumenta la concentración de PMMA en la mezcla, mientras que la α disminuye fuertemente cuando el contenido de PMMA aumenta. Estos cambios que sufren las transiciones solo se pueden interpretar en términos de compatibilidad de mezcla. Como dijimos en la introducción de este apartado, la compatibilidad de una mezcla lleva implícito el acercamiento o fusión de las transiciones vítreas de los componentes individuales; en este sentido la variación de la Tg del PVF₂ frente al PMMA se explica por la teoría general, pero no tanto la relajación α del PVF₂. Sin embargo teniendo en cuenta que la relajación α del PVF₂ está relacionada con la región cristalina de la muestra y que a medida que se van incorporando cantidades crecientes de PMMA al PVF₂ la cristalinidad tiende a desaparecer, los grados de

libertad necesarios para producirse esta transición se van consiguiendo a temperaturas cada vez más bajas, con lo cual esta transición se desplazará lógicamente a temperaturas cada vez más bajas a medida que se destruyen las entidades cristalinas.

La transición α del PVF₂ no aparece en las mezclas de PVF₂/PS, sin embargo la β (esto es la Tg) sí aparece y la tenemos representada en la figura 2.1.19 en función del contenido de PS en la mezcla. Como se puede apreciar dicha transición no varía prácticamente con la mayor o menor presencia de PS en la mezcla, lo que es una característica general de las mezclas incompatibles.

Efecto de la Sepiolita en las relajaciones térmicas del PVF₂ contenido en las mezclas

Partiendo de los datos de las tablas 2.1.III y 2.1.IV se han elaborado las figuras 2.1.20 a 2.1.22 donde aparecen el efecto que ejerce la sepiolita en diferentes transiciones del PVF₂ contenido tanto en las mezclas compatibles (PVF₂/PMMA) como en las incompatibles (PVF₂/PS).

En la figura 2.1.20 que representa la variación de la Tg del PVF₂ en función de la composición de la mezcla PVF₂/PMMA para cada porcentaje de sepiolita, se observa que la tendencia para cada contenido de sepiolita es similar al de la figura 2.1.18 que representa la misma familia pero en ausencia de sepiolita. La presencia creciente de sepiolita hace disminuir cada vez más la temperatura de la transición vítrea del PVF₂ sobre todo cuando la mezcla es rica en PVF₂. Cuando la mezcla se va equilibrando composicionalmente en ambos componentes la tendencia es a aumentar la Tg cuando aumenta el contenido de sepiolita. El efecto conjunto de disminución de la Tg en

mezclas ricas en PVF_2 y aumenta apreciablemente a medida que la composición de la mezcla se va equilibrando (tanto más ostensible cuanto mayor es el contenido de sepiolita), hay que atribuirlo tanto a la restricción al movimiento segmental de cadenas como consecuencia de la presencia de sepiolita a elevados porcentajes, como a la formación de mesofases complejas fruto de la propia actividad superficial de la sepiolita.

Igual tendencia se observa en la figura 2.1.21 en la que aparece la variación de la transición vítrea de PMMA en las mezclas compatibles de PVF_2 /PMMA para cada familia conteniendo diferentes porcentajes de sepiolita. El descenso de la temperatura de transición vítrea a medida que crece el contenido de PMMA se debe a la compatibilidad de las mezclas de partida y, como apuntábamos anteriormente, para que aparezca compatibilidad tienen que desplazarse las T_g de los componentes individuales. La presencia de sepiolita no interfiere el proceso de compatibilidad, por tanto tienen que mostrar una tendencia similar.

La figura 2.1.22 representa la variación de la transición vítrea del PVF_2 en las mezclas incompatibles de PVF_2 /PS para cada contenido de sepiolita. Según podemos observar en dicha figura la transición vítrea del PVF_2 no varía apreciablemente ni con el contenido de sepiolita ni con la composición de la mezcla, lo que indudablemente nos está recordando que se trata de una mezcla incompatible en origen, que no se ve afectada de forma apreciable en su compatibilidad con la presencia de sepiolita, y de ahí que la transición que nos da se identifique prácticamente con la del PVF_2 puro.

Tabla 2.1.III. - Relajaciones térmicas de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		RELAJACION TERMICA		
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _g ^β ,PVF ₂ (°C)	T _g ^α ,PVF ₂ (°C)	T _g ,PMMA (°C)
PM-1	100/0	0	-40.5	97.5	---
PM-11	100/0	5	-44.5	101.5	---
PM-21	100/0	10	-42.5	104.5	---
PM-31	100/0	20	-38.5	107.5	---
PM-2	90/10	0	-38.0	80.0	102.0
PM-12	90/10	5	-40.5	83.0	101.0
PM-22	90/10	10	-44.5	80.0	100.0
PM-32	90/10	20	-40.0	75.0	> 110.0
PM-4	70/30	0	-33.0	60.0	100.0
PM-14	70/30	5	-38.0	54.0	100.0
PM-24	70/30	10	-44.0	60.0	100.0
PM-34	70/30	20	-54.0	66.0	100.0
PM-6	50/50	0	-14.0	---	82.0
PM-16	50/50	5	-9.0	---	85.0
PM-26	50/50	10	-9.0	---	85.0
PM-36	50/50	20	-19.0	---	83.0
PM-7	30/70	0	---	---	107.0
PM-17	30/70	5	---	---	---
PM-27	30/70	10	---	---	115.0
PM-37	30/70	20	-7.0	---	115.0
PM-8	10/90	0	---	---	> 115.0
PM-18	10/90	5	---	---	> 115.0
PM-28	10/90	10	---	---	> 115.0
PM-38	10/90	20	---	---	> 115.0
PM-9	0/100	0	---	---	> 115.0
PM-19	0/100	5	---	---	> 115.0
PM-29	0/100	10	---	---	> 115.0
PM-39	0/100	20	---	---	> 115.0

Tabla 2.1.IV.- Relajaciones térmicas de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		RELAJACION TERMICA	
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _g ^β ,PVF ₂ (°C)	T _g ,PS (°C)
PS-2	90/10	0	-33.0	99.0
PS-12	90/10	5	-36.0	101.0
PS-22	90/10	10	-36.0	100.0
PS-32	90/10	20	-33.0	101.0
PS-3	70/30	0	-29.0	97.0
PS-13	70/30	5	-37.0	104.0
PS-23	70/30	10	-29.0	100.0
PS-33	70/30	20	-39.0	104.0
PS-4	50/50	0	-36.0	103.0
PS-14	50/50	5	---	108.0
PS-24	50/50	10	-32.0	100.0
PS-34	50/50	20	-36.0	104.0
PS-5	30/70	0	---	107.0
PS-15	30/70	5	---	105.0
PS-25	30/70	10	---	106.0
PS-35	30/70	20	-38.0	103.0
PS-6	10/90	0	-10.0	108.0
PS-16	10/90	5	0.0	104.0
PS-26	10/90	10	-9.0	106.0
PS-36	10/90	20	-18.0	110.0
PS-7	0/100	0	---	105.0
PS-17	0/100	5	---	114.0
PS-27	0/100	10	---	108.0
PS-37	0/100	20	---	110.0

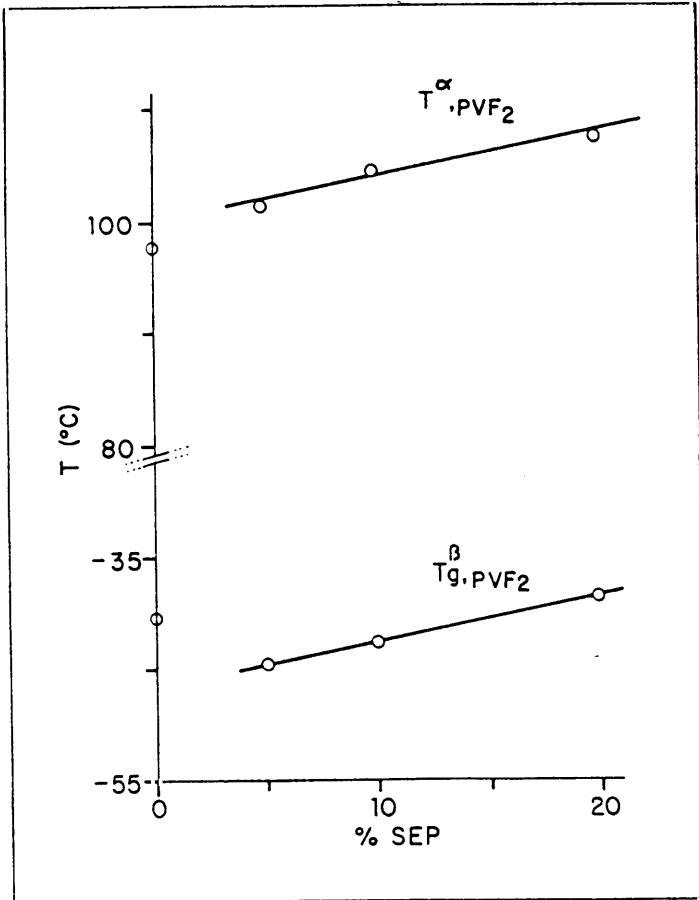


Figura 2.1.17.- Efecto de la carga en las transiciones α y β del PVF₂.

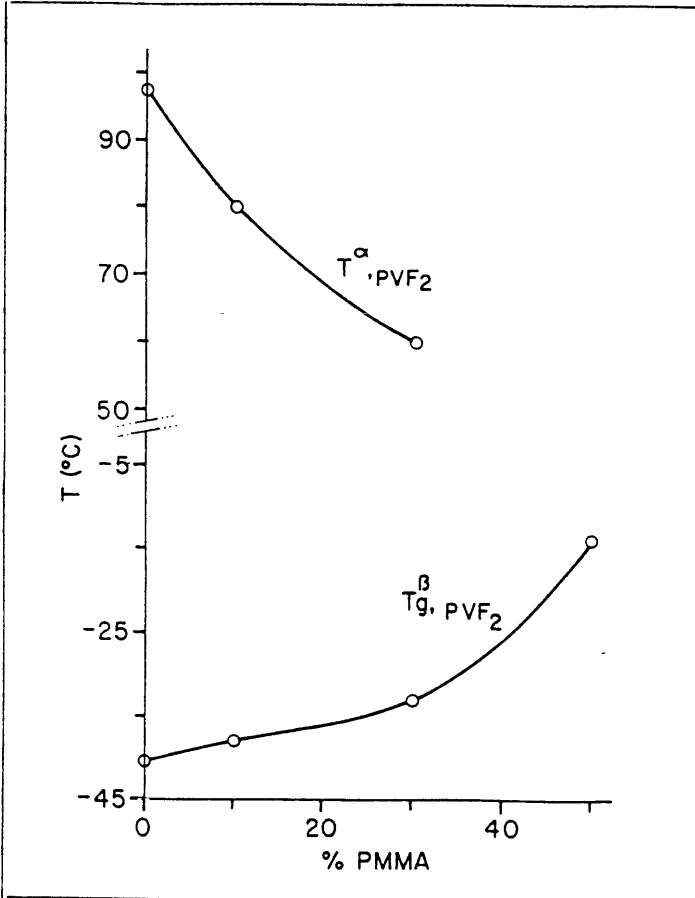


Figura 2.1.18.- Efecto del PMMA en las transiciones α y β del PVF₂.

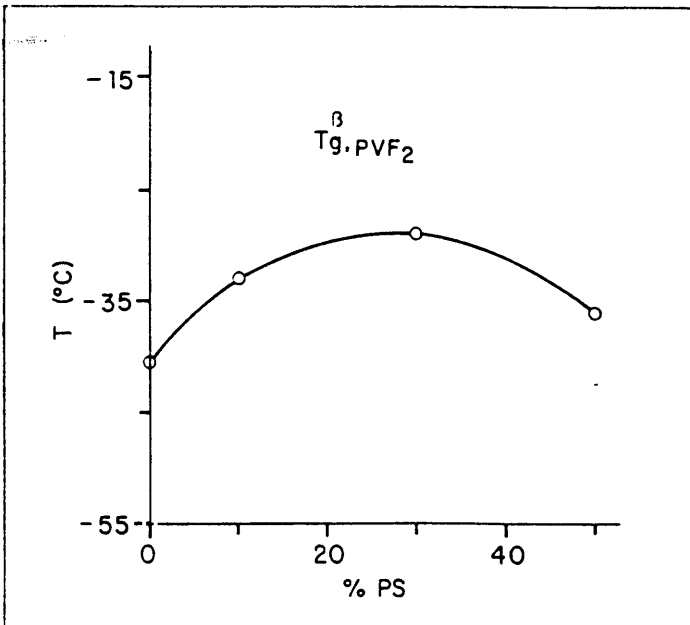


Figura 2.1.19.- Efecto del PS en la transición β del PVF_2 .

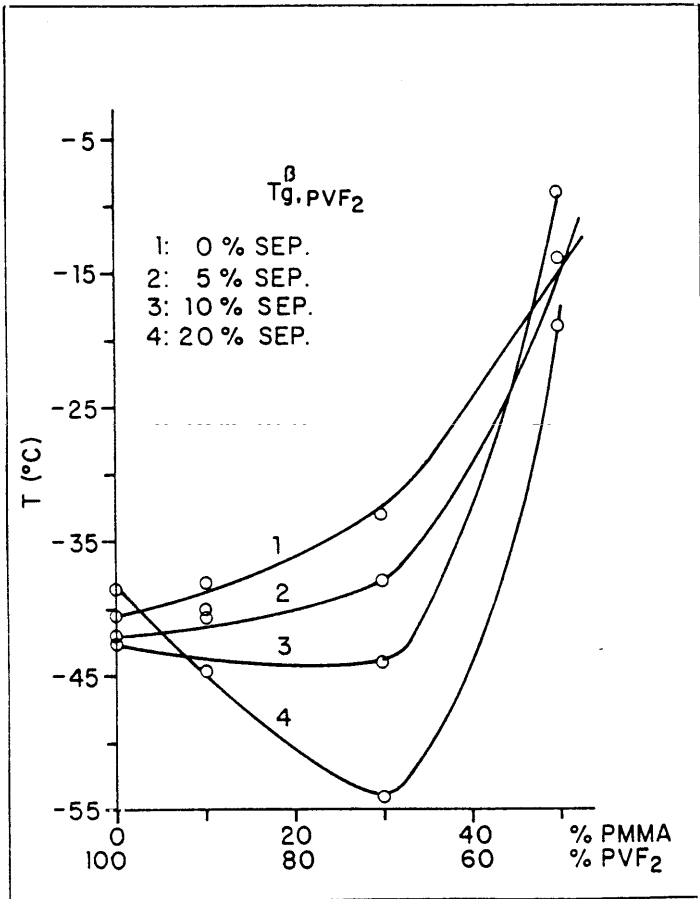


Figura 2.1.20.- Variación de la transición β del PVF_2 en función de la composición de la mezcla $PVF_2/PMMA$ para cada porcentaje de carga.

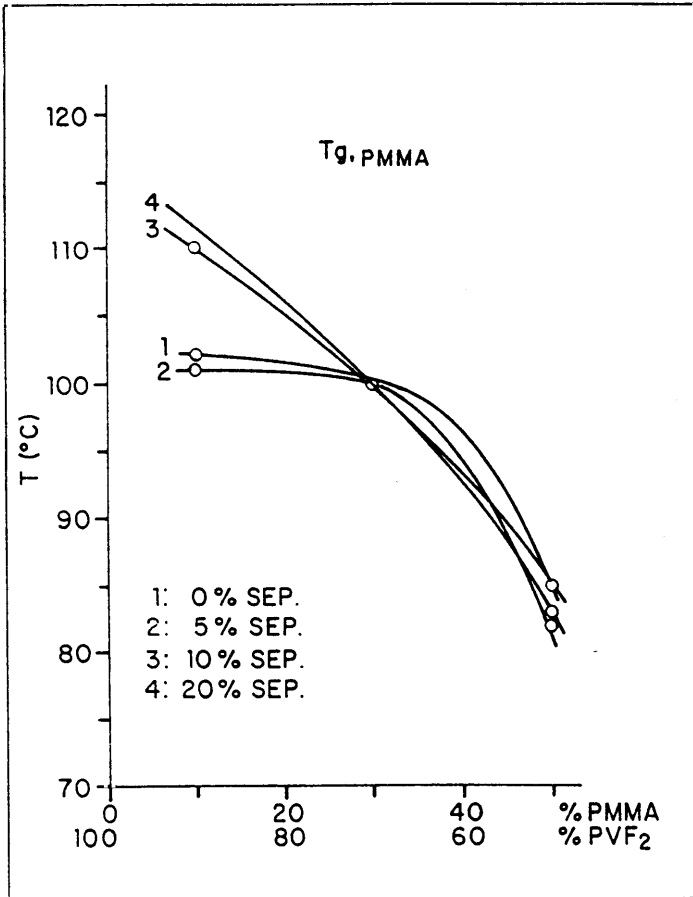


Figura 2.1.21.- Variación de la T_g del PMMA en función de la composición de la mezcla PVF₂/PMMA para cada porcentaje de carga.

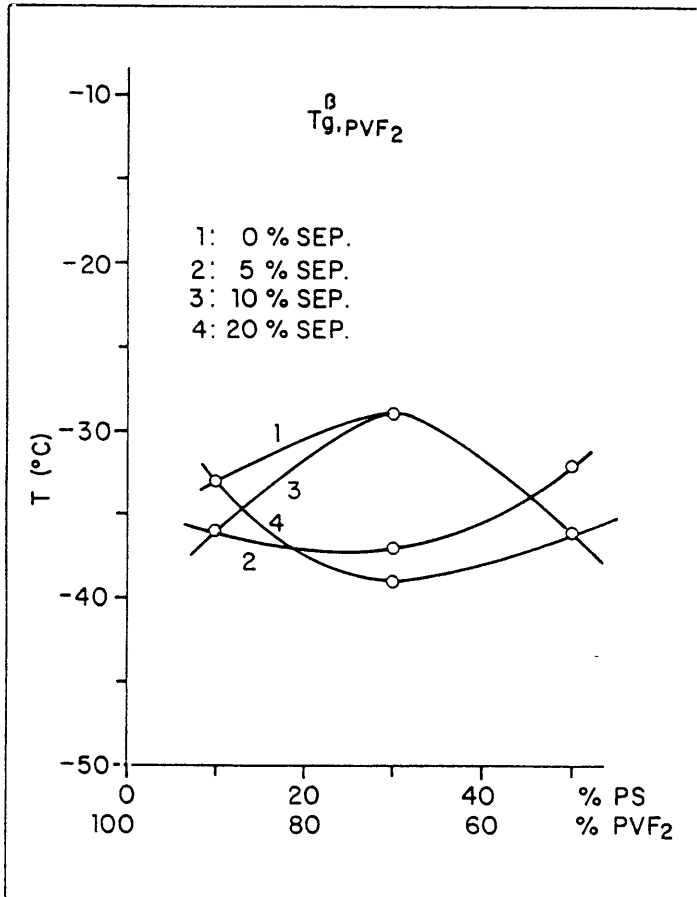


Figura 2.1.22.- Variación de la transición β del PVF_2 en función de la composición de la mezcla PVF_2/PS para cada porcentaje de carga.

2.1.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- L.E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, N.Y. (1974).
- 2.- Wetton, "Developments in Polymer, Characterization-5", Dawkins, N.Y. (1982).
- 3.- T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier Sci. Pub., N.Y. (1978).
- 4.- Cavaille, Jourdan y Pérez, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 16 (1988) 341.
- 5.- M. Romero, M.C. Ojeda, A. Linares y J.L. Acosta, Rev. Plast. Mod., 343 (1985) 70.
- 6.- H.T. Corten, "Modern Composite Materials", Addison-Wesley, Reading Mass, (1967).
- 7.- R.P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", App. Sci. Publishers Ltd, Londres.
- 8.- J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", J. Wiley and Sons, N.Y. (1970).
- 9.- S.A. Paipetis, G. Papanicolau y P.S. Theocaris, Fib. Sci. Tech., 8 (1975) 221.
- 10.- P.S. Theocaris y G.D. Spathis, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 3019.
- 11.- P.S. Theocaris, G.D. Spathis y B. Kefalas, Coll. Polym. Sci., 260 (1982) 837.
- 12.- G. Kämpf, "Characterization of Plastics by Physical Methods", Hanser

- Publishers, N.Y. (1986).
- 13.- O. Olabisi, L.M. Robenson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, N.Y. (1979).
 - 14.- A.J. Lovinger, "Developments in Crystalline Polymers-1", Basset, N.Y. (1982).
 - 15.- S. Yano, J. Polym. Sci., A-2, 8 (1970) 1177.
 - 16.- V.J. McBrierty, D.C. Douglas y T.A. Weber, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14 (1976) 1271.
 - 17.- Y. Ishida, M. Watanabe y K. Yamafuji, Kolloid Z, 200 (1964) 48.
 - 18.- H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina y H. Kakutani, J. Polym. Sci., A-2, 7 (1969) 1405.
 - 19.- A. Peterlin y J.D. Hollbrook, Kolloid Z., 203 (1965) 68.
 - 20.- A. Peterlin y J.D. Hollbrook-Elwell, J. Mater. Sci., 2 (1967) 1.
 - 21.- S. Osaki e Y. Ishida, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12 (1974) 1727.
 - 22.- M.E. Baird, P. Blackburn y B.W. Delf, J. Mater. Sci., 11 (1975) 1248.
 - 23.- M.E. Baird, P. Blackburn y B.W. Delf, J. Mater. Sci., 11 (1976) 784.
 - 24.- D.R. Paul y J.O. Altamirano, Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 15 (1974) 409.
 - 25.- L.E. Nielsen, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17 (1979) 1897.
 - 26.- D.H. Oroste y A.T. Dibedenetto, J. Appl. Polym. Sci., 13 (1969) 2149.
 - 27.- I. Sauma y K. Takanaka, Int. Polym. Sci. Tech., 8(11) (1981) 532.

2.2.- FUSION Y CRISTALIZACION NO ISOTERMA

2.2.1.- INTRODUCCION

Muchos polímeros, incluida la mayoría de las fibras, son parcialmente cristalinos. Una de las pruebas más directas de este hecho lo proporciona los estudios de difracción de rayos X, los cuales muestran simultáneamente rasgos nítidos asociados a regiones de orden tridimensional y rasgos más difusos

característicos de sustancias molecularmente desordenadas como los líquidos (1-4), siendo ésta una de las características principales de los polímeros cristalinos: regiones ordenadas y desordenadas íntimamente ligadas entre sí.

Las razones para las cuales en unos polímeros se produce este orden y en otros no, es de diversa índole, pudiéndose destacar las siguientes:

- La existencia de cadenas muy regulares (por ejemplo el polietileno),
- La existencia de interacciones intermoleculares fuertes (puentes de hidrógeno, etc.),
- La presencia de una estructura química favorable en la cadena, etc.

Cuando todas las circunstancias son favorables, se produce el empaquetamiento de las cadenas en un sistema cristalino; sin embargo, se conocen muchos casos en los que un polímero puede cristalizar en dos o más sistemas, uno de los cuales es significativamente menos ordenado o menos estrechamente empaquetado que el otro, razón por la cual uno de ellos es el dominante; el que se produzca uno u otro depende por regla general, de las condiciones de cristalización a que se somete el polímero. Un caso típico de polimorfismo se da en el polifluoruro de vinilideno, en el que se pueden reconocer cuatro formas cristalinas diferentes (α , β , γ y δ), pudiendo sufrir transformaciones entre sí por diversos mecanismos

(deformaciones mecánicas, etc.); la forma más corriente es la α que obtiene de cristalizar la muestra en condiciones no isotermas o isotermas a niveles medios de subenfriamiento.

En estas condiciones, cualquier polímero semicristalino poseerá un punto de fusión (T_m) (o más) y una entalpía de fusión (ΔH_m) (o más), asociadas ambas a la fracción cristalina del polímero. Cuando el polímero se encuentra fundido y se le somete a un programa de enfriamiento, aparece una transición con un máximo que se atribuye a la temperatura máxima de cristalización (T_c) y asociado a dicha transición, una entalpía de cristalización (ΔH_c); todas las magnitudes térmicas mencionadas (T_m , T_c , ΔH_m y ΔH_c) varían para un mismo polímero en función del programa térmico a que se somete la muestra.

Cuando un polímero cristalino, tal como el que acabamos de describir, se mezcla físicamente con un polímero amorfo, y al compuesto resultante se le somete al mismo tratamiento térmico que al polímero libre, los valores de la temperatura y entalpía de cristalización deben variar; ésta variación está relacionada tanto con la compatibilidad entre ambos, como con la interacción específica entre ambos polímeros, pudiéndose modificar en función de dichas variables la distribución de las regiones ordenadas en el proceso de cristalización.

Si además añadimos una carga a la mezcla comentada (carga que es inalterable en el rango de fusión del polímero), y al compuesto resultante se le somete a la misma historia térmica que al polímero libre de carga, el tiempo y distribución de las regiones ordenadas variará en función de la interacción específica que tengan lugar, dependiendo, la reorganización final y la cristalinidad alcanzada de la actividad superficial de la carga.

En algunos casos la carga puede actuar como agente nucleante en la cristalización del polímero, generando más núcleos o micelas activas (generalmente más pequeñas (5)), y provocando tanto una aceleración en la velocidad global de cristalización como un decrecimiento del tamaño esferulítico (6-8); en estas condiciones el compuesto cristalino (composite) es un material heterogéneo con una cristalinidad similar a la del polímero base. En otros casos, las características físico-químicas de la carga, permite la ordenación de las macromoléculas en torno a la partícula formando estructuras interfaciales ordenadas y complejas, apareciendo en el correspondiente termograma dos o más picos exotérmicos atribuibles a cada una de las fases ordenadas presentes en la muestra (5,9-10).

En el presente apartado, las diferentes familias de composites y/o aleaciones obtenidas previamente se someten a programas de enfriamiento y calentamiento en un DSC, a fin de determinar el efecto de los diferentes componentes presentes en la muestra en la T_m , T_c y ΔH_m del PVF_2 , y de esta forma extrapolar los resultados obtenidos a términos de compatibilidad.

2.2.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.2.2.1.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Las diferentes familias han sido obtenidas de forma similar a lo comentado en el apartado 2.1 del presente capítulo.

2.2.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Las muestras pesadas y encapsuladas se calentaron a 220 °C y se mantuvieron a esa temperatura durante 10 minutos para anular el efecto de su historia térmica anterior; a continuación se enfría hasta 50 °C a una velocidad constante de 5 °C/min; una vez que alcanza esta temperatura, se calienta controladamente hasta 220 °C a una velocidad de 5 °C/min, registrándose el termograma correspondiente.

Los termogramas tanto de fusión como de cristalización no isoterma se registraron en un calorímetro Perkin Elmer modelo DSC-7.

2.2.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas 2.2.I y 2.2.II se han recopilado las temperaturas y entalpías de fusión, así como los valores de cristalinidad alcanzados para las mezclas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS, respectivamente, para cada porcentaje, habiendo sido calculado los porcentajes de cristalinidad a partir de la entalpía de fusión del cristal de PVF₂ cien por cien cristalino (104.7 J/g) (11).

A partir de los datos de las tablas y de la representación gráfica de los mismos en las coordenadas apropiadas, se puede deducir lo siguiente:

- 1.- En la figura 2.2.1 se representa la conducta de la temperatura de fusión (T_m) del PVF₂ en los sistemas binarios conteniendo PMMA, PS o SEP; en ella se puede observar que el punto de fusión disminuye a medida que aumenta el contenido de PMMA o SEP en la mezcla, a diferencia de las mezclas con PS, que prácticamente se mantiene constante. En el caso del compuesto binario a base de PVF₂ y SEP, la disminución de la temperatura de fusión es menos acusada (figura 2.2.1 B) que en el caso del PMMA (figura 2.2.1 A).

Tabla 2.2.1.- Temperaturas de fusión y grado de cristalinidad para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			T _m (°C)	FUSION	
	PVF ₂ (φ _v)	PMMA (φ _v)	SEP (φ _v)		ΔH (cal/g)	X _t (%)
PM-1	1.00	---	---	170.3	12.63	50.49
PM-11	0.95	---	0.05	169.1	12.61	50.41
PM-21	0.91	---	0.09	169.0	12.89	51.52
PM-31	0.82	---	0.18	168.4	11.32	45.25
PM-2	0.85	0.15	---	170.4	9.37	37.48
PM-12	0.82	0.14	0.04	169.9	8.85	35.39
PM-22	0.78	0.13	0.08	169.4	9.53	38.09
PM-32	0.71	0.12	0.17	168.3	12.15	48.60
PM-3	0.72	0.28	---	168.4	13.74	54.91
PM-13	0.69	0.27	0.04	165.9	11.14	44.54
PM-23	0.66	0.25	0.08	165.6	12.33	49.29
PM-33	0.60	0.23	0.16	166.1	12.01	48.02
PM-4	0.60	0.40	---	163.4	11.66	46.61
PM-14	0.58	0.38	0.04	162.7	11.04	44.13
PM-24	0.56	0.37	0.08	163.4	11.41	45.61
PM-34	0.51	0.33	0.16	163.2	11.41	45.61
PM-5	0.49	0.51	---	158.6	10.63	42.48
PM-15	0.47	0.49	0.04	159.0	10.23	40.89
PM-25	0.46	0.47	0.07	158.8	10.31	41.23
PM-35	0.42	0.43	0.15	158.8	9.56	38.22

Tabla 2.2.II.- Temperaturas de fusión y grado de cristalinidad para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			T _m (°C)	FUSION	
	PVF ₂ (φ _v)	PS (φ _v)	SEP (φ _v)		ΔH (cal/g)	X _c (%)
PS-2	0.80	0.20	---	168.3	12.73	50.89
PS-12	0.80	0.15	0.05	169.6	10.18	40.69
PS-22	0.77	0.15	0.08	169.7	11.86	47.40
PS-32	0.70	0.13	0.17	169.0	11.49	45.95
PS-3	0.58	0.42	---	168.2	13.65	54.59
PS-13	0.56	0.41	0.03	168.8	13.22	52.84
PS-23	0.53	0.39	0.08	168.3	12.06	48.23
PS-33	0.49	0.36	0.15	167.4	10.89	43.52
PS-4	0.37	0.63	---	168.8	11.48	45.91
PS-14	0.36	0.61	0.03	168.2	10.79	43.12
PS-24	0.34	0.59	0.07	168.0	10.21	40.80
PS-34	0.32	0.54	0.14	167.1	8.89	35.56
PS-5	0.20	0.80	---	168.0	10.04	40.13
PS-15	0.19	0.78	0.03	168.0	8.92	35.67
PS-25	0.19	0.75	0.06	167.2	4.10	28.37
PS-35	0.17	0.70	0.13	165.2	5.20	20.81

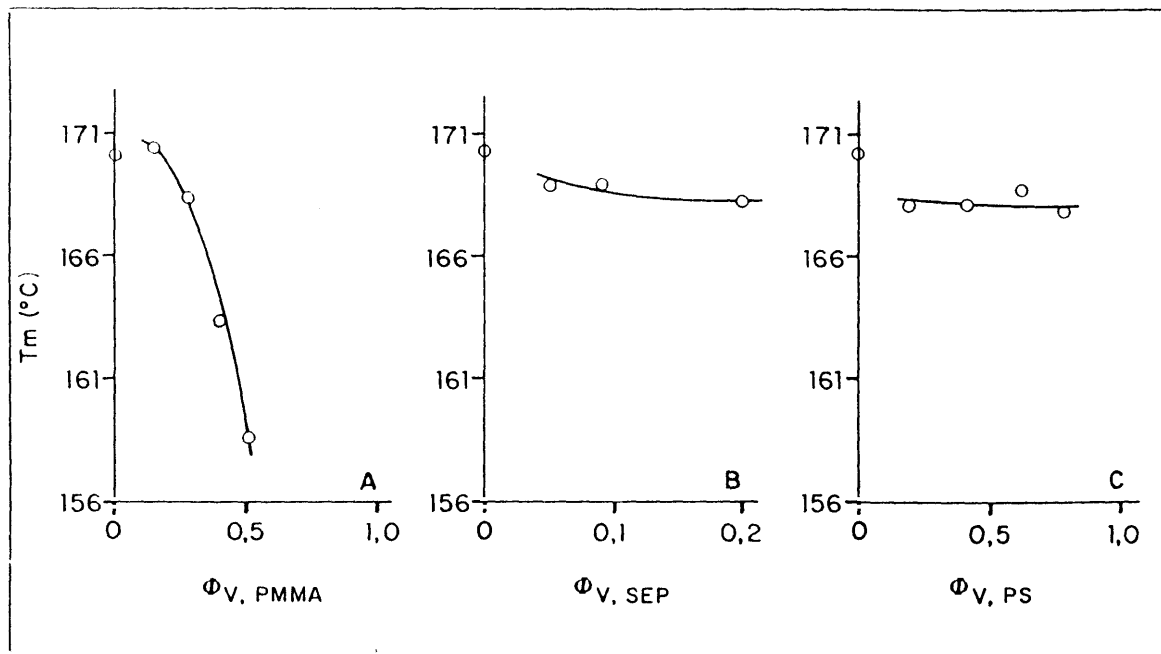


Figura 2.2.1.- Representación gráfica del punto de fusión del PVF_2 en función de la fracción en volumen de A) PMMA; B) SEP y C) PS.

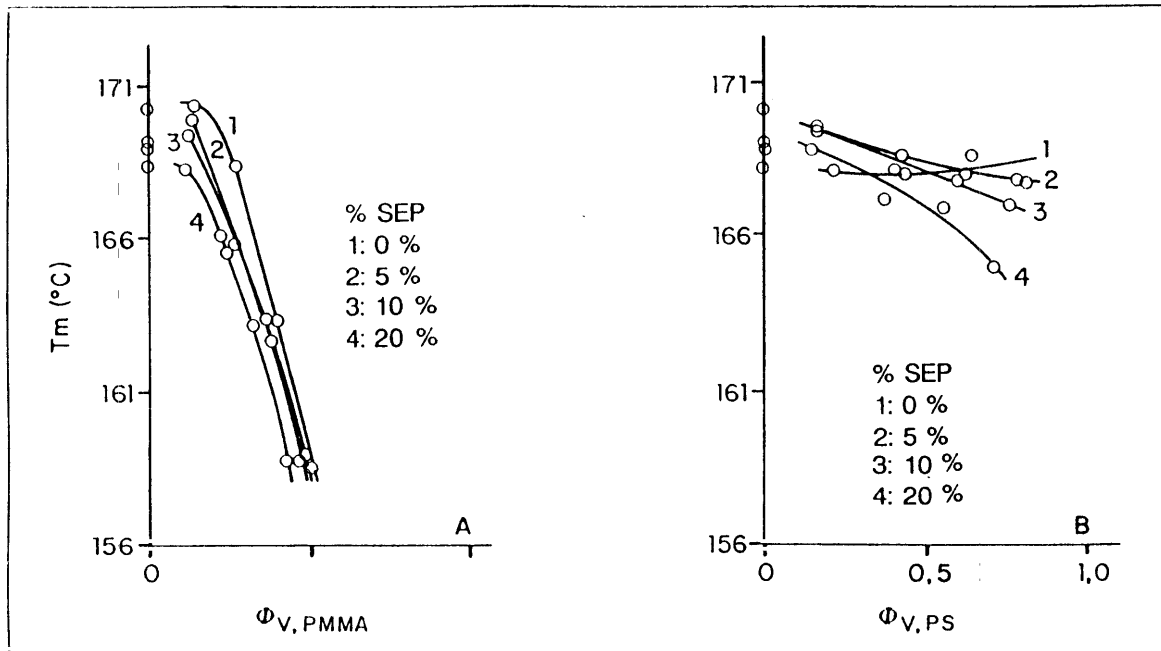


Figura 2.2.2.- Representación gráfica del punto de fusión del PVF_2 en función de la fracción en volumen de A) PMMA; B) PS.

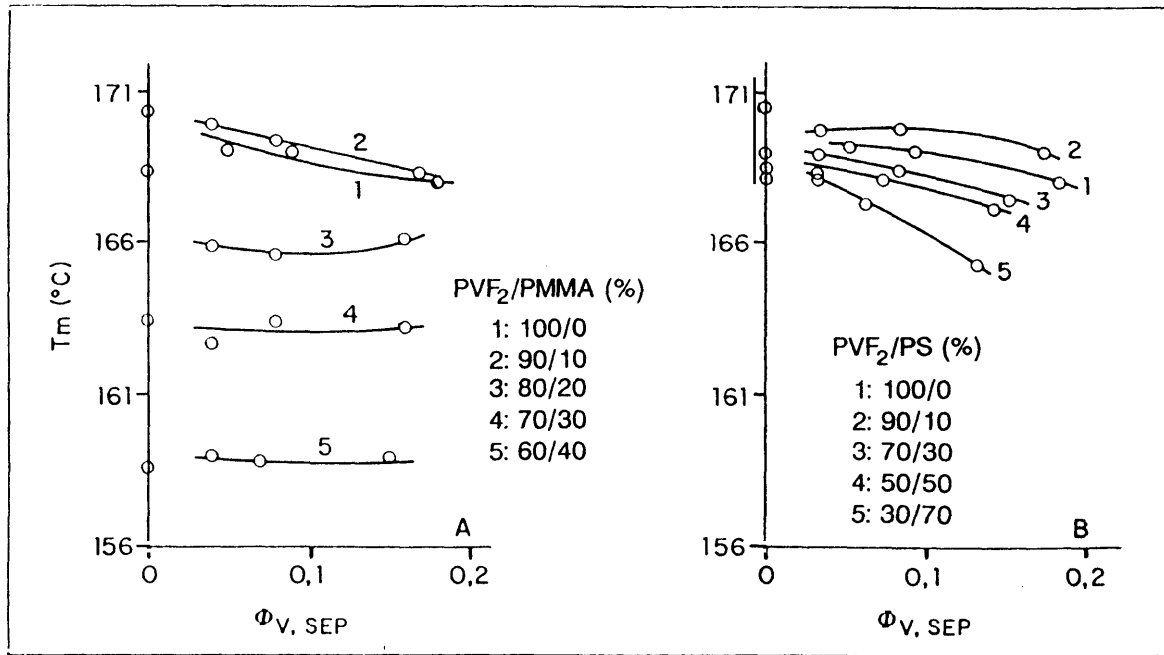


Figura 2.2.3.- Representación gráfica del punto de fusión del PVF₂ en función de la fracción en volumen de SEP para mezclas de PVF₂/PMMA o PVF₂/PS de diferentes composiciones.

- 2.- En la figura 2.2.2 A se representa la temperatura de fusión del PVF₂ frente a la fracción en volumen para el sistema PVF₂/PMMA sin carga y con el 5, 10 y 20% de sepiolita; como puede observarse, la temperatura de fusión disminuye a medida que lo hace el contenido de PVF₂ en la mezcla. Un efecto similar, aunque más atenuado, se observa en el caso de las mezclas PVF₂/PS cargadas con los mismos porcentajes de sepiolita (figura 2.2.2 B); en estos casos, la temperatura de fusión disminuye ligeramente a medida que lo hace el contenido de PVF₂ en la mezcla, siendo este efecto mayor a medida que aumentan los contenidos de sepiolita en la mezcla.

- 3.- En las figuras 2.2.3 A y 2.2.3 B se observa el efecto de la sepiolita en la T_m de los sistemas binarios: PVF₂/PMMA y PVF₂/PS; se puede observar que independientemente de la composición de la mezcla polimérica, la sepiolita no afecta apreciablemente al punto de fusión del PVF₂.

- 4.- Con respecto a la cristalinidad de las muestras binarias PVF₂/PMMA y PVF₂/PS (tablas 2.2.I y 2.2.II), a medida que aumenta la concentración de PMMA en la mezcla, se observa una tendencia a disminuir la cristalinidad, probablemente debido al carácter diluyente que tiene el PMMA en la mezcla. En las mezclas PVF₂/PS se observa un aumento de la cristalinidad con la concentración de

PS, para disminuir a concentraciones elevadas de PS; en este caso, el carácter no diluyente del PS explicaría estos cambios.

- 5.- Cuando a las mezclas binarias de PVF₂/PMMA y PVF₂/PS (tablas 2.2.I y 2.2.II) le incorporamos sepiolita, se observa que existe una ligera tendencia a aumentar la cristalinidad a medida que lo hace la concentración de sepiolita, sobre todo para los compuestos con contenidos de carga bajo y medio. Un efecto contrario, se observa para el caso de las mezclas PVF₂/PS cuando añadimos sepiolita, esto es, a medida que aumenta la concentración de carga la cristalinidad disminuye. El hecho de que la sepiolita aumente la cristalinidad de las mezclas se debe al carácter nucleante que posee, efecto que no se observa para el caso de las mezclas PVF₂/PS.

En las tablas 2.2.III y 2.2.IV, se han recopilado los valores obtenidos en la cristalización no isoterma para los sistemas PVF₂/PMMA/SEP y PVF₂/PS/SEP; de ellas podemos deducir lo siguiente:

- 1.- Se observan las mismas tendencias en las temperaturas de cristalización y en las entalpías de cristalización que las observadas en la fusión; así, conforme aumenta la concentración de PMMA, la T_c del PVF₂ disminuye (figura 2.2.4 A), siendo este efecto prácticamente nulo cuando aumenta la concentración de SEP o PS en la mezcla binaria (figuras 2.2.4 B y 2.2.4 C). Un efecto

similar se observa cuando la sepiolita se encuentra presente en las mezclas binarias: PVF₂/PMMA (figura 2.2.5 A) y PVF₂/PS (figura 2.2.5 B); en el primer caso la temperatura de cristalización disminuye a medida que aumenta el contenido de PMMA en la mezcla, haciéndose más pronunciados los descensos a medida que aumenta la concentración de sepiolita en la mezcla binaria. En el caso de las mezclas binarias a base de poliestireno (figura 2.2.5 B) no se observan cambios apreciables en la temperatura de cristalización del PVF₂, permaneciendo prácticamente inalterada e independiente de la concentración de sepiolita que tenga.

- 2.- En la figura 2.2.6 A se representa la temperatura de cristalización frente a la fracción en volumen de sepiolita para el sistema PVF₂/PMMA con diferentes proporciones de los componentes; se observa que la sepiolita no afecta al punto de cristalización del sistema, independientemente de la concentración de sepiolita o de la composición de la mezcla. Los cambios que se observan en la T_c de las diferentes mezclas se deben al carácter diluyente del PMMA, fruto de su compatibilidad. El efecto de la sepiolita en el sistema PVF₂/PS es similar al sistema que contiene PMMA, puesto que la T_c de cualquier mezcla permanece inalterada para cualquier contenido de sepiolita (figura 2.2.6 B), aún cuando no se produzcan cambios profundos en la T_c de las mezclas, debido al carácter no

compatible de las mismas; sin embargo se aprecia una disminución más pronunciada de la T_c para los más altos contenidos de sepiolita y poliestireno, que se interpreta como un principio de compatibilización del sistema PVF₂/PS fruto de la presencia de la carga.

Tabla 2.2.III.- *Cristalización no isoterma de las muestras reseñadas.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. NO ISOTERMA	
	PVF ₂ (ϕ_v)	PMMA (ϕ_v)	SEP (ϕ_v)	Tc (°C)	ΔH (cal/g)
PM-1	1.00	---	---	141.8	12.12
PM-11	0.95	---	0.05	145.5	10.48
PM-21	0.91	---	0.09	144.0	9.88
PM-31	0.82	---	0.18	143.1	8.13
PM-2	0.85	0.15	---	144.8	10.82
PM-12	0.82	0.14	0.04	143.1	12.12
PM-22	0.78	0.13	0.08	142.4	10.57
PM-32	0.71	0.12	0.17	140.2	10.57
PM-3	0.72	0.28	---	139.8	11.73
PM-13	0.69	0.27	0.04	136.8	10.66
PM-23	0.66	0.25	0.08	135.5	11.03
PM-33	0.60	0.23	0.16	136.5	10.76
PM-4	0.60	0.40	---	132.0	10.83
PM-14	0.58	0.38	0.04	131.1	10.41
PM-24	0.56	0.37	0.08	131.2	10.93
PM-34	0.51	0.33	0.16	131.2	10.93
PM-5	0.49	0.51	---	118.5	9.04
PM-15	0.47	0.49	0.04	117.8	8.26
PM-25	0.46	0.47	0.07	115.8	7.93
PM-35	0.42	0.43	0.15	112.0	6.86

Tabla 2.2.IV.- Cristalización no isoterma de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. NO ISOTERMA	
	PVF ₂ (ϕ_v)	PS (ϕ_v)	SEP (ϕ_v)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)
PS-2	0.80	0.20	---	143.8	10.42
PS-12	0.80	0.15	0.05	143.6	11.32
PS-22	0.77	0.15	0.08	141.8	10.27
PS-32	0.70	0.13	0.17	143.4	9.03
PS-3	0.58	0.42	---	143.1	11.32
PS-13	0.56	0.41	0.03	143.7	11.27
PS-23	0.53	0.39	0.08	143.9	10.50
PS-33	0.49	0.36	0.15	142.4	8.53
PS-4	0.37	0.63	---	143.3	10.84
PS-14	0.36	0.61	0.03	143.9	11.67
PS-24	0.34	0.59	0.07	144.0	9.62
PS-34	0.32	0.54	0.14	142.4	7.76
PS-5	0.20	0.80	---	143.2	10.70
PS-15	0.19	0.78	0.03	143.4	9.88
PS-25	0.19	0.75	0.06	143.0	7.72
PS-35	0.17	0.70	0.13	139.9	5.31

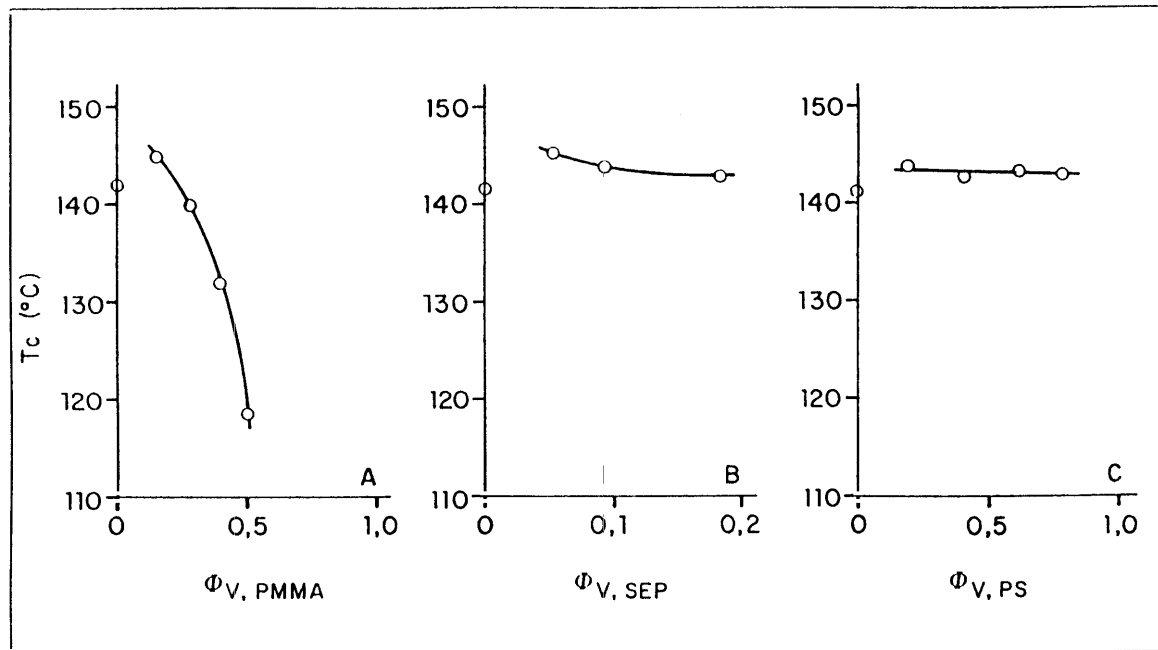


Figura 2.2.4.- Representación gráfica de la temperatura de cristalización del PVF_2 en función de la fracción en volumen de: A) PMMA; B) SEP y C) PS.

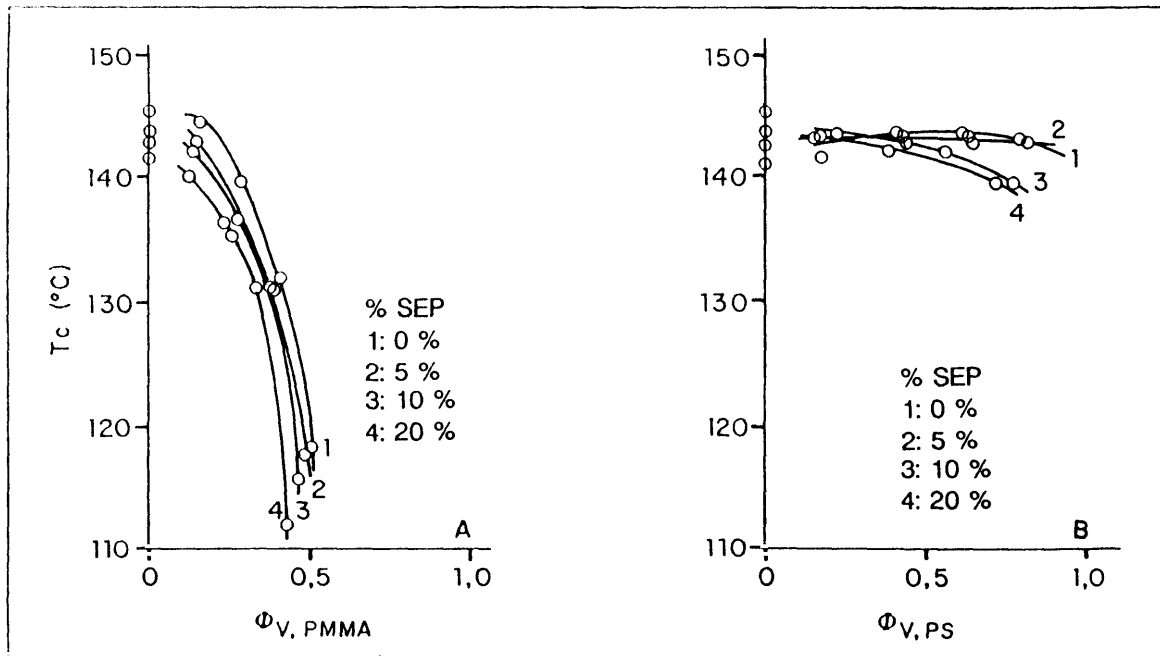


Figura 2.2.5.- Representación gráfica de la temperatura de cristalización del PVF_2 en función de la fracción en volumen de: A) PMMA; B) PS para diferentes porcentajes de sepiolita.

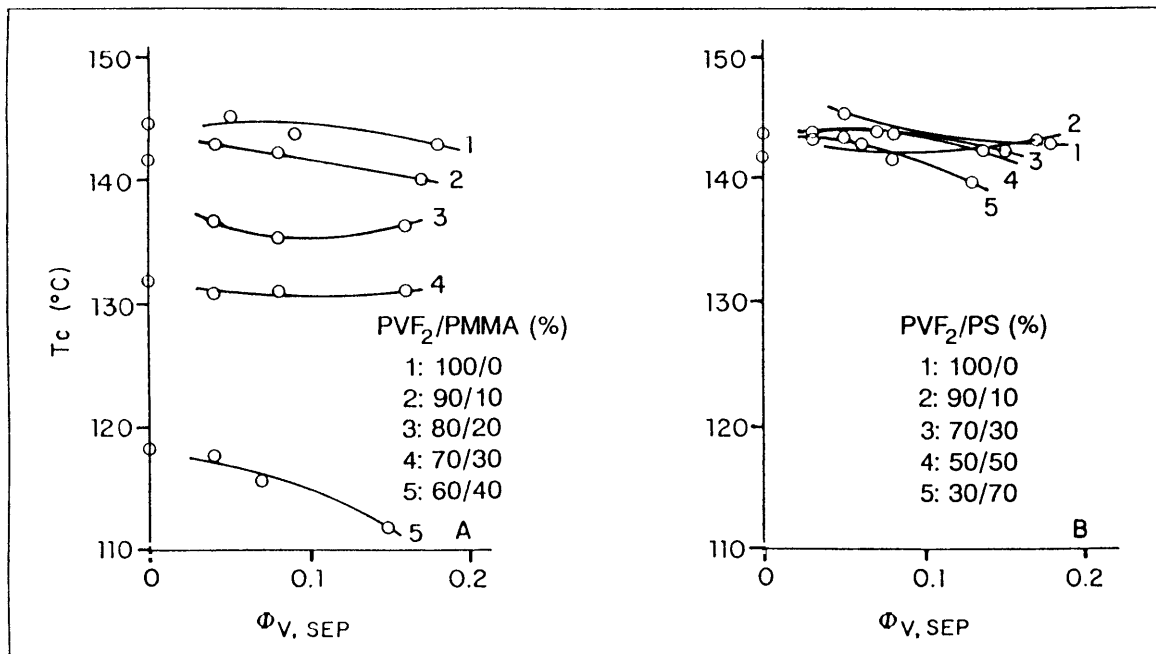


Figura 2.2.6.- Representación gráfica de la temperatura de cristalización del PVF₂ en función de la fracción en volumen de SEP para mezclas de PVF₂/PMMA o PVF₂/PS de diferente composición.

2.3.- CRISTALIZACION ISOTERMA: CINETICA

2.3.1.- INTRODUCCION

Las propiedades de los polímeros cristalinos dependen, entre otras características, de su estructura química y de su peso molecular (distribución), así como de las condiciones de cristalización. De entre ellas, las condiciones de cristalización y los mecanismos involucrados en el proceso, juegan un papel

2.2.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Ed Mc Graw Hill, N.Y. (1964).
- 2.- B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, Academic. Press., N.Y. (1976).
- 3.- F. Rybnikar, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 1479.
- 4.- F.L. Binsbergen, Tesis Doctoral, Groningen, Netherlands (1969).
- 5.- H.N. Beck y H.D. Ledbetter, J. Appl. Polym. Sci., 9 (1965) 2131.
- 6.- U. Johanson y G. Spilgies, Kolloid Zu Z Polimere, 250 (1972) 1174.
- 7.- A.M. Chatterjee y F.L. Price, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13 (1975) 2369, 2385, 2391.
- 8.- A.G.M. Last, J. Polym. Sci., 39 (1959) 543.
- 9.- V.A. Kargin, T.I. Sologova, N. Rapoport e I.I. Kurbanova, J. Polym. Sci., Part. C, 16 (1967) 1609.
- 10.- B. Miller, J. Appl. Polym. Sci., 11 (1967) 2343.
- 11.- K. Loufakis y B. Wunderlich, Macromolecules, 20 (1987) 2474.

básico. Controlando o variando las condiciones de cristalización podemos influir en el tamaño de los cristales, en el grado de cristalinidad, en la microestructura de las entidades cristalinas, en las características de la región interfacial asociada a la zona amorfa, así como a la superestructura o morfología del polímero en estudio, características, que según sabemos, influyen muy directamente en sus propiedades físicas. Por todas estas razones, el estudio cinético de cristalización es importante como vía de modelar las propiedades físicas de los polímeros semicristalinos.

La transformación de un polímero desde su estado fundido a un sistema semicristalino no es instantánea; el estudio de este proceso es uno de los objetivos del estudio de la cinética de cristalización; el otro objetivo está relacionado con la morfología de la entidad cristalina en crecimiento. Los dos procesos básicos son la iniciación o nucleación, proceso por el cual se inicia una nueva fase dentro de una fase amorfa generalmente fundida, y el crecimiento de la nueva fase a expensas de la fase amorfa donde está integrado el núcleo. La velocidad global de cristalización isoterma de un polímero subenfriado se puede calcular a partir de dos magnitudes (1): la velocidad de formación de núcleos (a partir del tamaño crítico) y la velocidad de crecimiento de tales núcleos hasta formar el agregado cristalino final.

El estudio teórico de la cinética de cristalización en polímeros fue desarrollado, primero, por Von Göler y Sachs (2), sin tener en cuenta el impedimento que ejercen unos núcleos sobre el crecimiento de otros, expresando el número de núcleos generados en un intervalo de tiempo dt de la forma:

$$dn = N(t) (1 - X(t)) dt \quad /2.3.1/$$

donde $\chi(t)$ es la fracción de un material transformado al tiempo t y N es la frecuencia de nucleación por unidad de masa no transformada.

Posteriormente, se desarrollaron expresiones que sí tienen en cuenta el impedimento que ejercen unos núcleos sobre otros, basadas en que los núcleos se encuentran situados al azar en la masa en cristalización y no podrán desarrollarse completamente al estar impedidos por la masa ya transformada. Este efecto es tenido en cuenta por la ecuación de Avrami (3):

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad /2.3.2/$$

donde $\chi(t)$ es la fracción de material transformado (en el estado esferulítico) a tiempo t . La constante K es una constante de velocidad de cristalización y el valor n depende del mecanismo de nucleación y de la forma de crecimiento del cristal. En la siguiente tabla se exponen valores para el exponente de Avrami para los siguientes casos:

1. Geometría de crecimiento: cilíndrica, disco y esférica.
2. Modo de nucleación: simultánea y esporádica, entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales se nuclean simultáneamente

alcanzando todos el mismo radio al tiempo t , mientras que en la esporádica crecen unos cristales más rápidamente que otros.

EXPONENTE DE AVRAMI	GEOMETRIA DE CRECIMIENTO	MODO DE NUCLEACION
1	Cilíndrica	Simultánea
1	Disco	Simultánea
1.5	Esférica	Simultánea
1.5	Cilíndrica	Esporádica
2	Disco	Simultánea
2	Disco	Esporádica
2	Cilíndrica	Esporádica
2.5	Esférica	Esporádica
3	Esférica	Simultánea
3	Disco	Esporádica
4	Esférica	Esporádica

En el caso en que la nucleación no se desarrolle de forma homogénea, debido a que la velocidad de nucleación no sea constante o a la existencia en el sistema de heterogeneidades que induzcan a la cristalización, el exponente n no alcanza valores enteros, estando comprendidos entre $1 < n < 2$ para el caso de nucleación monodimensional; $2 < n < 3$ cuando la nucleación es bidimensional y, $3 < n < 4$ cuando la nucleación es tridimensional.

Cuando t es suficientemente grande y X es distinto de 1, entonces la ecuación de Avrami se puede modificar de la forma:

$$\frac{X}{X_{\infty}} = 1 - \exp(-Kt^n) \quad /2.3.3/$$

Pudiendo ser determinado los parámetros de la ecuación de Avrami tomando logaritmos:

$$\log(-\ln(1 - X/X_{\infty})) = n \log t + \log K \quad /2.3.4/$$

Consecuentemente la representación gráfica de $\log[-\ln(1-X/X_{\infty})]$ frente al logaritmo del tiempo debe dar una recta de pendiente n ; X y X_{∞} representan la fracción en peso transformado de amorfo en cristalino a los tiempos t e infinito respectivamente; el cociente X/X_{∞} es una medida de la extensión de la cristalización.

La representación de la ecuación de Avrami da una línea recta cuando existe un único sistema en crecimiento; para el caso en que existan dos especies en crecimiento, o bien la recta tiene dos tramos, cada uno con un valor de n y K , quedando por tanto definidos en cada tramo la geometría de crecimiento y su velocidad de nucleación, o bien cambiaría la pendiente de la recta.

Cuando mezclamos un polímero semicristalino con otro polímero que es compatible en estado fundido con aquel, la cristalización se ve fuertemente afectada, puesto que su presencia afecta al índice de subenfriamiento ($T_m - T_g$), que es como sabemos la fuerza motriz que provoca la cristalización de las muestras y que nos delimita el intervalo de temperaturas entre las cuales la cristalización puede tener lugar. Cuando se añade a un polímero cristalino un diluyente (que puede ser otro polímero)

puede ocurrir que la T_g del sistema aumente a medida que lo hace la concentración del componente diluyente en la mezcla, con lo cual se retardarán los movimientos moleculares de los segmentos poliméricos, disminuirá el valor de $(T_m - T_g)$ y en general se restringirá la cristalización. Por el contrario, cuando al añadir un diluyente (polimérico o no), de forma que la T_g del sistema disminuya a medida que aumenta la concentración del diluyente en la mezcla, entonces el parámetro $(T_m - T_g)$ aumentará, los movimientos moleculares se facilitarán en este intervalo y la cristalización se volverá más rápida (4).

En mezclas compatibles además de la T_g , la T_m del polímero cristalino no se ve afectada por la presencia de un polímero diluyente (5-9), compatible con él. En estos casos el punto de fusión cristalino se desplaza hacia temperaturas más bajas por razones que explicaremos en un capítulo más adelante. Cuando el polímero que se añade no es compatible en el fundido con el cristalino, la cristalización así como su cinética no se ve afectada.

Desde el punto de vista experimental, cuando se estudia la cristalización es necesario efectuar la fusión de las muestras a temperaturas superiores a la de fusión en equilibrio termodinámico, T_m^0 , para que los núcleos se generen espontáneamente al azar en el seno de la fase fundida, y su velocidad de formación sea constante con el tiempo.

Como la cristalización de un polímero va acompañada por la evolución del calor latente, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método adecuado para seguir el curso de la cristalización (10,11).

El calor puesto en juego durante la cristalización da lugar a picos exotérmicos en los termogramas correspondientes; si el DSC opera isotérmicamente, el calor de

cristalización se obtiene por medida del área bajo el pico del termograma (11).

En el presente apartado se estudia la cinética de cristalización isoterma del polifluoruro de vinilideno (PVF_2) en mezclas compatibles con polimetacrilato de metilo (PMMA) e incompatibles con poliestireno (PS), así como el efecto que sobre la mencionada cinética tiene la presencia de sepiolita a diferentes concentraciones.

2.3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.3.2.1.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Las diferentes familias han sido obtenidas de forma similar a lo comentado en el apartado 2.1 del presente capítulo.

2.3.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Las muestras pesadas y encapsuladas se someten a fusión a 493 K en un sistema Perkin Elmer DSC-7 bajo una atmósfera de nitrógeno. Se mantiene esta temperatura durante 10 minutos y se lleva a velocidad de 350 K/min hasta la temperatura de cristalización isoterma. Una vez cristalizada la muestra, se lleva de nuevo a fusión, se mantiene durante 10 minutos y se vuelve a enfriar bruscamente hasta la siguiente temperatura de cristalización y así sucesivamente.

2.3.3.- RESULTADOS

Debido a que en los procesos de cristalización existe una gran dependencia de la velocidad con la temperatura de cristalización, es posible el cálculo cinético.

En las tablas 2.3.I a 2.3.XXXVI se recogen los resultados obtenidos en la cristalización isoterma de las mezclas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS y de los sistemas PVF₂/PMMA/SEP y PVF₂/PS/SEP a los tres porcentajes de carga empleados: 5, 10 y 20% en peso. La variación de la conversión en función al tiempo se representa en las figuras 2.3.1 a 2.3.9, recogándose en cada figura la cristalización isoterma de los compuestos anteriormente reseñados, para cuatro temperaturas de cristalización. Estas temperaturas se fijan teniendo en cuenta las características intrínsecas de cada muestra. La representación gráfica de la ecuación de Avrami a partir de los datos de las tablas queda reflejada en las figuras 2.3.10 a 2.3.18, para cada familia, porcentajes y temperaturas de cristalización.

En las tablas 2.3.XXXVII a 2.3.VL se resumen los valores de \underline{n} y \underline{K} para las distintas mezclas a las mismas temperaturas de cristalización.

Tabla 2.3.I.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-1 a diferentes temperaturas.

146 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.23	0.006	0.003	0.63	0.015	0.015
0.43	0.039	0.040	1.33	0.104	0.110
0.63	0.120	0.127	1.93	0.303	0.302
0.83	0.253	0.292	2.63	0.581	0.622
1.13	0.423	0.550	3.33	0.775	1.493
1.33	0.508	0.911	3.93	0.938	2.337
1.53	0.746	1.372	4.63	0.964	3.316
1.73	0.854	1.924	5.23	0.988	4.435
1.93	0.922	2.551	5.93	0.997	5.878

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.12	0.009	0.010	2.01	0.008	0.008
2.22	0.055	0.057	3.71	0.082	0.084
3.32	0.191	0.212	5.51	0.187	0.208
5.62	0.356	0.440	7.21	0.372	0.465
5.52	0.580	0.889	9.01	0.573	0.850
6.42	0.792	1.572	10.01	0.742	1.355
7.12	0.913	2.438	11.50	0.900	1.987
9.42	0.978	3.842	14.31	0.933	2.711
11.42	0.996	6.161	16.01	0.974	3.639

Tabla 2.3.II.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-11 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.50	0.015	0.015	0.77	0.012	0.013
1.10	0.110	0.126	1.37	0.092	0.093
1.60	0.343	0.421	2.17	0.181	0.189
2.10	0.629	0.982	2.97	0.305	0.487
2.70	0.855	1.929	3.77	0.617	0.959
3.20	0.958	3.293	4.57	0.807	1.844
3.70	0.989	4.823	5.37	0.918	2.512
4.30	0.997	5.918	6.17	0.968	3.443

154 °C			156 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.33	0.005	0.005	2.90	0.010	0.010
2.43	0.039	0.040	4.30	0.040	0.040
4.03	0.178	0.184	6.10	0.101	0.108
5.63	0.410	0.520	6.30	0.233	0.265
7.23	0.685	1.034	10.40	0.410	0.520
8.83	0.852	1.914	12.50	0.600	0.918
10.43	0.947	2.938	14.70	0.784	1.443
12.03	0.983	4.068	16.80	0.918	2.112
13.63	0.995	5.386	18.00	0.946	2.911

Tabla 2.3.III.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-21 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.47	0.018	0.019	0.87	0.014	0.014
0.67	0.057	0.059	1.77	0.131	0.141
1.17	0.214	0.241	2.77	0.375	0.471
1.57	0.444	0.587	3.67	0.613	1.059
2.07	0.678	1.132	4.57	0.853	1.919
2.47	0.848	1.805	5.47	0.948	2.654
2.87	0.930	2.776	6.37	0.982	4.015
3.37	0.974	3.651	7.27	0.994	5.174
3.87	0.988	4.419			

154 °C			156 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.33	0.007	0.007	2.71	0.013	0.013
2.23	0.037	0.038	4.51	0.054	0.056
3.13	0.115	0.122	6.31	0.153	0.167
4.13	0.240	0.274	8.21	0.301	0.337
5.03	0.396	0.504	10.01	0.472	0.639
5.93	0.561	0.824	11.81	0.640	1.021
7.23	0.715	1.493	13.61	0.778	1.250
8.53	0.909	2.394	15.41	0.875	2.080
9.93	0.971	3.536	16.11	0.955	3.099

Tabla 2.3.IV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-31 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.70	0.019	0.020	1.42	0.009	0.009
1.20	0.090	0.094	2.12	0.042	0.043
1.70	0.236	0.269	2.82	0.119	0.127
2.22	0.437	0.574	3.62	0.244	0.280
2.60	0.643	1.031	4.52	0.459	0.915
3.10	0.907	1.805	5.52	0.873	1.119
3.80	0.908	2.384	6.52	0.832	1.784
4.10	0.857	3.100	7.42	0.822	2.549
4.60	0.980	3.694	8.42	0.983	3.308

154 °C			156 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
2.08	0.007	0.007	5.80	0.017	0.017
3.98	0.058	0.059	6.90	0.079	0.078
5.98	0.195	0.217	13.40	0.207	0.231
7.78	0.401	0.522	17.30	0.402	0.514
9.78	0.839	1.003	21.10	0.811	0.944
11.68	0.810	1.880	25.00	0.781	1.518
13.58	0.914	2.455	28.80	0.898	2.198
15.48	0.984	3.319	32.60	0.947	2.940
17.38	0.985	4.204	36.50	0.978	3.620

Tabla 2.3.V - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM 2 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
0.37	0.006	0.006	0.83	0.023	0.024
0.71	0.060	0.062	1.83	0.141	0.125
1.17	0.187	0.219	2.43	0.387	0.457
1.57	0.407	0.522	3.23	0.929	0.991
1.97	0.834	1.006	3.73	0.770	1.471
2.37	0.812	1.669	4.23	0.870	2.042
2.77	0.918	2.473	4.83	0.932	2.887
3.17	0.968	3.276	5.33	0.966	3.272
4.17	0.997	5.898	6.83	0.998	6.444

154 °C			156 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
1.10	0.017	0.017	1.90	0.013	0.017
1.80	0.070	0.073	2.90	0.040	0.041
2.70	0.188	0.184	4.50	0.122	0.120
3.50	0.303	0.361	6.40	0.287	0.329
4.30	0.461	0.619	8.50	0.518	0.730
5.10	0.618	0.928	10.70	0.703	1.303
5.90	0.750	1.388	12.80	0.865	2.005
7.20	0.895	2.257	14.40	0.924	2.616
8.80	0.975	3.688	17.10	0.981	5.981

Tabla 2.3.VI - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-12 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
0.83	0.017	0.017	1.33	0.016	0.017
1.33	0.086	0.090	2.13	0.075	0.078
1.83	0.221	0.250	2.93	0.183	0.202
2.43	0.410	0.528	3.73	0.335	0.408
2.93	0.608	0.838	4.53	0.508	0.709
3.73	0.834	1.794	5.83	0.717	1.283
4.53	0.943	2.870	6.83	0.852	1.980
5.33	0.984	4.118	7.73	0.944	2.808
6.43	0.999	6.168	9.83	0.998	6.076

154 °C			156 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
2.37	0.021	0.022	3.97	0.030	0.030
3.77	0.084	0.080	6.17	0.093	0.098
5.17	0.252	0.291	8.27	0.262	0.276
6.67	0.360	0.478	10.37	0.340	0.418
8.27	0.577	0.860	12.57	0.489	0.872
9.87	0.742	1.354	14.87	0.628	0.888
11.47	0.855	1.925	16.77	0.744	1.283
13.27	0.940	2.806	18.87	0.834	1.794
17.57	0.993	4.981	21.07	0.898	2.287

Tabla 2.3.VII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-22 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
0.53	0.015	0.015	0.77	0.009	0.009
1.03	0.134	0.144	1.57	0.073	0.076
1.53	0.397	0.505	2.37	0.225	0.268
2.13	0.694	1.103	3.17	0.475	0.544
2.83	0.850	2.167	3.97	0.707	1.220
3.23	0.955	3.950	4.77	0.864	1.959
3.73	0.980	4.749	5.57	0.846	2.826
4.23	0.998	6.450	6.37	0.883	4.081
			7.17	0.997	5.705

152 °C			154 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
1.30	0.008	0.008	2.87	0.020	0.020
2.40	0.058	0.080	4.27	0.090	0.095
3.50	0.175	0.193	5.87	0.218	0.244
4.50	0.349	0.430	7.47	0.381	0.478
5.90	0.544	0.785	9.07	0.557	0.815
6.70	0.714	1.222	10.87	0.713	1.242
7.70	0.840	1.835	12.27	0.838	1.807
8.80	0.923	2.583	13.87	0.921	2.524
10.90	0.988	4.401	15.97	0.974	3.648

Tabla 2.3.VIII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-32 a diferentes temperaturas.

148 °C			148 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
0.47	0.015	0.015	0.73	0.013	0.013
0.97	0.056	0.057	1.33	0.095	0.109
0.87	0.141	0.151	2.03	0.264	0.324
1.17	0.268	0.312	2.73	0.538	0.767
1.37	0.422	0.549	3.43	0.762	1.439
1.77	0.719	1.297	4.13	0.924	2.344
2.37	0.904	2.241	4.73	0.968	3.372
2.77	0.957	3.148	6.13	0.998	5.588
4.27	0.995	5.310			

150 °C			152 °C		
T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)	T (min)	X/X _∞	-Ln(1-X/X _∞)
1.39	0.011	0.011	2.91	0.008	0.008
2.59	0.009	0.093	4.71	0.038	0.039
4.02	0.271	0.318	7.51	0.157	0.171
5.49	0.518	0.720	10.21	0.385	0.453
6.79	0.47	1.375	12.81	0.804	0.828
8.19	0.805	2.254	15.81	0.801	1.614
9.49	0.962	3.268	18.51	0.919	2.811
10.89	0.998	4.232	21.11	0.872	3.571
12.89	0.997	5.783	24.71	0.895	5.238

Tabla 2.3.IX.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-3 a diferentes temperaturas.

148 °C			148 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.48	0.011	0.011	0.87	0.014	0.014
0.98	0.101	0.106	1.57	0.074	0.077
1.18	0.183	0.214	2.27	0.204	0.228
1.58	0.441	0.582	2.87	0.390	0.428
2.08	0.687	1.162	3.67	0.568	0.856
2.48	0.851	1.804	4.27	0.749	1.384
2.88	0.833	2.098	5.17	0.881	2.127
3.38	0.888	3.452	6.37	0.950	2.997
3.88	0.885	4.175	7.87	0.983	4.056

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.57	0.009	0.009	3.58	0.017	0.017
2.77	0.045	0.046	5.48	0.055	0.057
3.67	0.105	0.111	7.28	0.123	0.131
4.77	0.224	0.233	9.08	0.222	0.251
5.87	0.381	0.479	10.88	0.347	0.426
7.47	0.613	0.848	12.68	0.484	0.651
9.07	0.783	1.584	16.28	0.737	1.325
11.07	0.823	2.568	18.88	0.822	2.319
13.57	0.861	3.953	23.58	0.877	3.781

Tabla 2.3.X.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-13 a diferentes temperaturas.

144 °C			146 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.87	0.011	0.012	1.14	0.015	0.015
1.37	0.077	0.080	2.84	0.101	0.107
1.57	0.242	0.277	2.84	0.305	0.364
2.07	0.483	0.680	3.84	0.580	0.867
2.47	0.715	1.284	4.74	0.819	1.660
2.87	0.886	2.024	5.84	0.931	2.679
3.37	0.841	2.833	6.54	0.977	3.774
3.87	0.872	3.587	7.44	0.984	4.501
4.27	0.888	4.271			

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.84	0.008	0.008	1.85	0.002	0.002
2.74	0.027	0.028	4.55	0.021	0.022
3.64	0.088	0.098	7.28	0.078	0.080
4.94	0.188	0.209	10.05	0.239	0.273
6.34	0.375	0.471	14.55	0.498	0.688
7.74	0.584	0.801	18.18	0.758	1.410
9.04	0.784	1.532	21.75	0.819	2.462
10.44	0.868	2.387	25.35	0.878	3.828
11.74	0.898	3.587	28.05	0.907	5.085

Tabla 2.3.XI.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-23 a diferentes temperaturas.

142 °C			144 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.35	0.013	0.013	0.64	0.018	0.020
0.55	0.044	0.045	1.34	0.114	0.121
0.85	0.142	0.153	2.04	0.314	0.378
1.25	0.314	0.377	2.74	0.578	0.882
1.55	0.532	0.759	3.44	0.799	1.808
1.85	0.730	1.311	4.04	0.922	2.556
2.25	0.862	1.884	4.74	0.873	3.599
2.75	0.844	2.889	5.44	0.891	4.788
3.85	0.988	4.401			

146 °C			148 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.92	0.007	0.008	3.21	0.040	0.041
1.82	0.051	0.052	5.01	0.133	0.143
2.72	0.148	0.184	6.81	0.285	0.335
3.63	0.301	0.358	8.61	0.478	0.585
4.53	0.481	0.676	10.41	0.675	1.123
5.43	0.877	1.131	12.21	0.827	1.757
6.33	0.821	1.723	14.01	0.920	2.532
7.23	0.910	2.408	15.81	0.967	3.418
8.03	0.978	3.837	17.71	0.988	4.458

Tabla 2.3.XII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-33 a diferentes temperaturas.

142 °C			144 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.18	0.007	0.007	0.87	0.048	0.047
0.48	0.049	0.051	1.17	0.158	0.174
0.88	0.260	0.301	1.57	0.338	0.414
1.18	0.424	0.522	2.07	0.563	0.828
1.38	0.804	0.858	2.47	0.763	1.441
1.58	0.758	1.423	2.87	0.868	2.188
2.08	0.828	2.598	3.37	0.950	2.988
2.48	0.974	3.848	3.87	0.977	3.763
2.88	0.990	4.424	4.27	0.990	4.594

146 °C			148 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.87	0.015	0.015	2.04	0.034	0.035
1.57	0.080	0.083	2.84	0.094	0.098
2.27	0.194	0.218	3.84	0.178	0.197
2.97	0.355	0.438	4.74	0.288	0.337
3.67	0.541	0.778	5.84	0.412	0.531
4.27	0.710	1.273	6.54	0.548	0.789
4.97	0.830	1.772	7.44	0.718	1.494
5.87	0.900	2.304	10.24	0.808	2.385
7.07	0.957	3.153	12.04	0.906	3.218

Tabla 2.3.XIII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-4 a diferentes temperaturas.

140 °C			142 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.66	0.018	0.018	0.88	0.009	0.009
1.06	0.084	0.088	1.58	0.058	0.058
1.58	0.230	0.261	2.18	0.178	0.186
1.98	0.441	0.582	3.08	0.440	0.580
2.46	0.858	1.088	3.76	0.640	1.022
2.86	0.817	1.899	4.56	0.781	1.566
3.26	0.912	2.434	5.08	0.855	2.181
3.76	0.961	3.222	6.38	0.958	3.388
4.26	0.992	4.804	8.18	0.996	5.501

144 °C			146 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.54	0.011	0.011	2.63	0.010	0.010
2.44	0.053	0.055	4.43	0.050	0.052
3.34	0.144	0.155	7.03	0.245	0.282
4.24	0.261	0.346	8.23	0.425	0.553
5.14	0.525	0.745	10.53	0.603	0.930
6.24	0.672	1.115	13.23	0.810	1.663
7.24	0.785	1.536	14.23	0.854	2.244
8.14	0.823	1.997	18.73	0.848	2.911
8.04	0.814	2.450	18.43	0.975	3.685

Tabla 2.3.XIV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-14 a diferentes temperaturas.

140 °C			142 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.89	0.023	0.023	0.88	0.008	0.008
1.29	0.078	0.079	1.88	0.053	0.054
1.89	0.181	0.200	2.58	0.184	0.203
2.09	0.335	0.408	3.38	0.387	0.505
2.59	0.513	0.719	4.28	0.621	0.970
2.99	0.677	1.150	5.08	0.782	1.566
3.39	0.802	1.621	5.88	0.925	2.252
3.89	0.885	2.186	6.78	0.850	2.892
4.69	0.968	3.378	7.68	0.976	3.825

144 °C			146 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.89	0.006	0.006	3.37	0.015	0.015
2.89	0.051	0.052	5.17	0.054	0.056
4.29	0.188	0.184	7.87	0.184	0.203
5.59	0.352	0.425	10.27	0.368	0.486
6.79	0.535	0.609	12.77	0.595	0.904
8.09	0.725	1.280	15.27	0.756	1.412
9.39	0.842	1.845	17.37	0.823	2.157
10.69	0.913	2.445	21.47	0.923	2.586
11.99	0.954	3.079	25.57	0.981	3.943

Tabla 2.3.XV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-24 a diferentes temperaturas.

140 °C			142 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.69	0.013	0.014	1.29	0.023	0.023
1.09	0.053	0.055	1.09	0.078	0.080
1.69	0.200	0.223	2.79	0.237	0.270
2.39	0.448	0.595	3.39	0.408	0.524
2.99	0.699	1.200	4.29	0.639	1.018
3.59	0.861	1.974	4.89	0.775	1.492
4.29	0.841	2.825	5.59	0.868	2.022
4.89	0.977	3.778	6.39	0.938	2.784
5.79	0.998	5.666	7.59	0.983	4.082

144 °C			146 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.68	0.013	0.013	2.55	0.010	0.010
3.18	0.093	0.096	4.23	0.048	0.050
4.48	0.249	0.268	5.95	0.132	0.142
5.78	0.457	0.612	8.15	0.302	0.380
7.08	0.657	1.072	10.28	0.509	0.711
8.38	0.824	1.736	12.35	0.698	1.198
9.78	0.908	2.363	14.05	0.834	1.798
11.28	0.958	3.123	16.85	0.918	2.502
12.88	0.981	4.740	19.15	0.972	3.573

Tabla 2.3.XVI.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-34 a diferentes temperaturas.

138 °C			140 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.85	0.018	0.018	0.84	0.015	0.015
1.15	0.071	0.073	1.54	0.075	0.078
1.55	0.191	0.211	2.24	0.215	0.242
2.05	0.372	0.468	2.84	0.427	0.557
2.45	0.571	0.847	3.84	0.644	1.024
2.85	0.731	1.315	4.34	0.801	1.618
3.25	0.834	1.998	4.84	0.891	2.219
4.35	0.928	2.835	5.84	0.939	2.804
5.45	0.972	3.888	6.84	0.978	3.81

142 °C			144 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.14	0.004	0.004	2.54	0.010	0.010
2.84	0.031	0.031	4.34	0.068	0.070
2.84	0.109	0.118	5.74	0.154	0.144
3.84	0.260	0.301	8.14	0.229	0.281
4.74	0.458	0.618	7.04	0.247	0.427
5.64	0.653	1.059	7.94	0.478	0.648
6.54	0.798	1.581	9.74	0.709	1.234
7.44	0.884	2.158	11.54	0.861	1.972
8.34	0.951	3.020	13.34	0.939	2.804

Tabla 2.3.XVII - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-5 a diferentes temperaturas.

132 °C			134 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.13	0.021	0.021	1.33	0.019	0.019
2.20	0.142	0.153	2.73	0.133	0.143
3.13	0.326	0.394	4.13	0.362	0.450
4.15	0.528	0.752	5.43	0.603	0.924
5.03	0.692	1.177	6.63	0.770	1.470
5.93	0.801	1.616	8.13	0.858	2.025
6.83	0.871	2.067	9.53	0.924	2.582
8.13	0.932	2.889	11.33	0.967	3.404
9.83	0.974	3.641	14.03	0.995	3.246

136 °C			138 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.84	0.013	0.013	2.73	0.005	0.023
2.93	0.077	0.080	4.53	0.110	0.126
4.33	0.213	0.222	6.33	0.264	0.348
5.33	0.359	0.461	8.13	0.492	0.677
6.33	0.546	0.789	9.83	0.665	0.653
7.63	0.698	1.192	11.63	0.769	1.468
9.23	0.821	1.581	13.83	0.848	1.872
11.43	0.897	2.278	15.43	0.898	2.263
15.03	0.971	3.548	19.63	0.969	3.408

Tabla 2.3.XVIII - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-5 a diferentes temperaturas.

132 °C			134 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.84	0.013	0.013	0.85	0.009	0.009
1.84	0.072	0.075	2.05	0.085	0.088
2.74	0.203	0.227	3.15	0.168	0.182
3.84	0.388	0.462	4.35	0.341	0.417
4.34	0.508	0.655	5.45	0.532	0.709
5.44	0.722	1.280	6.55	0.821	1.178
6.34	0.822	1.724	7.75	0.803	1.627
7.24	0.885	2.188	9.05	0.887	2.185
9.04	0.953	3.067	10.65	0.948	2.965

136 °C			138 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.44	0.018	0.019	2.45	0.023	0.024
2.44	0.108	0.115	4.25	0.090	0.095
3.44	0.350	0.357	6.15	0.220	0.248
4.44	0.523	0.754	7.95	0.371	0.487
6.84	0.708	1.234	9.75	0.557	0.814
10.84	0.822	1.728	11.55	0.688	1.165
12.84	0.890	2.204	13.35	0.821	1.523
14.24	0.932	2.888	16.95	0.892	2.228
17.84	0.978	3.814	22.45	0.966	3.799

Tabla 2.3.XIX - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-5 a diferentes temperaturas.

132 °C			134 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.84	0.011	0.011	1.34	0.015	0.015
1.64	0.068	0.070	2.24	0.061	0.063
2.74	0.188	0.209	3.14	0.120	0.122
3.84	0.357	0.442	4.04	0.215	0.222
4.94	0.530	0.755	4.94	0.418	0.542
5.44	0.672	1.118	6.34	0.618	0.963
6.34	0.775	1.484	7.74	0.753	1.440
8.14	0.895	2.258	9.14	0.858	1.842
9.84	0.953	3.067	11.34	0.942	2.860

136 °C			138 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.84	0.013	0.014	2.73	0.020	0.021
3.14	0.089	0.092	4.53	0.088	0.090
4.54	0.185	0.205	6.33	0.212	0.238
5.94	0.351	0.432	8.13	0.378	0.472
7.24	0.526	0.747	9.83	0.539	0.778
8.64	0.677	1.121	11.63	0.674	1.122
9.94	0.790	1.561	14.53	0.814	1.583
11.74	0.888	2.180	17.23	0.887	2.278
14.54	0.965	3.351	21.73	0.969	3.490

Tabla 2.3.XX - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PM-5 a diferentes temperaturas.

130 °C			132 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.07	0.010	0.010	1.67	0.014	0.015
2.17	0.064	0.067	3.77	0.147	0.158
3.17	0.181	0.200	4.87	0.251	0.269
4.27	0.344	0.422	5.77	0.385	0.468
5.37	0.514	0.721	6.87	0.530	0.755
6.37	0.656	1.068	6.37	0.673	1.117
7.37	0.803	1.24	9.17	0.765	1.448
8.37	0.888	2.161	12.37	0.876	2.289
11.87	0.955	3.112	15.87	0.949	2.572

134 °C			136 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.83	0.009	0.008	2.70	0.017	0.018
3.23	0.051	0.058	4.80	0.086	0.090
4.83	0.168	0.184	6.90	0.218	0.248
6.43	0.327	0.396	9.10	0.368	0.488
8.03	0.485	0.603	11.20	0.547	0.92
9.63	0.639	1.017	13.30	0.675	1.125
11.73	0.776	1.488	15.50	0.768	1.461
14.43	0.879	2.112	18.70	0.858	1.858
18.83	0.978	3.184	24.00	0.943	2.870

Tabla 2.3.XXI - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-2 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.68	0.009	0.009	1.57	0.010	0.010
4.36	0.053	0.055	2.87	0.069	0.071
2.08	0.163	0.178	4.07	0.188	0.221
2.76	0.348	0.427	5.87	0.433	0.568
3.36	0.570	0.644	7.27	0.678	1.132
4.06	0.764	1.444	8.87	0.847	1.877
4.76	0.889	2.194	10.87	0.938	2.787
5.46	0.963	3.293	12.87	0.978	3.851
7.06	0.993	4.986	15.67	0.984	5.180

154 °C			156 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.77	0.037	0.007	5.45	0.030	0.030
3.87	0.079	0.036	9.05	0.102	0.108
5.47	0.113	0.120	12.85	0.218	0.248
7.27	0.231	0.263	16.35	0.373	0.467
9.07	0.362	0.481	19.95	0.543	0.783
10.87	0.443	0.782	23.55	0.703	1.213
12.67	0.693	1.182	27.25	0.838	1.809
14.47	0.816	1.683	30.85	0.927	2.621
16.27	0.953	3.052	36.05	0.988	6.037

Tabla 2.3.XXII - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-12 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.58	0.022	0.023	0.95	0.020	0.020
1.06	0.140	0.151	1.35	0.066	0.068
1.36	0.308	0.365	1.85	0.147	0.159
1.86	0.503	0.700	2.70	0.398	0.507
2.06	0.683	1.150	3.85	0.687	1.100
2.49	0.849	1.891	4.55	0.850	1.894
2.98	0.938	2.752	5.45	0.939	2.788
3.36	0.975	3.878	6.35	0.975	3.852
4.08	0.994	5.187	7.75	0.983	4.948

154 °C			156 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.83	0.019	0.019	2.28	0.023	0.023
2.73	0.072	0.075	4.08	0.098	0.101
3.63	0.167	0.182	5.88	0.218	0.248
4.53	0.301	0.328	7.68	0.378	0.432
5.43	0.457	0.610	9.48	0.547	0.782
6.33	0.609	0.939	11.28	0.688	1.185
6.13	0.838	1.810	14.08	0.860	1.984
9.93	0.944	3.882	16.78	0.948	2.985
12.73	0.983	4.823	20.38	0.997	5.708

Tabla 2.3.XXIII - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-22 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.28	0.021	0.021	0.48	0.017	0.017
0.48	0.109	0.116	0.88	0.126	0.124
0.68	0.269	0.314	1.48	0.303	0.360
0.88	0.471	0.637	1.88	0.531	0.757
1.08	0.669	1.107	2.28	0.735	1.327
1.48	0.826	1.748	2.88	0.878	2.089
1.88	0.925	2.587	3.38	0.951	3.025
1.88	0.974	3.871	3.88	0.984	4.143
2.38	0.999	7.824	4.38	0.996	6.635

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.22	0.034	0.035	1.40	0.012	0.012
2.12	0.179	0.197	2.40	0.048	0.047
3.12	0.422	0.549	3.40	0.114	0.121
4.12	0.671	1.111	4.00	0.309	0.370
5.02	0.848	1.689	6.70	0.541	0.778
6.02	0.941	2.837	8.80	0.818	1.694
6.92	0.981	3.994	10.80	0.930	2.859
7.92	0.998	6.314	11.80	0.972	3.594

Tabla 2.3.XXIV - Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-32 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.40	0.013	0.013	1.36	0.041	0.043
0.80	0.095	0.100	2.25	0.192	0.190
1.20	0.260	0.328	3.28	0.448	0.526
1.60	0.534	0.764	4.18	0.710	0.764
2.20	0.772	1.477	5.08	0.888	1.477
2.78	0.921	2.544	6.08	0.967	2.544
3.28	0.983	4.077	6.98	0.992	4.077
3.68	0.999	6.777	7.88	0.999	6.777

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.85	0.018	0.018	4.85	0.028	0.029
2.75	0.082	0.084	8.55	0.081	0.085
4.15	0.204	0.229	8.25	0.198	0.221
5.35	0.380	0.478	10.25	0.342	0.419
6.15	0.572	0.849	12.15	0.505	0.704
7.95	0.771	1.474	13.95	0.884	1.091
9.05	0.884	2.158	16.55	0.988	1.588
10.25	0.950	2.995	17.75	0.984	2.232
11.85	0.985	4.231	21.45	0.979	3.885

Tabla 2.3.IXV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PE-3 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.42	0.021	0.022	0.70	0.018	0.018
0.82	0.127	0.136	1.20	0.068	0.068
1.02	0.266	0.310	1.90	0.189	0.185
1.22	0.449	0.587	2.10	0.327	0.356
1.62	0.643	1.030	2.80	0.521	0.738
1.72	0.806	1.643	3.00	0.711	1.242
2.02	0.913	2.449	3.50	0.857	1.948
2.22	0.987	3.409	4.20	0.958	3.580
2.52	0.993	4.955	4.80	0.964	5.218

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.20	0.010	0.010	2.80	0.017	0.017
2.10	0.257	0.258	4.70	0.087	0.081
3.00	0.161	0.176	8.50	0.230	0.261
4.00	0.317	0.367	8.40	0.433	0.567
4.80	0.520	0.784	10.50	0.647	1.045
5.80	0.713	1.284	12.10	0.821	1.718
7.20	0.913	2.444	14.00	0.924	2.272
8.20	0.968	3.421	15.80	0.971	3.525
9.60	0.984	5.181	18.70	0.994	5.168

Tabla 2.3.IXVI.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PE-13 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.20	0.012	0.012	0.50	0.013	0.013
0.50	0.072	0.075	0.80	0.083	0.087
0.70	0.189	0.223	1.40	0.237	0.270
0.90	0.308	0.488	1.90	0.458	0.610
1.20	0.695	0.904	2.30	0.863	1.150
1.40	0.778	1.505	2.80	0.853	1.920
1.60	0.803	2.317	3.30	0.945	2.901
1.90	0.963	3.310	3.70	0.981	3.995
2.30	0.998	5.544	4.20	0.994	5.128

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.18	0.038	0.038	1.87	0.010	0.010
1.88	0.132	0.142	2.57	0.047	0.048
2.58	0.221	0.344	3.47	0.123	0.121
3.28	0.490	0.674	4.87	0.307	0.368
3.98	0.698	1.187	6.17	0.517	0.690
4.68	0.835	1.805	8.17	0.810	1.682
5.38	0.926	2.801	9.87	0.927	2.811
6.08	0.970	3.498	10.87	0.979	3.654
7.18	0.994	5.186	12.27	0.999	6.653

Tabla 2.3.IXVII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PE-23 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.88	0.021	0.022	1.85	0.028	0.028
1.58	0.101	0.108	3.28	0.130	0.138
2.28	0.265	0.308	4.65	0.322	0.388
2.98	0.497	0.688	6.05	0.587	0.837
3.68	0.730	1.211	7.45	0.788	1.538
4.38	0.893	2.232	8.85	0.923	2.845
5.08	0.968	3.457	10.25	0.951	3.948
5.78	0.983	4.881	11.65	0.998	6.175
6.48	0.999	7.284			

154 °C			158 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
2.28	0.008	0.008	4.22	0.013	0.013
4.18	0.029	0.040	7.92	0.064	0.088
6.08	0.111	0.128	11.82	0.268	0.184
7.98	0.230	0.281	17.22	0.418	0.241
9.78	0.390	0.484	22.82	0.691	1.173
11.68	0.547	0.837	28.82	0.832	1.782
13.48	0.729	1.454	30.32	0.923	2.163
17.28	0.922	2.684	34.02	0.971	3.247
20.98	0.984	4.611	38.62	0.998	6.612

Tabla 2.3.IXVIII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PE-33 a diferentes temperaturas.

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.97	0.030	0.031	1.85	0.032	0.033
1.87	0.158	0.170	2.75	0.117	0.125
2.37	0.303	0.493	3.75	0.287	0.311
2.77	0.552	0.802	4.85	0.453	0.604
3.27	0.703	1.214	6.58	0.638	1.012
3.77	0.819	1.711	6.65	0.783	1.528
4.47	0.924	2.584	7.45	0.882	2.136
5.17	0.987	4.512	8.85	0.958	3.173
6.57	0.998	6.264	11.15	0.998	5.419

154 °C			158 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
3.30	0.019	0.020	5.55	0.028	0.028
5.10	0.088	0.082	9.35	0.108	0.113
7.00	0.230	0.282	13.05	0.285	0.284
8.90	0.425	0.553	18.75	0.445	0.590
10.70	0.622	0.874	20.55	0.838	1.010
12.60	0.781	1.520	24.25	0.780	1.519
14.50	0.888	2.190	27.85	0.898	2.278
17.30	0.968	3.384	31.78	0.983	3.205
21.00	0.997	5.770	38.45	0.993	5.234

Tabla 2.3.XXIX.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-4 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.19	0.001	0.001	0.58	0.028	0.028
0.39	0.021	0.031	1.08	0.103	0.109
0.69	0.121	0.129	1.58	0.255	0.294
0.89	0.286	0.337	1.88	0.466	0.628
1.09	0.502	0.897	2.30	0.887	1.181
1.29	0.715	1.257	2.88	0.806	1.938
1.49	0.873	2.063	3.28	0.948	2.964
1.79	0.956	3.133	3.98	0.992	4.872
1.99	0.988	4.392			

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.58	0.005	0.005	1.35	0.005	0.005
1.58	0.049	0.051	2.85	0.039	0.040
2.49	0.164	0.179	4.35	0.180	0.175
3.79	0.354	0.438	6.15	0.374	0.469
4.16	0.583	0.874	7.95	0.625	0.980
5.06	0.783	1.529	9.65	0.829	1.764
5.96	0.810	2.411	11.45	0.845	2.874
6.28	0.889	3.647	13.15	0.888	4.443
7.66	0.991	4.866	14.95	0.999	7.958

Tabla 2.3.XXX.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-14 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.19	0.004	0.004	0.43	0.007	0.008
0.49	0.057	0.058	0.80	0.087	0.070
0.79	0.206	0.233	1.30	0.212	0.238
0.99	0.448	0.597	1.80	0.431	0.584
1.29	0.704	1.218	2.20	0.684	1.091
1.59	0.881	2.128	2.70	0.840	1.835
1.89	0.962	3.284	3.20	0.935	2.740
2.19	0.989	4.488	3.60	0.975	3.691
2.39	0.997	5.828	4.20	0.992	4.813

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.10	0.022	0.022	1.53	0.014	0.014
1.77	0.108	0.112	3.03	0.103	0.109
2.63	0.267	0.311	4.43	0.288	0.341
3.40	0.481	0.638	5.93	0.532	0.759
4.10	0.592	1.177	7.43	0.751	1.389
4.90	0.848	1.890	8.93	0.888	2.258
4.60	0.938	2.782	10.43	0.963	3.287
6.30	0.979	3.881	11.93	0.985	4.556
7.10	0.984	5.188	13.43	0.998	6.717

Tabla 2.3.XXXI.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-24 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.28	0.014	0.014	0.30	0.005	0.005
0.68	0.118	0.128	0.80	0.059	0.061
0.98	0.342	0.418	1.30	0.207	0.232
1.28	0.615	0.958	1.80	0.431	0.584
1.58	0.830	1.774	2.20	0.684	1.091
1.88	0.842	2.841	2.70	0.839	1.824
2.28	0.982	4.048	3.20	0.836	2.746
2.68	0.998	8.215	3.70	0.878	3.840
			4.20	0.994	5.219

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.84	0.004	0.004	2.24	0.018	0.019
1.84	0.071	0.074	3.54	0.089	0.104
2.54	0.268	0.311	4.84	0.257	0.297
3.54	0.541	0.779	6.04	0.485	0.628
4.44	0.777	1.489	7.34	0.870	1.108
5.44	0.812	2.431	8.84	0.827	1.755
6.44	0.870	3.810	9.84	0.921	2.349
7.24	0.992	4.843	11.24	0.971	3.527
			12.44	0.993	4.955

Tabla 2.3.XXXII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-34 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.47	0.024	0.025	0.78	0.018	0.017
0.87	0.098	0.105	1.48	0.090	0.095
1.17	0.286	0.273	2.18	0.243	0.278
1.47	0.420	0.545	2.78	0.443	0.584
1.87	0.803	0.924	3.88	0.777	1.130
2.37	0.811	1.688	4.48	0.837	1.815
2.87	0.922	2.551	5.28	0.874	2.584
3.37	0.971	3.529	6.18	0.968	3.293
3.87	0.991	4.883	7.28	0.994	5.111

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
1.53	0.012	0.012	2.80	0.009	0.009
2.83	0.084	0.087	4.80	0.046	0.047
4.13	0.252	0.290	6.80	0.138	0.149
5.53	0.477	0.648	8.80	0.283	0.332
6.83	0.686	1.158	10.80	0.454	0.608
8.13	0.839	1.803	12.80	0.823	0.975
9.53	0.925	2.581	15.80	0.900	1.812
10.83	0.970	3.489	18.20	0.911	2.423
12.53	0.993	5.038	21.50	0.976	3.840

Tabla 2.2.XXXIII.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de FS-5 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.20	0.006	0.006	0.80	0.015	0.015
0.30	0.067	0.070	1.20	0.094	0.089
0.80	0.228	0.258	1.80	0.263	0.305
1.10	0.482	0.620	2.40	0.489	0.671
1.40	0.898	1.189	3.00	0.897	1.184
1.70	0.855	1.930	3.60	0.835	1.824
2.00	0.937	2.783	4.20	0.916	2.499
2.30	0.974	3.851	4.80	0.950	3.216
2.60	0.991	4.876	5.90	0.988	4.410

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.80	0.005	0.005	1.60	0.004	0.004
2.00	0.072	0.075	3.20	0.054	0.055
3.20	0.240	0.275	4.80	0.221	0.290
4.40	0.475	0.644	6.00	0.465	0.628
5.20	0.700	1.204	10.40	0.661	1.176
6.80	0.851	1.845	12.80	0.855	1.825
8.00	0.844	2.083	15.20	0.847	2.922
9.20	0.968	4.290	17.60	0.990	4.621
10.40	0.989	7.824			

Tabla 2.3.XXXIV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de PS-15 a diferentes temperaturas.

148 °C			150 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.25	0.019	0.018	0.45	0.022	0.022
0.45	0.103	0.108	0.85	0.125	0.133
0.75	0.283	0.308	1.45	0.318	0.380
0.95	0.467	0.628	1.95	0.548	0.780
1.25	0.873	1.177	2.45	0.748	1.372
1.45	0.823	1.733	2.95	0.878	2.105
1.75	0.914	2.453	3.45	0.948	2.875
1.95	0.961	3.248	3.95	0.983	4.085
2.45	0.992	4.784	4.45	0.997	5.816

152 °C			154 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.70	0.009	0.009	1.32	0.009	0.009
1.70	0.112	0.119	3.32	0.120	0.126
2.70	0.326	0.409	4.82	0.278	0.324
3.70	0.601	0.918	6.02	0.465	0.625
4.70	0.808	1.643	7.32	0.844	1.033
5.70	0.924	2.554	8.62	0.783	1.525
6.70	0.974	3.658	10.82	0.910	2.407
7.70	0.995	5.282	12.82	0.970	3.510
			14.82	0.998	5.447

Tabla 2.3.XXXV.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de FC-25 a diferentes temperaturas.

146 °C			148 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.13	0.013	0.013	0.33	0.010	0.010
0.23	0.077	0.080	0.73	0.086	0.101
0.53	0.217	0.245	1.23	0.250	0.287
0.63	0.119	0.143	1.43	0.455	0.607
0.83	0.631	0.896	1.73	0.860	1.078
1.23	0.801	1.813	2.03	0.918	1.682
1.13	0.908	2.388	2.43	0.910	2.405
1.33	0.961	3.234	2.73	0.958	3.164
1.43	0.982	4.816	3.23	0.887	4.348

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.67	0.012	0.012	1.52	0.023	0.023
1.37	0.069	0.093	2.82	0.149	0.149
1.87	0.249	0.288	4.12	0.349	0.421
2.67	0.459	0.615	5.52	0.571	0.947
3.37	0.662	1.085	6.82	0.758	1.424
3.97	0.815	1.897	8.12	0.884	2.157
4.67	0.911	2.419	9.22	0.958	3.119
5.37	0.963	3.285	10.82	0.989	4.524
6.37	0.984	5.114	11.82	0.989	6.619

Tabla 2.3.XXXVI.- Valores obtenidos en la cristalización isotérmica de FS-35 a diferentes temperaturas.

146 °C			148 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
0.62	0.025	0.026	1.28	0.018	0.018
1.12	0.107	0.113	2.28	0.083	0.087
1.62	0.258	0.306	3.28	0.228	0.280
2.32	0.507	0.707	4.28	0.403	0.516
3.02	0.715	1.254	5.28	0.577	0.880
3.82	0.850	1.886	6.28	0.762	1.433
4.52	0.939	2.784	7.98	0.883	2.145
5.52	0.979	3.878	9.28	0.953	3.060
6.12	0.998	5.360	10.98	0.982	4.622

150 °C			152 °C		
T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)	T (min)	X _t /X _∞	-Ln(1-X _t /X _∞)
2.12	0.015	0.015			
4.82	0.088	0.093			
6.82	0.207	0.232			
8.82	0.360	0.448			
11.52	0.572	0.850			
14.12	0.757	1.518			
16.82	0.899	2.594			
19.12	0.974	3.842			
21.52	0.998	6.536			

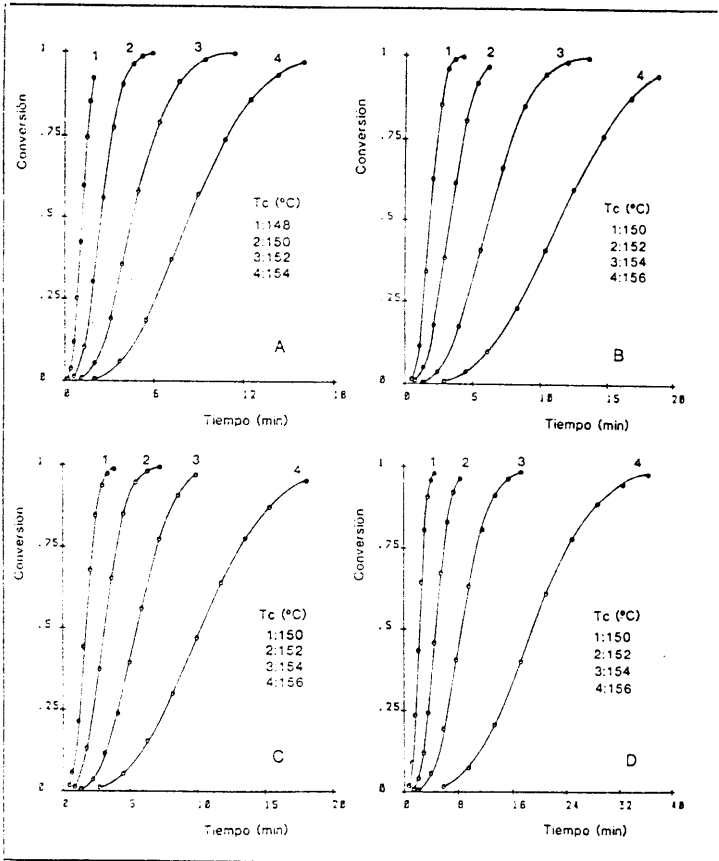


Figura 2.3.1.- Cristalización isoterma del PVF₂ a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

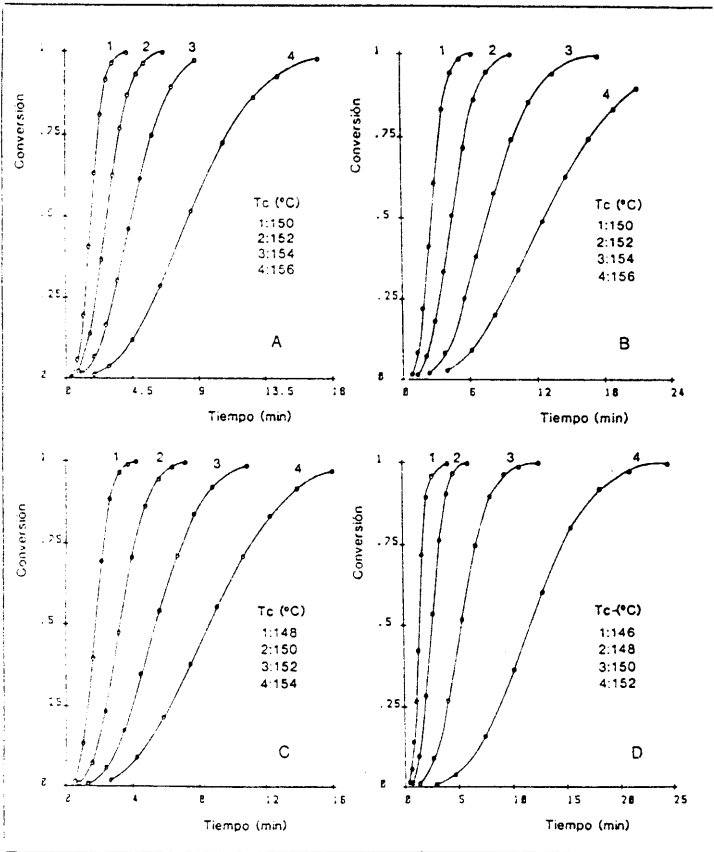


Figura 2.3.2.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PMMA (90/10) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

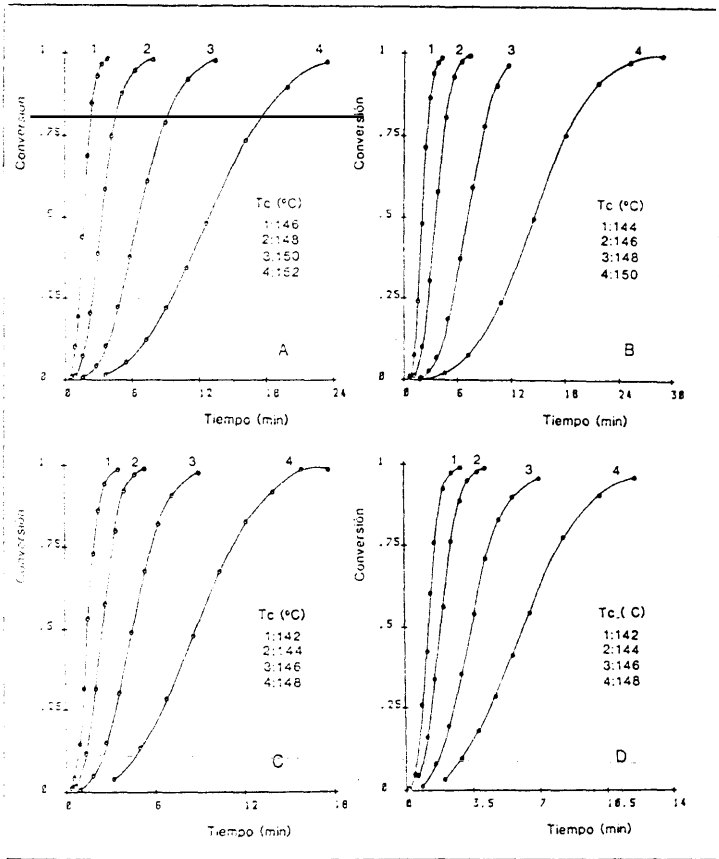


Figura 2.3.3.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PMMA (80/20) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

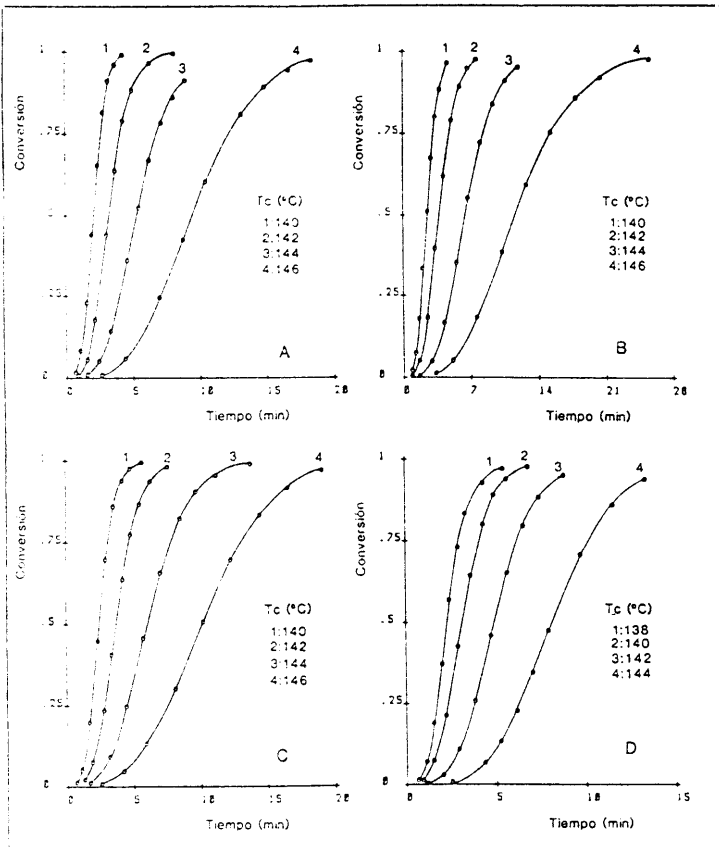


Figura 2.3.4.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PMMA (70/30) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

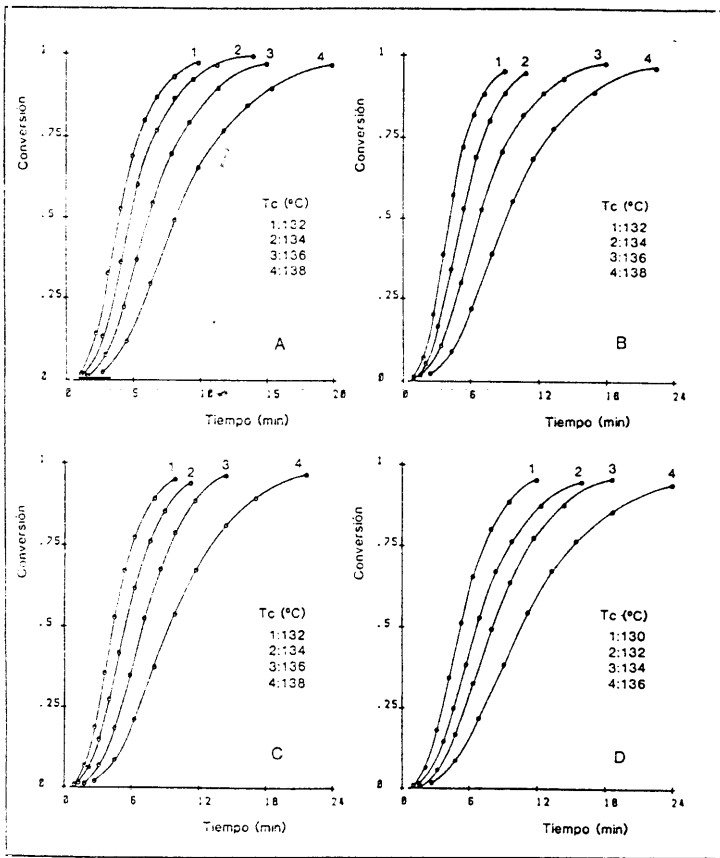


Figura 2.3.5.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PMMA (60/40) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

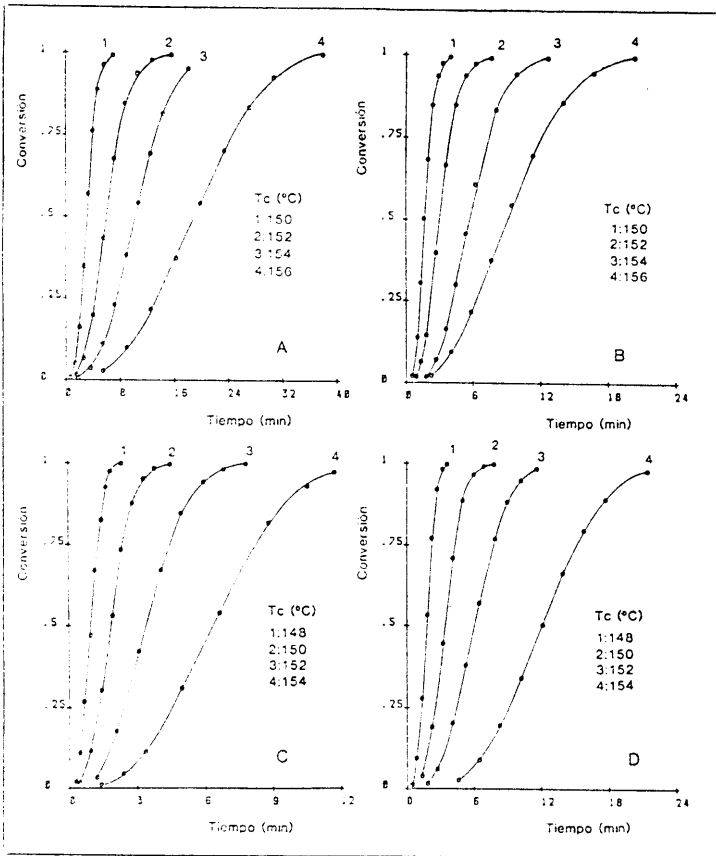


Figura 2.3.6.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PS (90/10) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

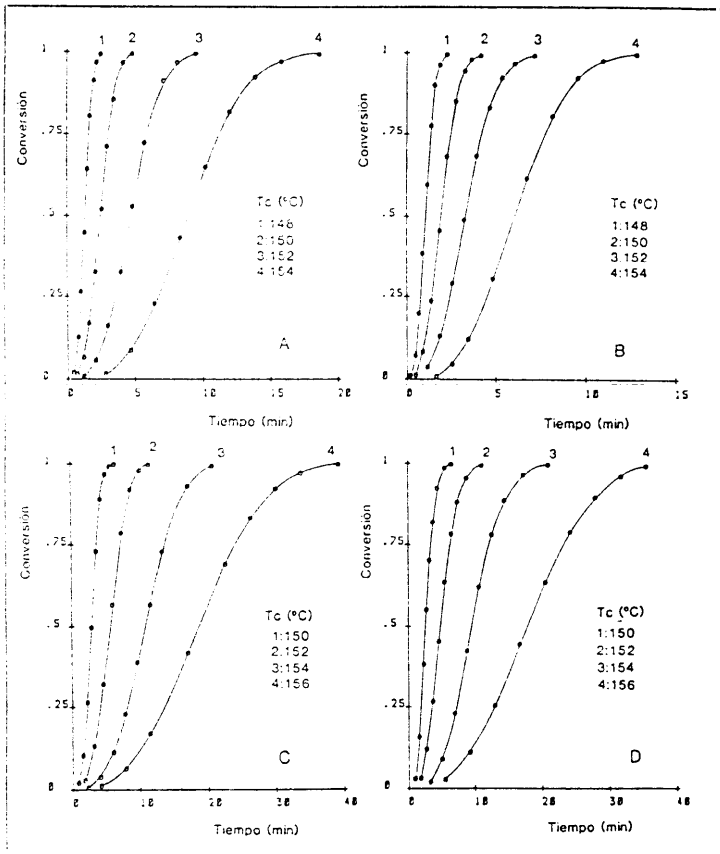


Figura 2.3.7.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PS (70/30) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

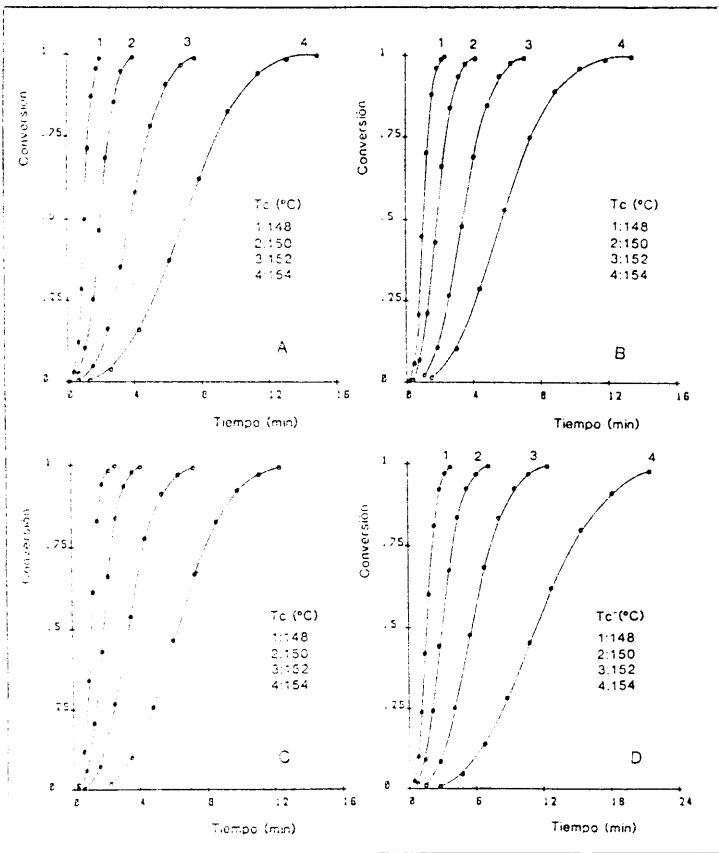


Figura 2.3.8.- Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PS (50/50) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

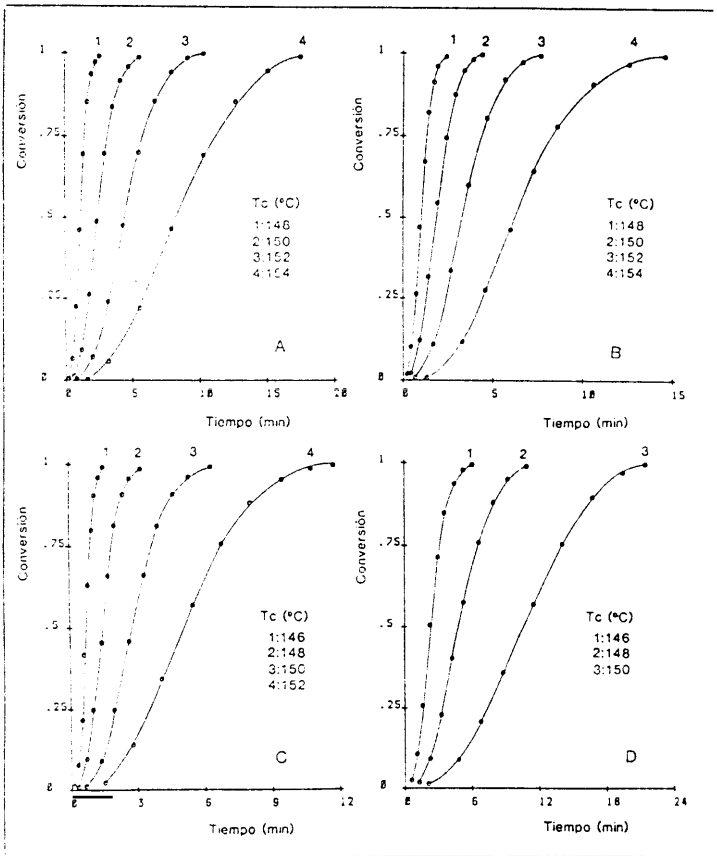


Figura 2.3.9.- *Cristalización isoterma de la mezcla PVF₂/PS (30/70) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.*

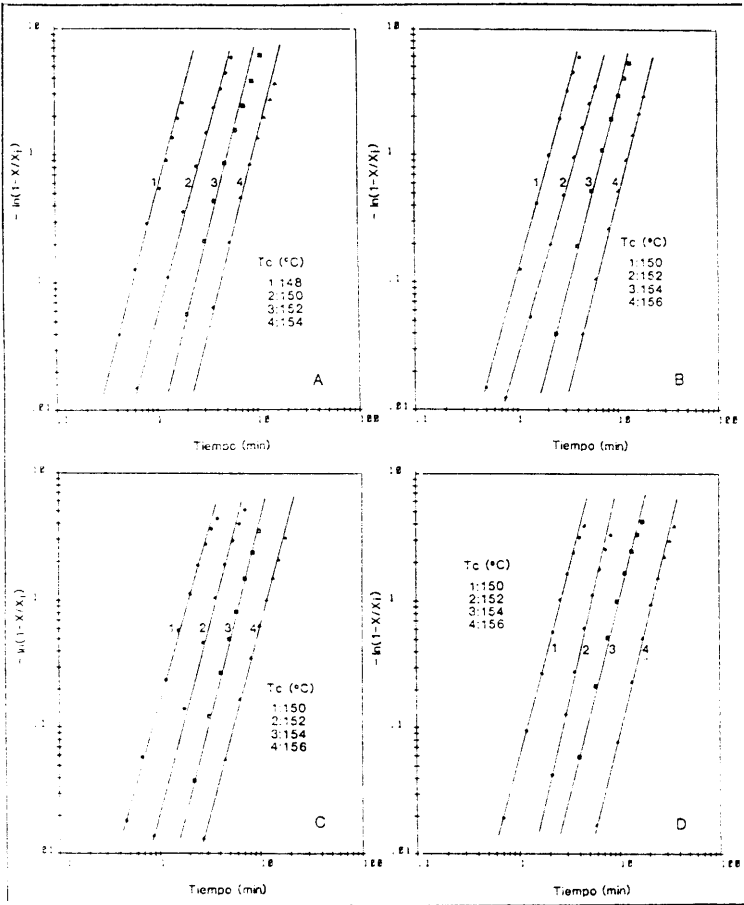


Figura 2.3.10.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF_2 a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

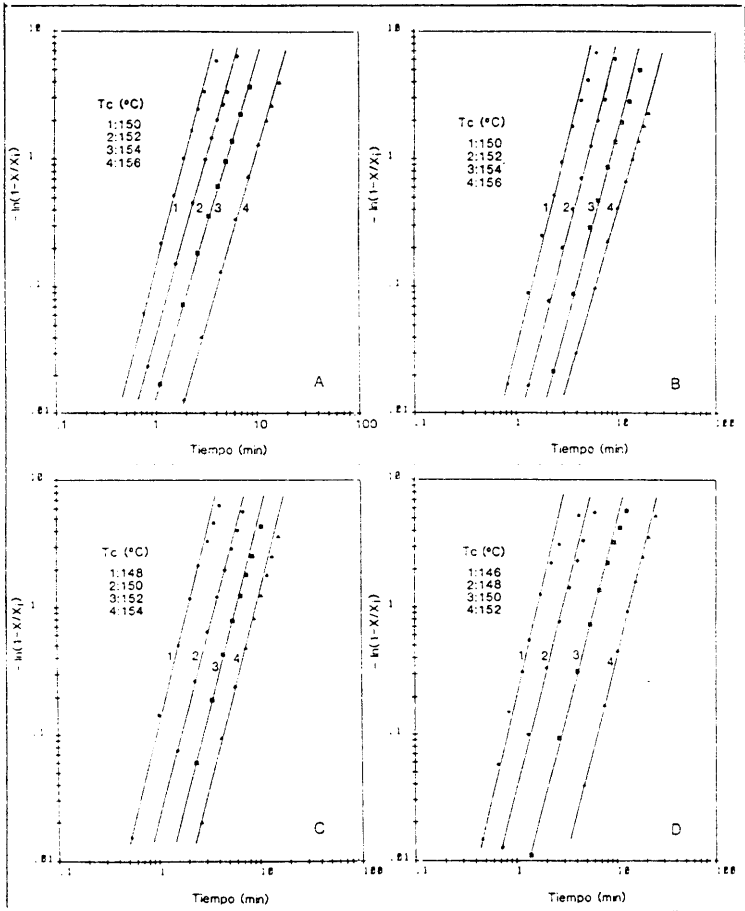


Figura 2.3.11.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PMMA (90/10) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

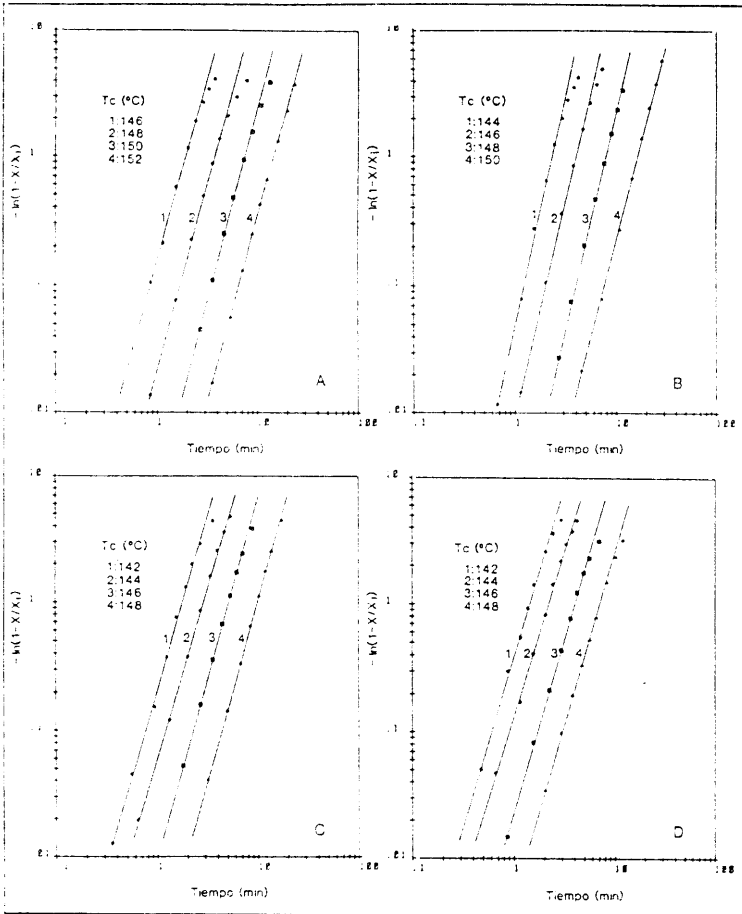


Figura 2.3.12.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PMMA (80/20) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

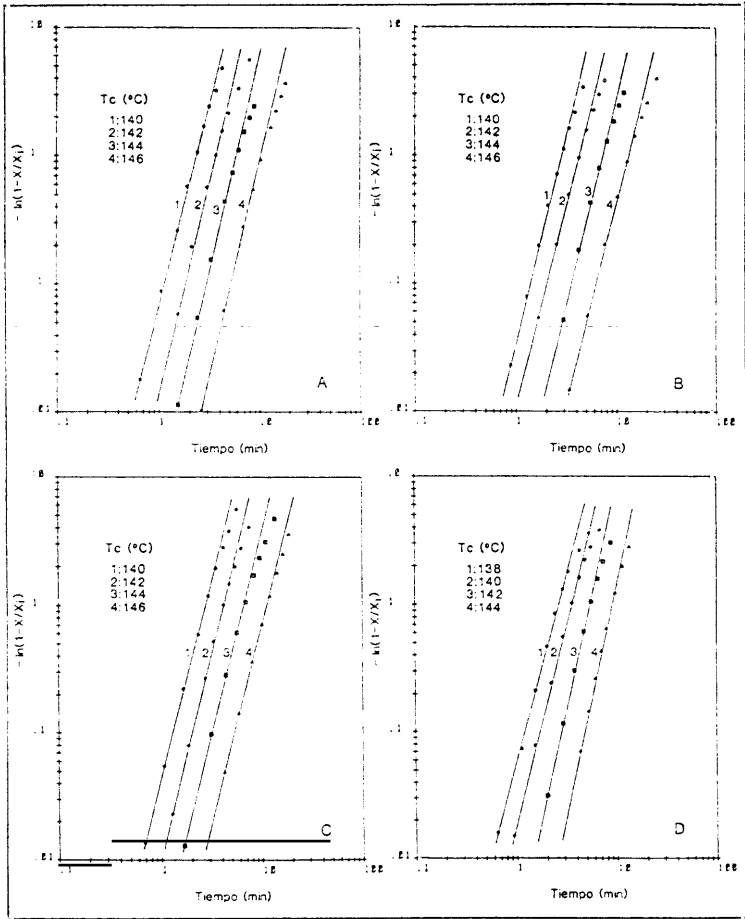


Figura 2.3.13.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PMMA (70/30) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

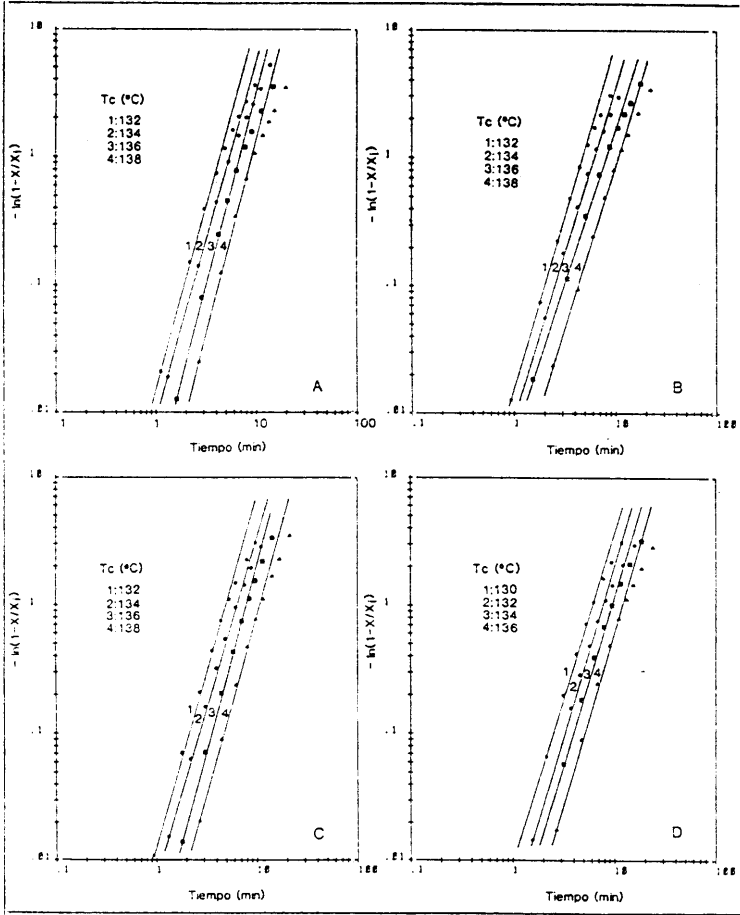


Figura 2.3.14.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PMMA (60/40) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

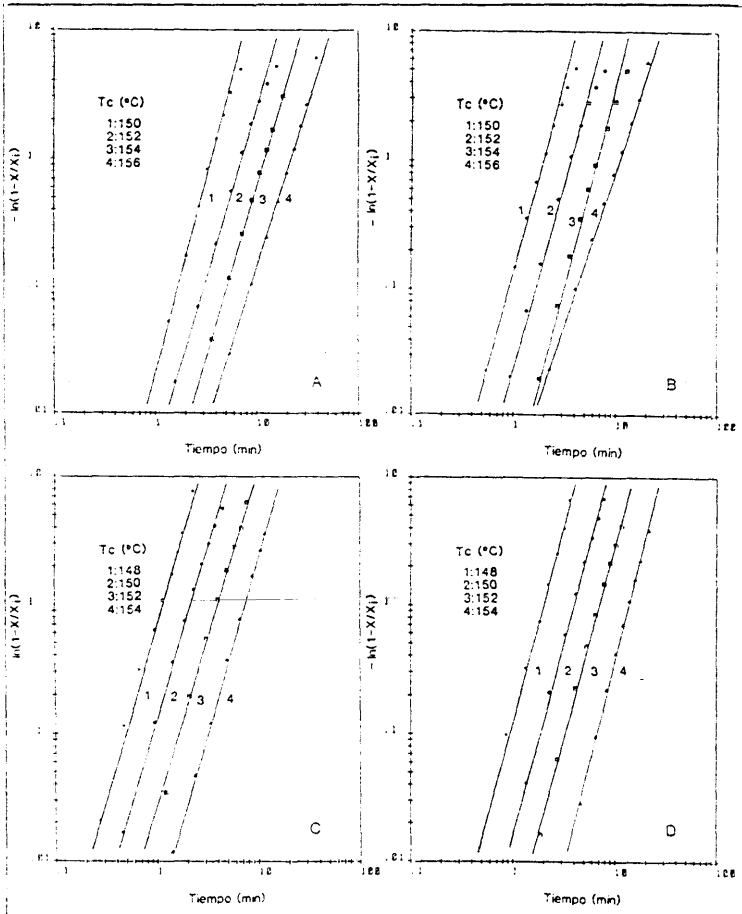


Figura 2.3.15.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PS (90/10) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

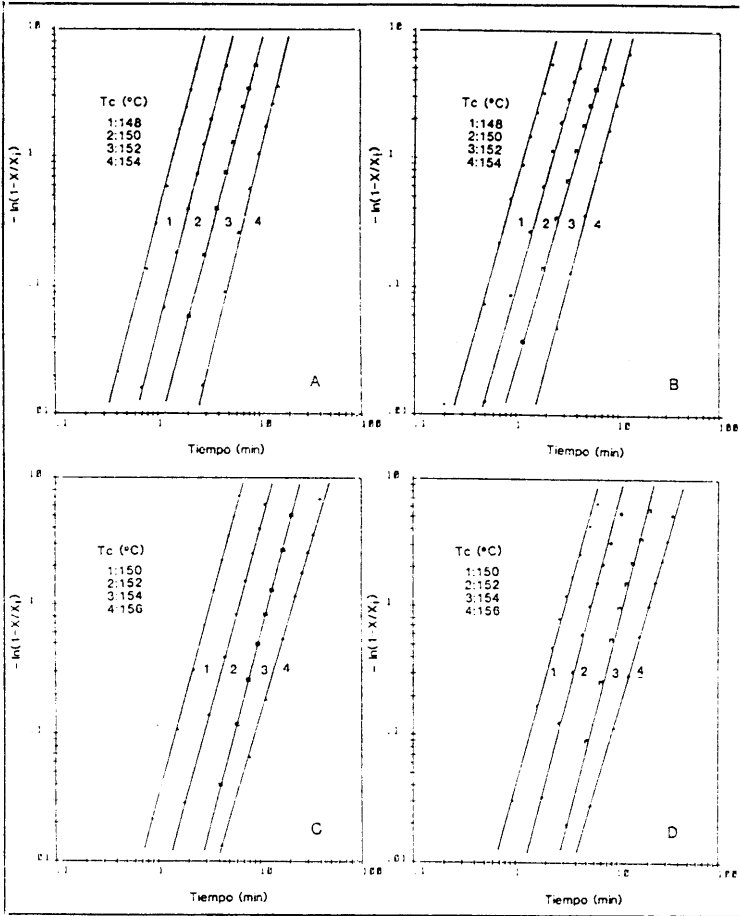


Figura 2.3.16.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PS (70/30) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

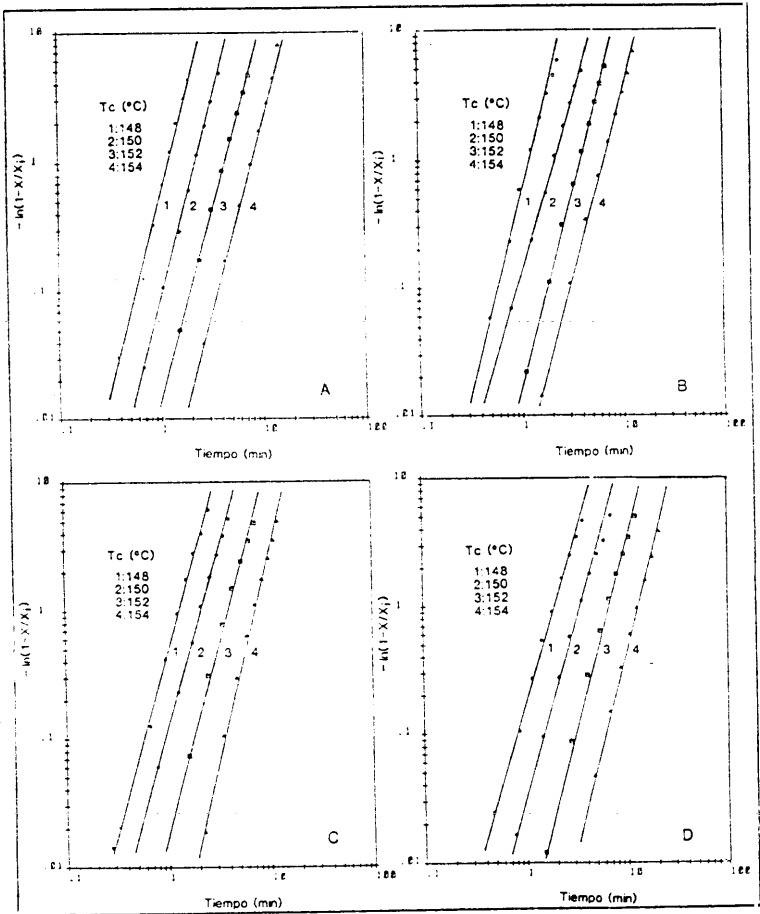


Figura 2.3.17.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PS (50/50) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

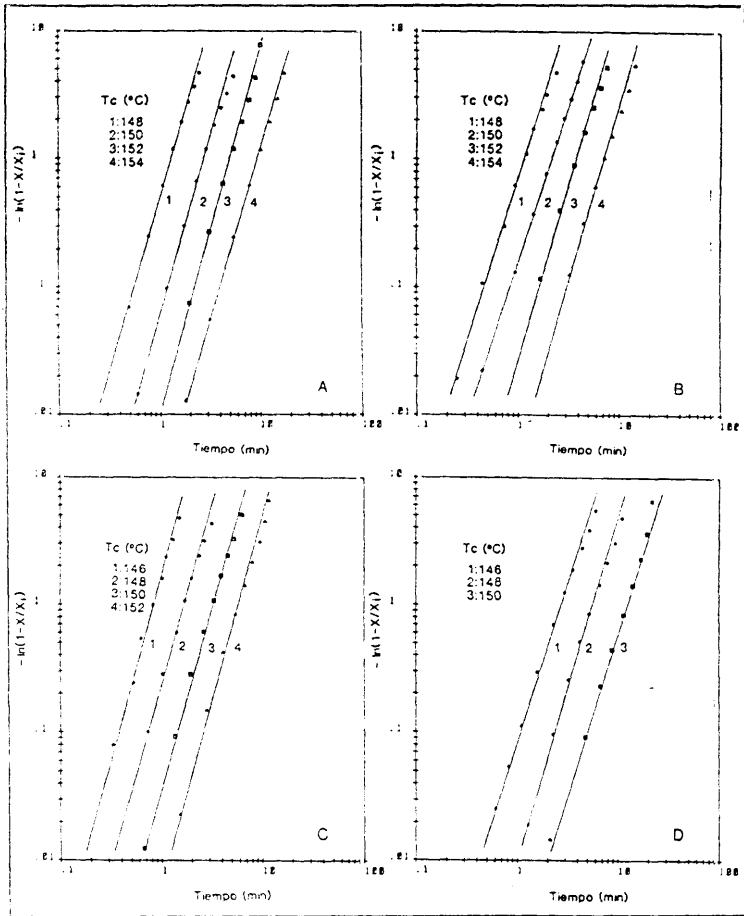


Figura 2.3.18.- Representación gráfica de la ecuación de Avrami de muestras que contienen PVF₂/PS (30/70) a los porcentajes de sepiolita de: A) 0% SEP; B) 5% SEP; C) 10% SEP y D) 20% SEP, a las temperaturas reseñadas.

Tabla 2.3.XXXVII.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PMMA ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PM-1	1.00	---	---	148	2.90	2.65	1.20
				150	2.78	1.73	2.53
				152	2.96	0.85	4.70
				154	2.75	0.27	8.34
PM-11	0.95	---	0.05	150	2.89	1.97	1.91
				152	2.75	1.39	3.38
				154	3.00	0.46	6.25
				156	3.01	-0.35	11.48
PM-21	0.91	---	0.09	150	2.74	2.21	1.72
				152	2.91	1.37	3.10
				154	3.22	0.45	5.63
				156	2.96	-0.16	10.53
PM-31	0.82	---	0.18	150	3.00	1.75	2.33
				152	3.64	0.41	4.72
				154	3.27	-0.20	8.66
				156	3.10	-1.15	19.35

Tabla 2.3.XXXVIII.- Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PMMA ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PM-2	0.85	0.15	---	150	3.11	2.11	1.75
				152	2.74	1.60	3.30
				154	2.62	1.13	4.54
				156	2.68	0.37	8.44
PM-12	0.82	0.14	0.04	150	3.21	1.52	2.66
				152	3.00	0.88	4.54
				154	2.92	0.26	7.76
				156	2.68	-0.12	12.77
PM-22	0.78	0.13	0.08	148	3.07	2.06	1.79
				150	2.97	1.30	3.29
				152	3.06	0.60	5.37
				154	3.03	0.03	8.55
PM-32	0.71	0.12	0.17	146	3.39	2.32	1.46
				148	3.04	1.57	2.63
				150	3.02	0.64	5.41
				152	3.18	-0.57	11.79

Tabla 2.3.XXXIX.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ _v	PMMA ϕ _v	SEP ϕ _v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PM-3	0.72	0.28	---	146	3.32	2.13	2.09
				148	2.89	1.32	3.42
				150	3.01	0.35	6.71
				152	2.88	-0.37	12.98
PM-13	0.69	0.27	0.04	144	3.61	1.61	2.12
				146	3.28	1.00	3.61
				148	3.31	0.02	7.15
				150	2.97	-0.64	15.42
PM-23	0.66	0.25	0.08	142	2.70	2.32	1.56
				144	2.62	1.78	2.53
				146	2.81	0.98	4.57
				148	2.81	0.19	9.06
PM-33	0.60	0.23	0.16	142	2.75	2.59	1.24
				144	2.61	2.11	1.93
				146	2.73	1.36	3.51
				148	2.65	0.73	6.22

Tabla 2.3.XL.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PMMA ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PM-4	0.60	0.40	---	140	3.08	1.84	1.13
				142	3.25	1.17	3.27
				144	3.28	0.46	5.45
				146	3.24	-0.32	9.64
PM-14	0.58	0.38	0.04	140	3.27	1.54	2.55
				142	3.06	1.05	3.78
				144	3.34	0.14	6.38
				146	3.11	-0.46	11.82
PM-24	0.56	0.37	0.08	140	3.05	1.63	2.51
				142	3.14	1.03	3.78
				144	3.08	0.43	6.05
				146	2.98	-0.17	10.09
PM-34	0.51	0.33	0.16	138	3.01	1.74	2.35
				140	3.07	1.29	3.20
				142	3.43	0.45	4.92
				144	3.63	-0.46	8.05

Tabla 2.3.XLI.- Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PMMA ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PM-5	0.49	0.51	---	132	2.71	1.21	3.91
				134	2.69	0.97	4.86
				136	2.90	0.52	6.15
				138	2.93	0.15	8.05
PM-15	0.47	0.49	0.04	132	2.66	1.13	4.25
				134	2.62	0.89	5.33
				136	2.80	0.44	7.03
				138	2.76	0.14	9.25
PM-25	0.46	0.47	0.07	132	2.66	1.13	4.33
				134	2.62	0.89	5.46
				136	2.80	0.44	7.08
				138	2.76	0.14	9.57
PM-35	0.42	0.43	0.15	130	2.64	0.94	5.26
				132	2.67	0.65	6.73
				134	2.75	0.35	7.89
				136	2.63	0.15	10.41

Tabla 2.3.XLII.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PS ϕ_v	SEP ϕ_v	T _c (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PS-2	0.80	0.20	---	150	3.02	1.32	4.72
				152	2.71	0.71	6.18
				154	2.72	0.06	10.45
				156	2.56	-0.42	17.94
PS-12	0.80	0.15	0.04	150	3.02	2.13	1.82
				152	2.88	1.42	3.12
				154	3.12	0.49	5.64
				156	2.43	0.51	9.09
PS-22	0.77	0.15	0.08	148	2.41	2.85	0.97
				150	2.62	2.12	1.87
				152	2.70	1.36	3.49
				154	2.69	0.67	6.38
PS-32	0.70	0.13	0.17	148	2.99	2.10	1.77
				150	2.98	1.23	4.10
				152	2.99	0.47	6.13
				154	3.20	-0.64	12.15

Tabla 2.3.XLIII.- *Parametros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PS ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PS-3	0.58	0.42	---	148	3.07	2.45	1.34
				150	3.01	1.64	2.54
				152	2.97	0.82	4.78
				154	3.09	-0.13	8.99
PS-13	0.56	0.41	0.03	148	2.88	2.77	1.06
				150	2.87	2.01	1.98
				152	2.74	1.40	3.33
				154	3.01	0.48	8.77
PS-23	0.53	0.39	0.08	150	2.93	1.46	2.92
				152	2.87	0.68	5.62
				154	2.99	-0.27	11.31
				156	2.68	-0.57	18.76
PS-33	0.49	0.36	0.15	150	2.99	1.55	2.76
				152	2.99	0.76	4.97
				154	3.25	-0.37	9.76
				156	2.73	-0.59	17.95

Tabla 2.3.XLIV.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ_v	PS ϕ_v	SEP ϕ_v	Tc (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PS-4	0.37	0.63	---	148	3.13	2.72	1.08
				150	3.00	1.91	2.04
				152	2.86	1.15	3.86
				154	2.93	0.36	7.03
PS-14	0.36	0.61	0.03	148	3.11	2.73	1.09
				150	2.67	2.09	1.91
				152	2.96	1.23	3.51
				154	2.84	0.66	6.43
PS-24	0.34	0.59	0.07	148	2.82	2.66	1.17
				150	2.78	2.05	1.91
				155	2.92	1.27	3.51
				154	3.05	0.38	6.43
PS-34	0.32	0.54	0.14	148	2.62	2.24	1.69
				150	2.71	1.52	3.10
				152	2.94	0.59	5.81
				154	2.91	-0.26	11.43

Tabla 2.3.XLV.- *Parámetros experimentales obtenidos de la representación gráfica de la ecuación de Avrami y de las curvas de conversión, para los compuestos y temperaturas reseñados.*

MUESTRA	COMPOSICION			CRIST. ISOTERMA			
	PVF ₂ ϕ _v	PS ϕ _v	SEP ϕ _v	T _c (°C)	n	Log K (min ⁻ⁿ)	t _{1/2} (min)
PS-5	0.20	0.80	---	148	2.73	2.67	1.16
				150	2.74	1.78	2.52
				152	2.70	1.07	4.61
				154	2.60	0.44	8.49
PS-15	0.19	0.78	0.03	148	2.50	2.83	1.02
				150	2.41	2.19	1.87
				152	2.59	2.49	3.42
				154	2.59	0.77	6.38
PS-25	0.19	0.75	0.06	146	2.73	3.21	0.72
				148	2.68	2.39	1.49
				150	2.76	1.60	2.86
				152	2.74	0.90	5.21
PS-35	0.17	0.70	0.13	146	2.44	1.94	2.39
				148	2.70	1.01	4.95
				150	2.54	0.24	10.56

2.3.4.- DISCUSION

La cristalización isoterma de un polímero cristalino en presencia de un polímero amorfo se ve afectada por la miscibilidad o compatibilidad de ambos polímeros en el estado fundido. Cuando ambos son inmiscibles en el fundido, la presencia del polímero no cristizable no suele afectar a la cinética de cristalización isoterma del cristizable; sin embargo, cuando ambos son miscibles en el fundido, la presencia del polímero diluyente afecta a la cinética de cristalización, habida cuenta que el proceso además de estar controlado por las condiciones térmicas impuestas, lo está de forma muy marcada por la difusión del polímero no cristizable en la masa del fundido (8,9).

El problema se complica bastante cuando al sistema se le incorpora una carga que puede actuar bien como relleno inactivo (en cuyo caso no afectaría notablemente el proceso de cristalización), o bien como agente activo afectando tanto a la cinética de crecimiento como a la morfología cristalina del material resultante.

Dicho lo cual, la discusión de la cristalización isoterma de los sistemas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS y sus correspondientes composites la vamos a centrar en los siguientes puntos:

- 1.- Influencia del polimetacrilato de metilo en la cristalización isoterma del polifluoruro de vinilideno contenido en las mezclas compatibles de ambos.
- 2.- Influencia del poliestireno en la cristalización isoterma del polifluoruro de vinilideno contenido en las mezclas incompatibles de

ambos.

- 3.- Influencia de la sepiolita en la cristalización isoterma del polifluoruro de vinilideno contenido en: a) sus mezclas compatibles con polimetacrilato de metilo, y b) sus mezclas incompatibles con poliestireno.

En todos los casos la cinética de cristalización isoterma de todos los sistemas ha sido analizada en base a la ecuación de Avrami comentada en la introducción del presente apartado, habida cuenta de su estricto cumplimiento en las condiciones impuestas como se puede observar en la figura 2.3.10 a 2.3.18 donde los puntos experimentales se acomodan a líneas perfectamente rectas.

A efectos de no repetir innumerables veces resultados similares, vamos a basar toda la discusión en las siguientes muestras que son representativas de cada sistema: PVF₂/PMMA (90/10), PVF₂/PS (90/10) y PVF₂/SEP (95/5), cristalizadas isotérmicamente a una temperatura de cristalización de 150 °C. Cualquier otra composición de mezcla cristalizada a otras temperaturas cumple con las conclusiones que resulten de la presente discusión.

En la figura 2.3.19 se compara de forma separada el efecto que produce el PMMA o el PS en la constante global de la sepiolita. Lo más destacado que podemos observar en dicha figura es que el PMMA o PS afectan a la constante de velocidad, K, del PVF₂ en función de que en la mezcla se encuentre presente la sepiolita o no se encuentre. En el caso de que no se encuentre presente, la velocidad global aumenta a medida que aumenta el porcentaje de PMMA en la mezcla de cristalización para

disminuir a mayores concentraciones de PMMA; sin embargo, la presencia de sepiolita en la mezcla hace disminuir continua y bruscamente la velocidad global de cristalización. Con el PS (figura 2.3.19 B) ocurre exactamente lo contrario; cuando no se encuentra presente la sepiolita disminuye la constante de velocidad a bajos porcentajes de PS para aumentar a continuación; sin embargo cuando la mezcla contiene sepiolita, la velocidad aumenta a medida que aumenta la concentración de PS.

Respecto al efecto que produce el PMMA o PS en la temperatura de fusión del PVF_2 en los diferentes sistemas lo podemos observar en la figura 2.3.20; en ella podemos ver que el PMMA o PS afecta al punto de fusión de las mezclas con independencia de que se encuentre presente la sepiolita o no; sin embargo el efecto es más pronunciado en el sistema $PVF_2/PMMA$ que en el sistema PVF_2/PS , lográndose depresiones o disminuciones del punto de fusión mayores en el primer sistema.

Cuando investigamos el efecto de la sepiolita en la velocidad de cristalización isoterma y en el punto de fusión del PVF_2 en presencia de PMMA o PS (figuras 2.3.21 y 2.3.22) observamos dos hechos diferenciados; con respecto a la velocidad de cristalización, la sepiolita actúa de forma similar al PMMA, esto es, a porcentajes bajos de sepiolita la velocidad de cristalización aumenta para disminuir de forma continua a partir de porcentajes intermedios. La misma tónica sigue la constante de velocidad de cristalización isoterma del PVF_2 cuando la sepiolita está incorporada en el sistema PVF_2/PS ; sin embargo cuando la sepiolita se encuentra presente en el sistema $PVF_2/PMMA$, la velocidad de cristalización disminuye siempre a medida que lo hace la concentración de sepiolita. Con respecto al punto de fusión, la sepiolita deprime el punto de fusión de todos los sistemas investigados (figura 2.3.22) pero no tanto como lo hace el PMMA en esos mismos sistemas.

Los datos comentados nos informan acerca de la complejidad del proceso de cristalización isoterma del PVF₂ en presencia de otros polímeros y/o sepiolita. La razón de este comportamiento tan complejo hay que buscarla en dos circunstancias que concurren simultáneamente en el proceso, la primera referida a la sepiolita y la segunda a la compatibilidad de las mezclas de partida; ambas circunstancias están relacionadas entre sí como vamos a ver.

Por lo que respecta a la primera circunstancia, la sepiolita ejerce una doble función en estos sistemas, una de carácter nucleante en la cristalización (isoterma o no) de polímeros cristalinos (14) y otra de carácter compatibilizante (15) cuando se incorpora a mezclas incompatibles; este doble efecto no solo complica la cinética de cristalización isoterma sino la propia estructura del sistema. Cuando la sepiolita se encuentra presente en un proceso de cristalización isoterma de una mezcla compatible tal como PVF₂/PMMA (figura 2.3.21 A), al aumentar la concentración de sepiolita debería aumentar su constante de velocidad debido al carácter nucleante que posee, sin embargo su velocidad disminuye lo que se puede interpretar en principio como una pérdida o enmascaramiento de su actividad superficial (actividad superficial que es la responsable de su carácter nucleante) como consecuencia de interacciones con el sistema polimérico. Cuando la sepiolita se encuentra presente en el sistema incompatible PVF₂/PS (figura 2.3.21 B), a la hora de cristalizar se producen simultáneamente los dos efectos, esto es, ejerce de efecto compatibilizante y nucleante a la vez incrementándose la velocidad de cristalización del sistema a medida que aumenta la concentración de sepiolita; a concentraciones de sepiolita muy altas la velocidad de cristalización disminuye muy probablemente debido al impedimento del crecimiento esferulítico del PVF₂ debido a la alta concentración de sepiolita.

Del mismo modo que la sepiolita afecta a la cristalización del PVF₂, al PMMA y al PS también les afecta; sin embargo mientras que el PMMA actúa como agente nucleante de la cristalización del PVF₂, el PS en idénticas condiciones no actúa como agente nucleante (figura 2.3.20 A y B); sin embargo cuando el PMMA o PS se encuentran presentes en la cristalización del sistema PVF₂/SEP ocurre exactamente lo contrario. No cabe duda que un predominio del efecto nucleante sobre el compatibilizante o a la inversa afectará tanto a la cinética de cristalización como a la morfología de la entidad cristalina.

Finalmente diremos que la geometría de crecimiento esferulítico es independiente tanto de la T_c como de las circunstancias físico-químicas que concurren en el proceso de cristalización, como nos pone de manifiesto el valor alcanzado por el exponente \underline{n} de Avrami, recogido en las tablas 2.3.XXXVII a 2.3.XLV para todas las condiciones ensayadas. Según podemos deducir de dichos valores (todos prácticamente constantes) el PVF₂ adopta idéntica geometría de crecimiento independientemente de la T_c y de la composición de la mezcla; sin embargo el que adopten idéntica geometría de crecimiento no quiere decir nada acerca de que se consiga tamaños y perfección esferulítica idéntica; se demuestra a partir de microscopía óptica para el sistema PVF₂/PMMA que al aumentar el contenido de PMMA en la mezcla la esferulita se deteriora (figura 2.3.23) mientras que si esas mismas muestras se cristalizan en presencia de SEP el tamaño disminuye, pero no se observa ningún efecto sobre la perfección de la esferulita (figura 2.3.24).

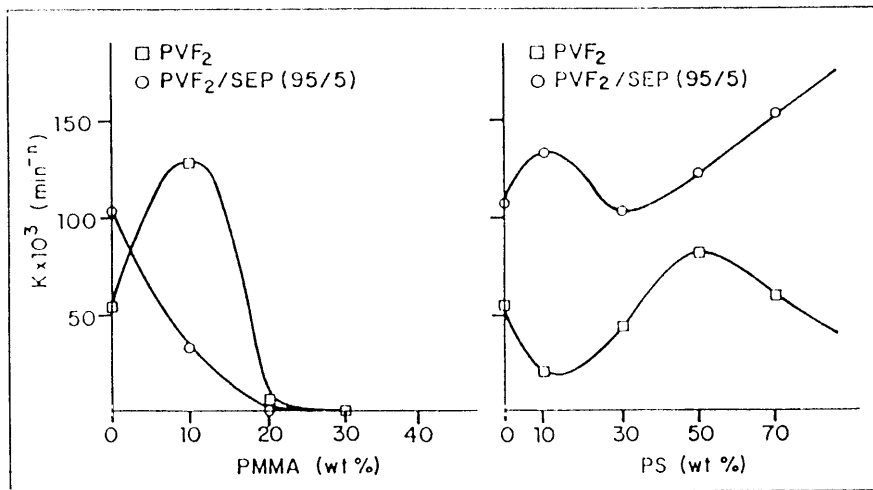


Figura 2.3.19.- Efecto del contenido de PMMA o PS en la constante de velocidad de cristalización isoterma del PVF₂ contenido en los sistemas mencionados y cristalizados a 150 °C.

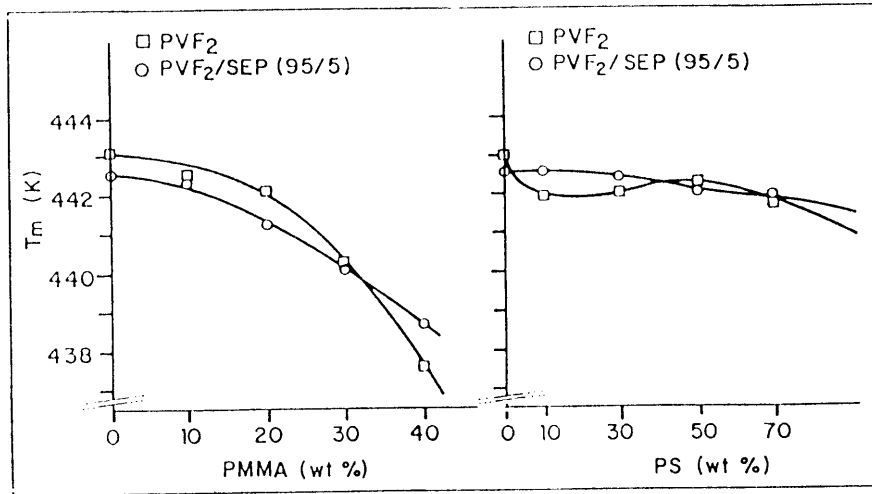


Figura 2.3.20.- Efecto del contenido de PMMA y PS en la temperatura de fusión del PVF₂ contenido en los sistemas mencionados, cristalizados previamente a 150 °C.

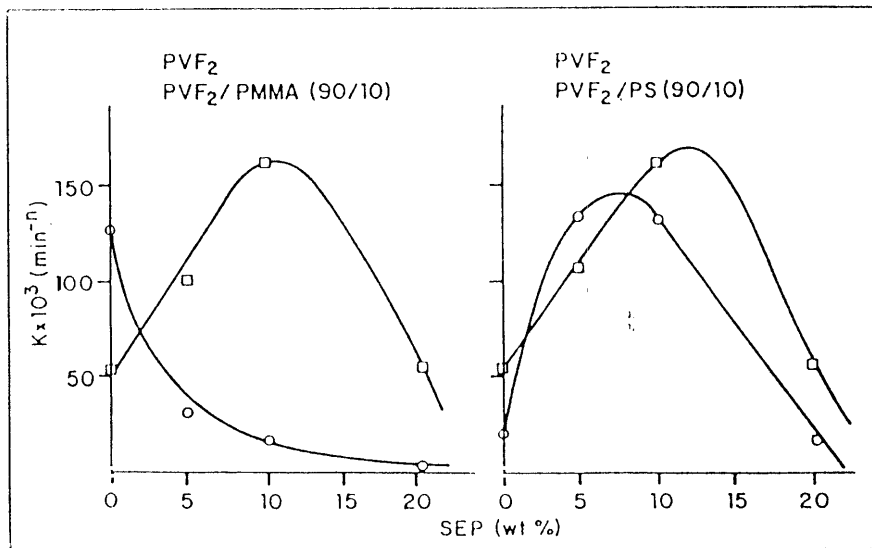


Figura 2.3.21.- Efecto del contenido de sepiolita en la constante de velocidad de cristalización isoterma del PVF₂ contenido en los sistemas mencionados y cristalizados a 150 °C.

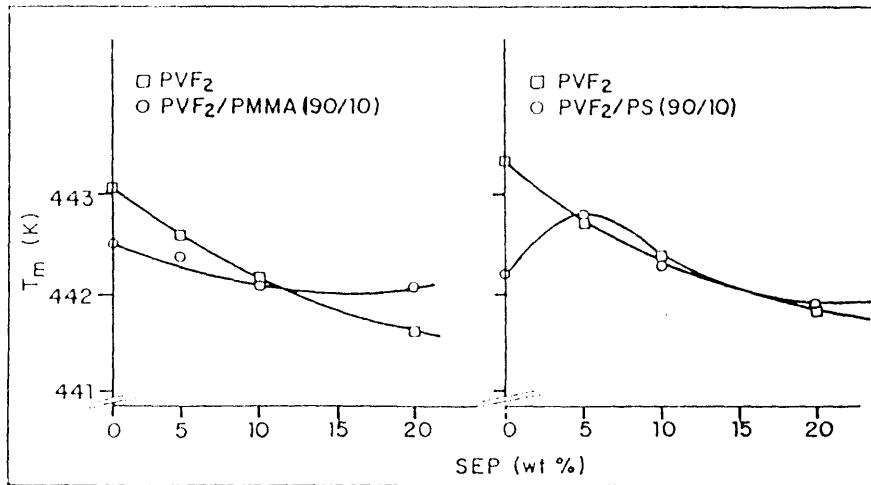


Figura 2.3.22.- Efecto del contenido de sepiolita en la temperatura de fusión del PVF₂ contenido en los sistemas mencionados y cristalizados previamente a 150 °C.

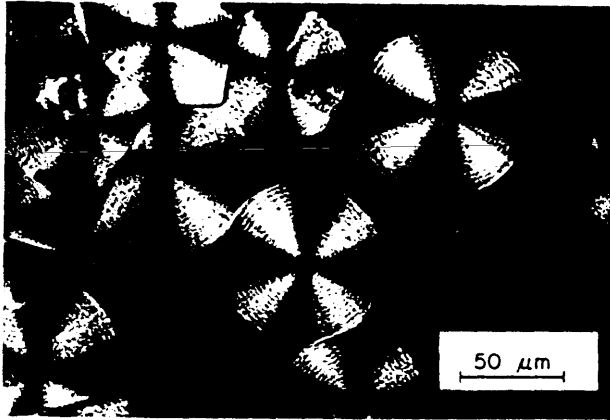


Figura 2.3.23.- Microfotografía óptica de un filme de PVF_2/PMMA (90/10).

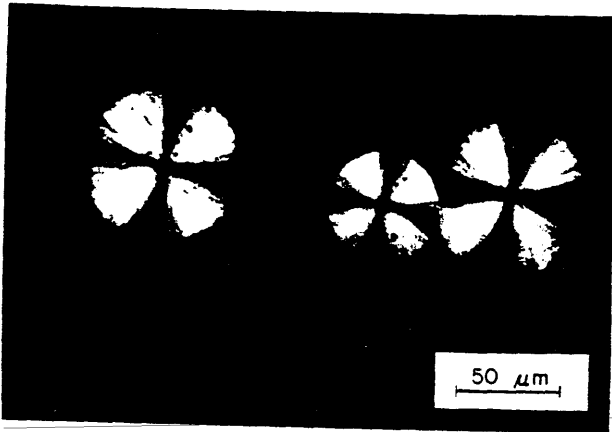


Figura 2.3.24.- Microfotografía óptica de un filme de PVF_2/PMMA (90/10) conteniendo un 5% de sepiolita.

2.3.5.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", Mc Graw-Hill, N.Y. (1964).
- 2.- F. Von Göler y G. Sachs, Z. Physic, 77 (1932) 281.
- 3.- M. Avrami, J. Chem. Phys., 9 (1941) 177.
- 4.- D.R. Paul y J.W. Barlow, Polymer Alloys II, Plenum Press, N.Y. 1980.
- 5.- Y. Hirata y T. Kotaka, Polym. J., 13 (1981) 273.
- 6.- T. Nishi y T.T. Wang, Macromolecules, 8 (1975) 909.
- 7.- D.C. Douglas y V.J. McBrierty, Macromolecules, 11 (1978) 766.
- 8.- W.H. Jo y B.G. Min, J. Kor. Soc. Tex. Eng. Chem., Oct (1986) 41.
- 9.- A. Aref-azar, J.N. Hay, B.J. Marsden y N. Walker, J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed., 18 (1980) 637.
- 10.- B. Miller, J. Appl. Polym. Sci., 11 (1967) 2343.
- 11.- A. Booth y J.N. Hay, Polymer, 10 (1969) 95.
- 12.- J.N. Hay, P.A. Fitzgerald y M. Wiles, Polymer, 17 (1976) 1015.
- 13.- V.A. Kargin, T.I. Sologova y G.S. Talipov. Rep. Acad. Sci., USSR, 142, s-44 (1962) 627.
- 14.- J.L. Acosta, M.C. Ojeda, E. Morales y A. Linares, J. Appl. Polym. Sci., 32 (1986) 4119.
- 15.- J.L. Acosta, C.R. Herrero y E. Morales, Die Angewand. Makromol. Chem., 175 (1990) 129.

2.4.- CRECIMIENTO ESFERULITICO

2.4.1.- INTRODUCCION

Según se dedujo en el apartado 2.3 del presente capítulo, la sepiolita actúa como un agente doble en la cristalización del polifluoruro de vinilideno, esto es, ejerce de agente nucleante en la cristalización isoterma de PVF_2 y de sus mezclas con poliestireno (aumenta la velocidad de cristalización con el contenido de sepiolita) y es

aparentemente un agente inhibidor en la cristalización de sus mezclas con polimetacrilato de metilo (disminuye la velocidad de cristalización con el contenido de sepiolita).

Para investigar este doble efecto hemos realizado el estudio de crecimiento esférico de los diversos sistemas con los objetivos fundamentales:

- 1.- Poder determinar las densidades de nucleación de cada sistema.
- 2.- Aportar datos que ilustren el proceso de cristalización y crecimiento esférico de sistemas tan complejos, incidiendo fundamentalmente en todos los aspectos que valoren el efecto de los componentes en el crecimiento de las esferulitas del PVF₂.

FUNDAMENTO TEORICO

Asumiendo que la cristalización de un sistema polimérico a partir de un fundido es un mecanismo simple, la velocidad de crecimiento del cristal polimérico (esferulita), G , puede ser descrita en términos de la ecuación de velocidad clásica de Turnbull-Fisher (1,2) válida para el caso de sustancias monoatómicas:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi^*}{kT_c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT_c}\right) \quad /2.4.1/$$

donde G_0 es una constante; T_c es la temperatura de cristalización; k es la constante de

Boltzman: $\Delta\phi^*$ es la energía libre requerida para formar un núcleo de tamaño crítico desde el fundido, y ΔF^* es la energía de activación para el transporte de unidades cristalizables a través de la interfase líquido-cristal.

La energía libre de activación ΔF^* se estima usualmente de la teoría de Wilhams-Landel-Ferry (3) de la que se obtiene la expresión (4):

$$\frac{\Delta F^*}{kTc} = \frac{4120}{R(51.6 + Tc - Tg)} \quad /2.4.2/$$

donde R es la constante de los gases y Tg es la temperatura de transición vítrea.

El término $\Delta\phi^*$, que en definitiva nos indica la probabilidad de seleccionar un determinado número de secuencias para formar un núcleo de tamaño crítico, puede ser expresado para núcleos bidimensionales y en mezclas polímero-diluyente por la ecuación (5):

$$\frac{\Delta\phi^*}{kTc} = - \frac{4b_0\sigma_p\sigma_eTm}{kT\Delta Hv(Tm - Tc)} + \frac{2\sigma_pTm\ln\phi_2}{b_0\Delta Hv(Tm - Tc)} \quad /2.4.3/$$

donde ϕ_2 es la fracción en volumen del diluyente; b_0 es el espesor de la capa monomolecular; ΔH_v , entalpía de fusión por unidad de volumen; Tm es el punto de fusión de la fase cristalina, y σ_p y σ_e es la energía libre de plegamiento interfacial por unidad de área, paralela y perpendicular respectivamente a la dirección de la cadena molecular.

Sustituyendo /2.4.2/ y /2.4.3/ en /2.4.1/ y multiplicando por ϕ_2 , la velocidad de

un número requerido de secuencias cristalinas desde una mezcla con una fracción en volumen ϕ_2 del polímero cristalizable.

- 2) La energía para el transporte del componente amorfo, desde el frente en crecimiento hacia las regiones interlaminares.
- 3) La influencia del diluyente sobre la temperatura de transición vítrea y sobre la temperatura de fusión.

En este sentido la ecuación que describe la velocidad de crecimiento de las esferulitas de un polímero cristalizable en una fase fundida que contiene un segundo polímero que actúa como diluyente, puede expresarse de la siguiente forma (8-10):

$$\ln G - \ln \phi_2 + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} - \frac{0.2 T_m \ln \phi_2}{\Delta T} =$$

$$= \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c (\Delta T) f} \tag{2.4.6}$$

donde G_0 es el factor preexponencial; T_g es la transición vítrea de la mezcla que se obtiene a partir de la ecuación de Fox (11); f es el factor de corrección que tiene en cuenta la dependencia de ΔH° con la T_c (12) y alcanza un valor de:

crecimiento de mezclas de polímero-diluyente quedaría:

$$G = \phi_2 G_o \exp \left[- \frac{4120}{R(51.6 - T_c - T_g)} \right] \exp \left[\frac{4b_o \sigma_u \sigma_e T_m}{K \Delta H v (T_m - T_c)} + \frac{2 \sigma_u T_m \ln \phi_2}{b_o \Delta H v (T_m - T_c)} \right] \quad /2.4.4/$$

A partir de los fundamentos expuestos, Lauritzen y Hoffman (6) usando un modelo molecular más apropiado desarrollaron su teoría y dedujeron una ecuación similar a la de Turbull y Fisher:

$$G = G_o \exp \left(- \frac{\Delta \phi^*}{k T_c} \right) \exp \left(- \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right) \quad /2.4.5/$$

donde U^* es la energía de activación para el transporte de segmentos cristalizables a través del fundido hasta el núcleo de tamaño crítico y T_∞ es la temperatura a la cual todos los movimientos moleculares asociados con el flujo viscoso cesan, y se puede definir como $T_\infty = T_g - C$ (siendo C una constante).

Esta teoría ha sido modificada y redefinida recientemente por el propio Hoffman (7) para poder tener en cuenta en el caso de sistemas polímero-diluyente los siguientes aspectos:

- 1) La contribución entrópica de la energía libre de formación de núcleos de dimensiones críticas, que representan la probabilidad de seleccionar

$$f = \frac{2Tc}{Tm^{\sigma} + Tc} \quad /2.4.7/$$

$U^* = U_1^* + U_2^*$, es la suma de energías de activación para el movimiento en el fundido de las moléculas cristalizables y no cristalizables. El término $U^*/R(Tc - T_{\infty})$ contiene la contribución de los componentes amorfos y cristalinos de la velocidad de crecimiento y Kg es el factor de nucleación que tiene un valor de:

$$Kg = \frac{nb_{\sigma}\sigma_e Tm}{\Delta H^{\circ} K} \quad /2.4.8/$$

donde n es una variable que puede tomar diferentes valores (entre 2 y 4) de acuerdo con el régimen de cristalización y que según describe Hoffman con detalle (8) puede ser de tres tipos como veremos más adelante.

Densidad de nucleación

La densidad de nucleación se puede calcular a partir de la constante de cristalización, K_n , y del crecimiento esférico, G ; asumiendo que la nucleación es heterogénea y que la morfología es esférica, de acuerdo con la teoría cinética de cristalización (12) se puede expresar de la forma:

$$K_n = \frac{4}{3} \pi N G^3 \frac{\rho_c}{\rho_a} \frac{1}{(1 - X_t)} \quad /2.4.9/$$

donde N es la densidad de nucleación (número de núcleos por unidad de volumen), ρ_c y ρ_a son las densidades de las fases cristalina y amorfa, respectivamente, del polímero semicristalino, X_t es la cristalinidad a tiempo infinito, y K_n se obtiene mediante la relación (13):

$$K_n = \frac{\ln 2}{(\tau_{1/2})^n} \quad /2.4.10/$$

siendo $t_{1/2}$ el tiempo medio de cristalización y n el exponente de Avrami.

En el presente apartado estudiamos el crecimiento esférico, G , el factor de nucleación, K_g , y la densidad de nucleación, N , del polifluoruro de vinilideno (PVF₂), en mezclas compatibles con polimetacrilato de metilo (PMMA), e incompatibles con poliestireno (PS), así como el efecto de la sepiolita a distintas concentraciones en dichas variables.

2.4.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.4.2.1.- MATERIALES

La obtención de las muestras ha sido similar a lo comentado en apartados anteriores.

2.4.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Se prepara para examen microscópico un filme lo más delgado posible. Se somete a dicho filme a un programa de calentamiento hasta 200 °C en un Mettler FP 82 Hot Stage, y se deja unos 5 minutos a esa temperatura para destruir la historia térmica anterior. Transcurrido dicho tiempo, se lleva rápidamente hasta la temperatura de cristalización isoterma correspondiente.

La velocidad de cristalización de las esferulitas ($G = dD/dt$) se calcula midiendo el diámetro de las esferulitas en función del tiempo durante los procesos de cristalización; los diámetros se determinan fotográficamente a intervalos de tiempo apropiados midiendo el diámetro de la esferulita impresionada en una fotografía tomada a un determinado número de aumentos.

Se utilizó un microscopio JENAVAL, el cual lleva montado una cámara fotográfica PENTACON B100M. El Hot Stage empleado fue un Mettler FP82.

2.4.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

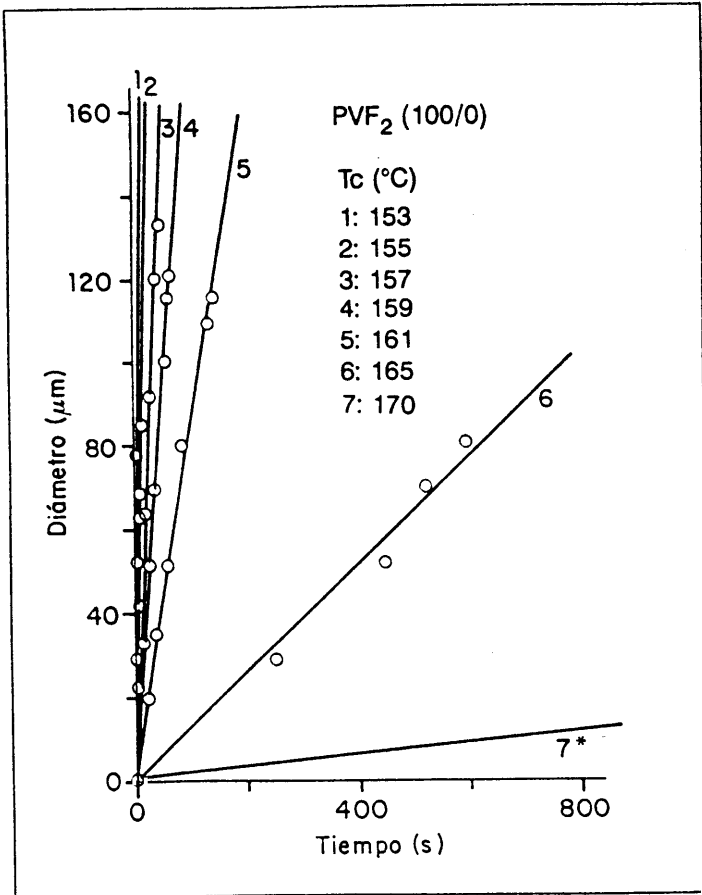
Velocidad de crecimiento esferulítico

Los procesos de cristalización en materiales poliméricos están gobernados, entre otros factores, por el grado de subenfriamiento, de forma que solo es posible cristalizar estos materiales a temperaturas comprendidas entre la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero en cuestión. En mezclas poliméricas compatibles la T_g suele aumentar al añadir un polímero diluyente y la T_m disminuye, con lo que globalmente se reduce el intervalo ($T_m - T_g$) y, por tanto, se tiende a restringir la cristalización.

La velocidad de crecimiento esferulítico $G = dD/dt$ (donde D es el diámetro de las esferulitas y t es el tiempo), se calculó según se comentó anteriormente a través de medidas del tamaño de las esferulitas del PVF_2 en función del tiempo durante la cristalización isoterma.

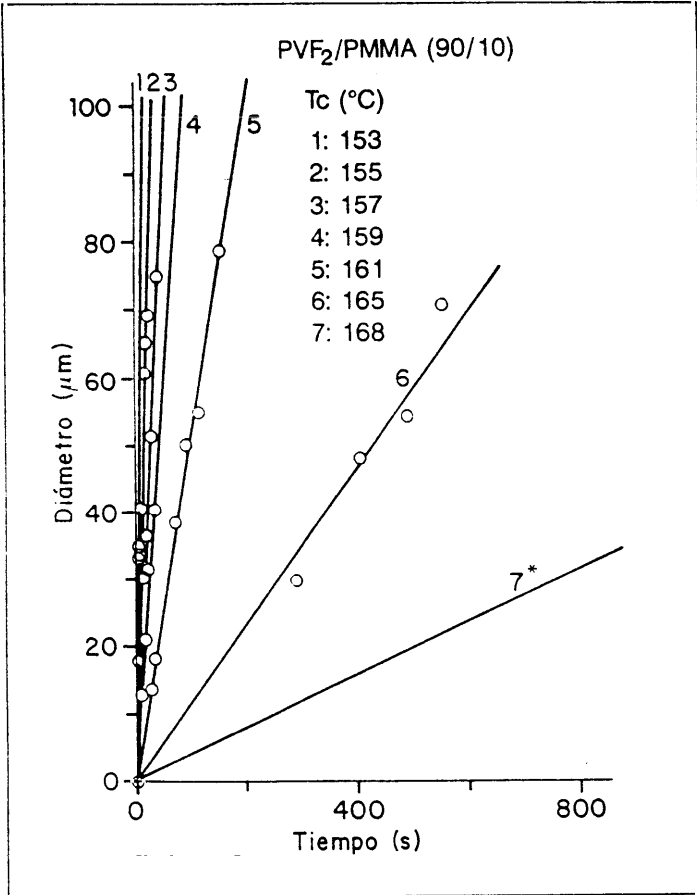
De la representación gráfica del diámetro frente al tiempo para cada familia (figuras 2.4.1 a 2.4.10), se obtienen líneas rectas de cuya pendiente se deduce la velocidad de crecimiento esferulítico, G , para cada temperatura de cristalización y composición investigada.

Los datos obtenidos se han compilado en las tablas 2.4.II y 2.4.III; en ellas se puede ver cómo varía G con la composición de la mezcla y con la presencia de sepiolita (5% en peso). No aparecen datos de algunas familias con un 5% de sepiolita debido a la existencia de limitaciones analíticas que han impedido medir el diámetro.



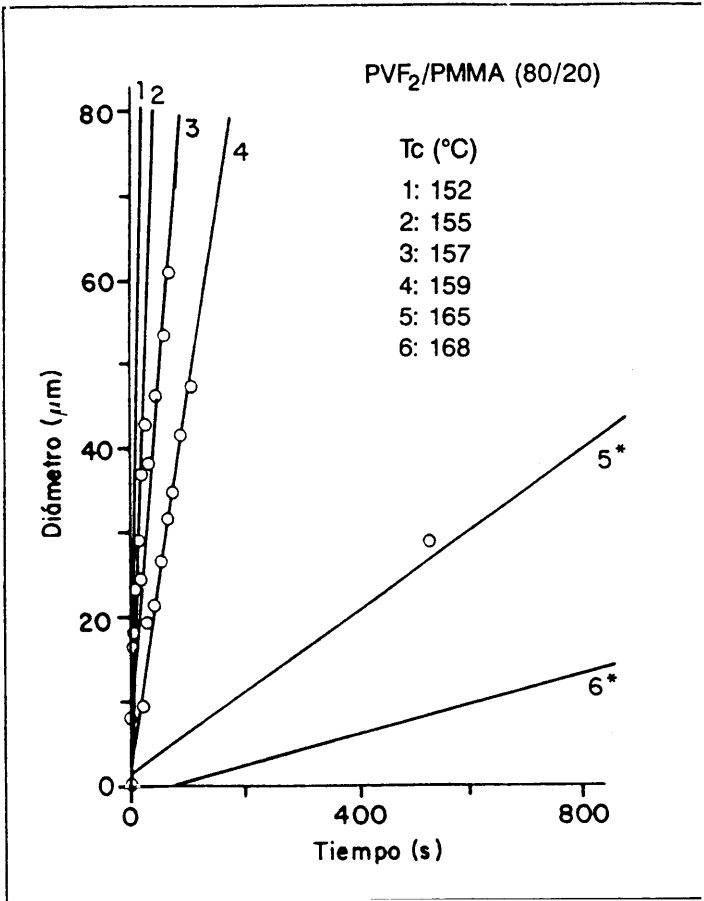
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.1.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂ a las temperaturas de cristalización reseñadas.



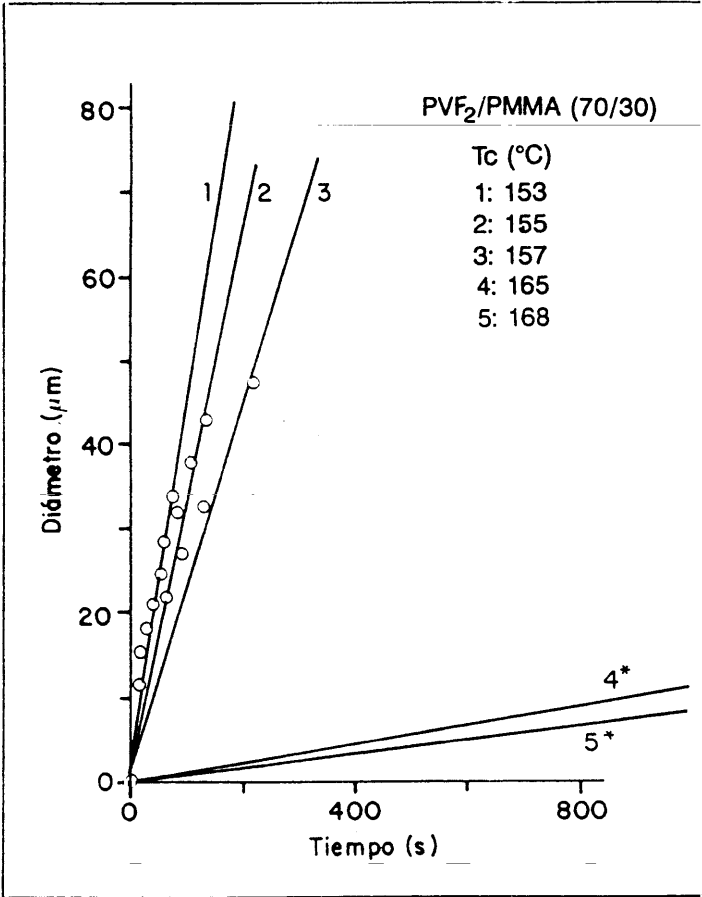
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.2.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA (90/10) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



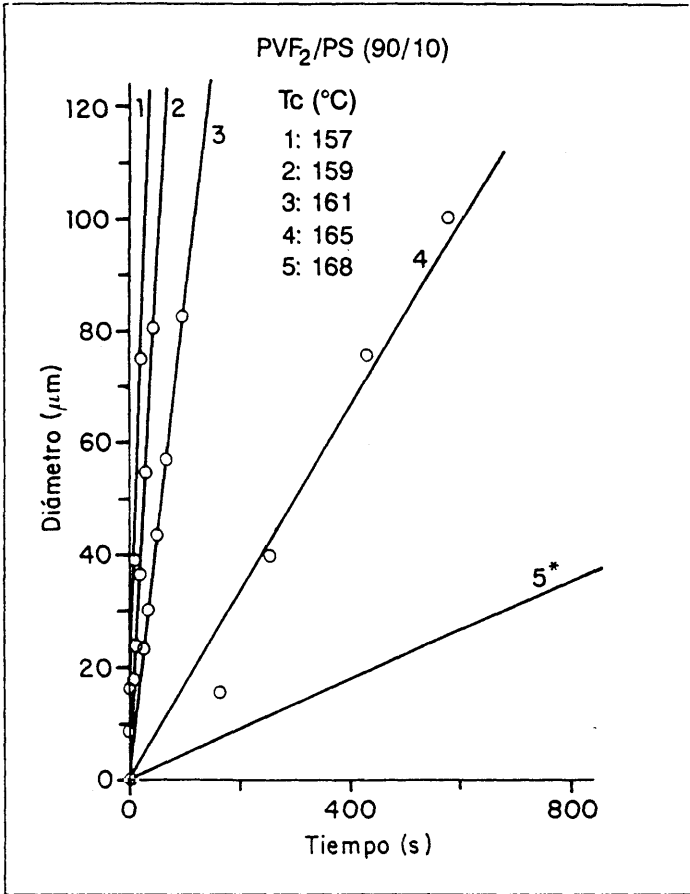
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.3.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA (80/20) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



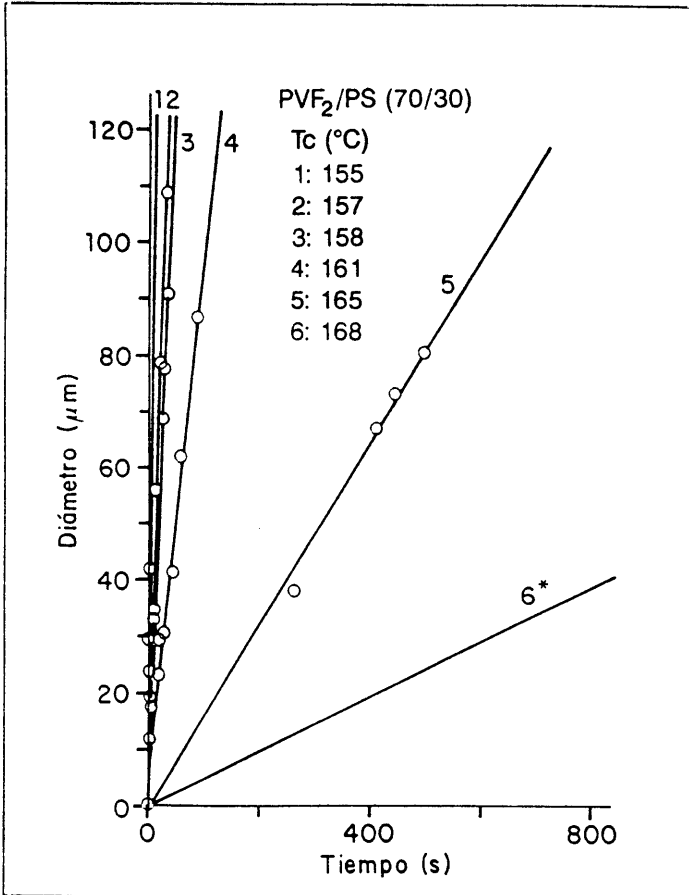
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.4.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA (70/30) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



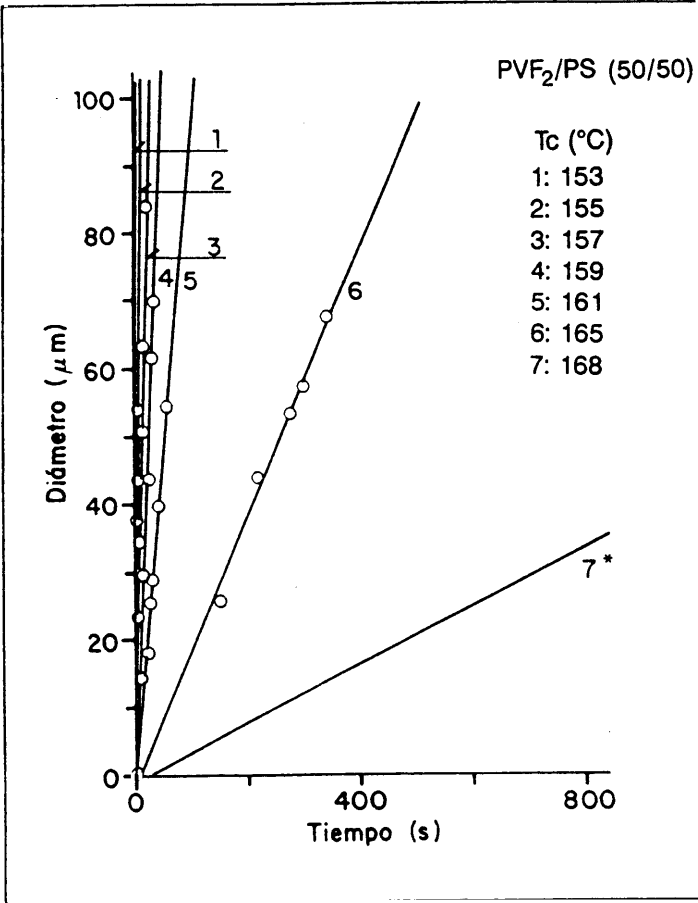
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.5.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PS (90/10) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



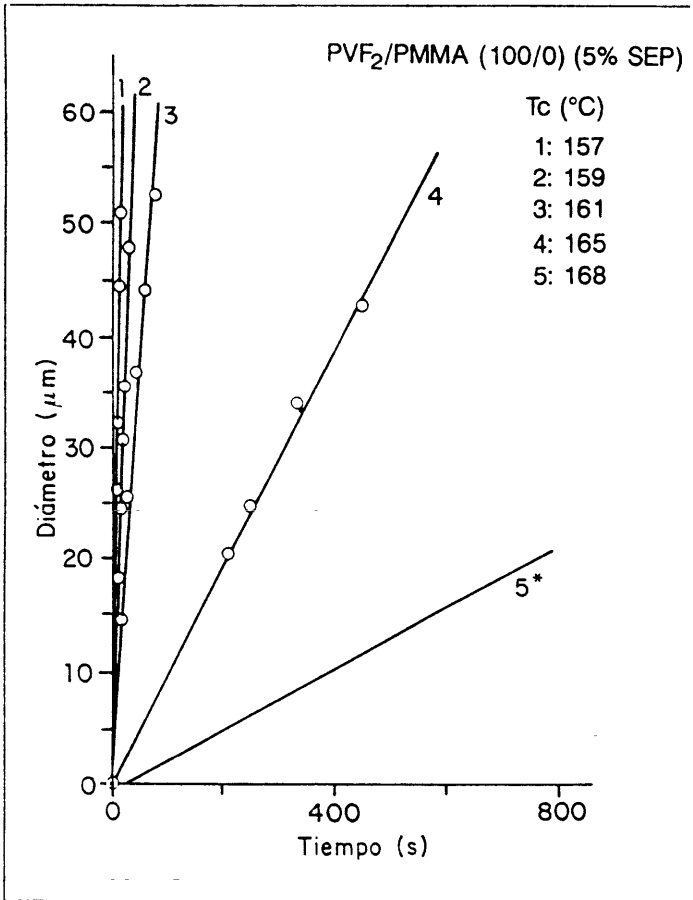
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.6.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PS (70/30) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



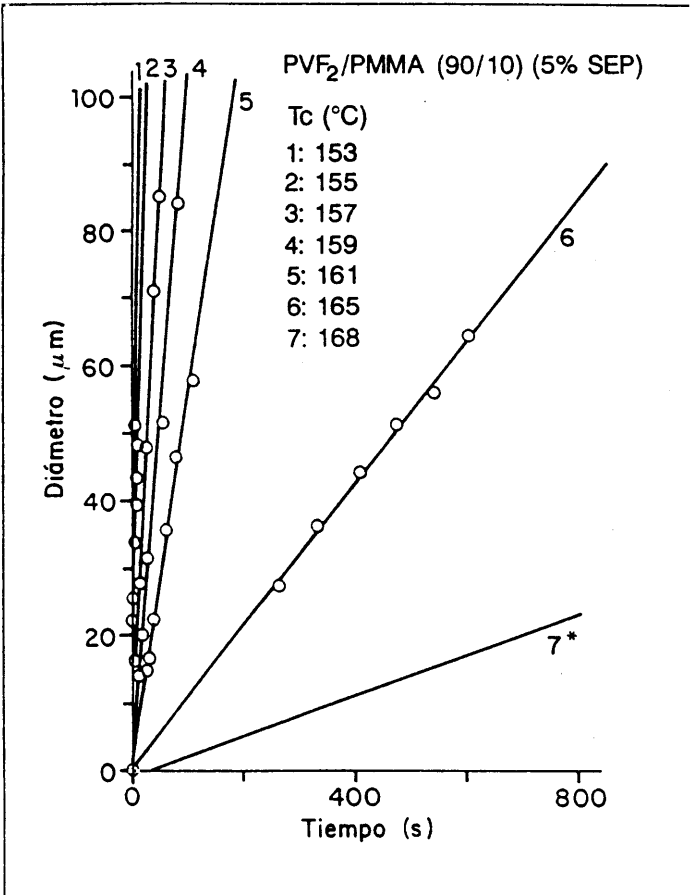
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.7.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PS (50/50) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



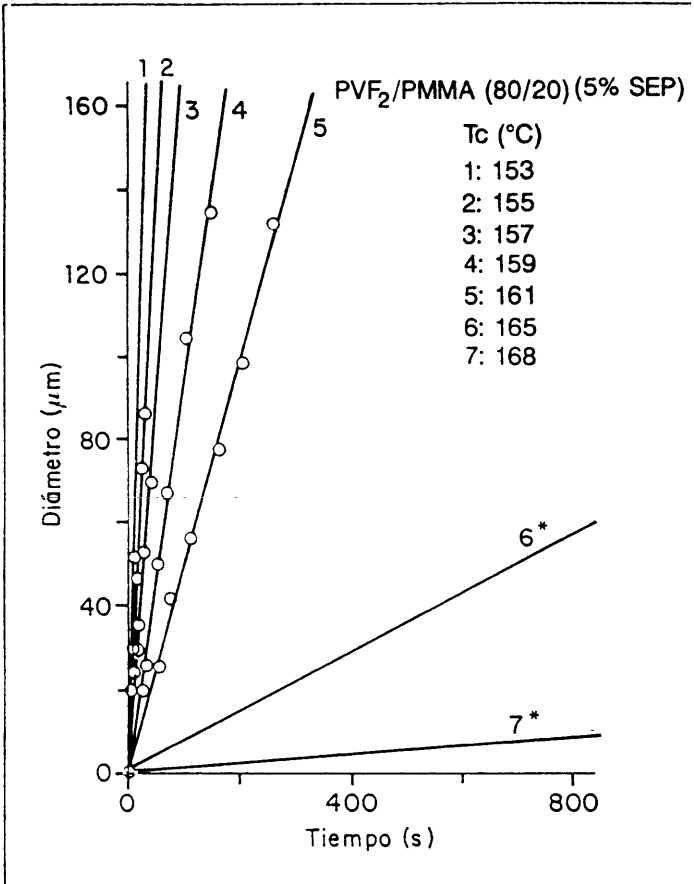
* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.8.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA/SEP (100/0/5) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.9.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA/SEP (90/10/5) a las temperaturas de cristalización reseñadas.



* Valores fuera de escala, ver tabla 2.4.I

Figura 2.4.10.- Representación gráfica del diámetro frente al tiempo del PVF₂/PMMA/SEP (80/20/5) a las temperaturas de cristalización reseñadas.

Tabla 2.4.1.- Valores del diámetro y del tiempo de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			T _c (°C)	TIEMPO (s)	DIAM. (μm)
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)			
PM-1	100/0	---	---	170	0.00	0.00
					1999.48	31.72
					3099.29	52.91
					3568.54	64.17
					4492.19	86.02
PM-2	90/10	---	---	168	0.00	0.00
					904.08	38.89
					1175.02	50.28
					1564.14	64.45
					2339.23	89.17
PM-3	80/20	---	---	165	0.00	0.00
					538.08	29.07
					1400.41	67.48
					1482.31	71.78
				168	0.00	0.00
					1440.27	21.95
					1831.01	32.50
					2945.56	53.33
PM-4	70/30	---	---	165	0.00	0.00
					1678.52	16.11
					1995.36	25.00
					2855.51	34.72
					3066.20	37.22
					4127.17	54.17
					4379.01	59.44
5627.19	67.22					

Tabla 2.4.1.- Valores del diámetro y del tiempo de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			T _c (°C)	TIEMPO (s)	DIAM. (μm)
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)			
				168	0.00	0.00
					4390.38	36.39
					4703.42	41.11
					5786.37	51.11
					6139.43	55.00
					7008.02	60.56
					7377.08	61.67
					7535.54	64.72
PS-2	---	90/10	---	168	0.00	0.00
					1160.58	51.39
					1217.48	55.56
					1279.15	57.50
					1343.52	61.11
					1509.46	66.67
PS-3	---	70/30	---	168	0.00	0.00
					899.56	40.56
					983.51	50.00
					1103.03	53.06
					1190.51	57.78
					1312.16	63.89
					1380.25	58.61
PS-4	---	50/50	---	168	0.00	0.00
					861.03	33.33
					961.10	38.61
					1015.00	43.33
					1150.24	49.45
					1214.52	52.78

Tabla 2.4.1.- Valores del diámetro y del tiempo de las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION			T _c (°C)	TIEMPO (s)	DIAM. (μm)
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)			
PM-11	100/0	---	5	168	0.00	0.00
					802.57	21.67
					803.23	23.33
					996.27	23.89
					1103.17	26.94
					1163.22	27.22
					1247.02	32.50
					1316.04	41.11
PM-12	90/10	---	5	168	0.00	0.00
					1167.11	31.11
					1245.50	34.44
					1274.59	35.83
					1449.51	44.72
					1493.09	47.22
PM-13	80/20	---	5	165	0.00	0.00
					842.28	62.22
					978.48	69.44
					1034.11	72.22
					1052.51	74.44
					1083.07	77.50
					1181.10	81.11
					1200.25	82.78
					1391.36	97.50
					168	0.00
				2232.42		23.89
				2301.35		26.94
				2398.44		38.06
				2475.34		41.11
				3680.21		57.22
				3876.11		68.89
				4056.54	69.11	
4211.35	75.28					
5103.08	88.61					

Tabla 2.4.11 - Valores de G para cada mezcla a diferentes temperaturas de cristalización.

COMPOSICION			
PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _c (°C)	G (μm/min)
90/10	0	155	2.989
		157	1.786
		159	1.153
		161	0.508
		165	0.113
		168	0.037
		90/10	5
157	1.650		
159	1.010		
161	0.540		
165	0.106		
168	0.030		
70/30	0	155	0.283
		157	0.196
		165	0.013
		168	0.009

Tabla 2.4.III.- Valores de G para cada mezcla a diferentes temperaturas de cristalización.

COMPOSICION		Tc (°C)	G ($\mu\text{m}/\text{min}$)
PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)		
90/10	0	155	5.141
		157	3.231
		159	1.809
		161	0.833
		165	0.181
		168	0.045
70/30	0	155	6.603
		157	2.948
		165	0.165
		168	0.049

El efecto que ejerce el contenido variable de PMMA o PS en la cristalización del PVF₂, se puede observar en las figuras 2.4.11 y 2.4.12, donde se pone en evidencia el comportamiento tan diferente que tiene la velocidad de crecimiento de cada sistema investigado. Así, cuando el PMMA está presente en la muestra, la velocidad disminuye a medida que aumenta el contenido de PMMA indicándonos un comportamiento típico de sistema miscible. En el caso de que sea el PS el que esté presente, figura 2.4.12, la velocidad para cada temperatura de cristalización permanece invariable a medida que aumenta el PS en el medio, lo cual revela el carácter inmisible del sistema, fruto del cual la esferulita de PVF₂ crece dentro de su propio fundido, sin que se vea afectada en absoluto por la presencia del PS.

Cuando a ambos sistemas se les incorpora un 5% de sepiolita, se han observado dos casos extremos desde el punto de vista analítico; en el caso de incorporar sepiolita al sistema PVF₂/PMMA ha sido posible medir con ciertas dificultades el tamaño de las esferulitas, y la representación gráfica de la velocidad de crecimiento esferulítico aparece en la figura 2.4.13. Sin embargo, cuando se incorpora sepiolita al sistema PVF₂/PS no ha sido posible medir la velocidad de crecimiento porque no ha sido posible medir sus diámetros, razón por la cual no aparecen datos de estas familias ni en las tablas ni en las figuras. Para el sistema que ha sido posible determinar la velocidad de crecimiento (figura 2.4.13) observamos que la sepiolita no ejerce prácticamente ningún efecto sobre la velocidad de crecimiento del PVF₂ en el sistema PVF₂/PMMA, como se deduce de comparar esta figura con la 2.4.11.

En las figuras 2.4.14 a 2.4.16 aparece el efecto que tiene la temperatura de cristalización en la velocidad de crecimiento esferulítico del PVF₂ contenido en las muestras: PVF₂ (puro), PVF₂/PMMA, PVF₂/PS y PVF₂/PMMA/SEP (como dijimos

antes, el sistema PVF₂/PS:SEP no pudo estudiarse por limitaciones analíticas).

De dichas figuras podemos deducir, desde otra óptica, los resultados anteriormente comentados, esto es, cuando un polímero es miscible con el PVF₂, como es el caso del PMMA, a medida que aumenta el contenido de PMMA en la mezcla y/o aumenta la temperatura de cristalización, la velocidad de crecimiento disminuye tanto más cuanto mayores son dichos aumentos. Sin embargo, cuando el polímero que está presente en la cristalización del PVF₂ no es miscible con él, el panorama cambia y entonces evidentemente la velocidad de crecimiento esférico disminuirá cuando aumente la temperatura a la que el polímero cristaliza, pero no disminuirá cuando la concentración de PS aumenta, habida cuenta que en este caso el polímero que está presente no es miscible con él en estado fundido, con lo cual en la representación de la G frente a T_c para todos estos sistemas, todas las curvas de composición coincidirán. Cuando la sepiolita está presente en el crecimiento de la esferulita de PVF₂ (figura 2.4.16) se reproduce el caso del sistema en que la sepiolita no está presente (figura 2.4.14).

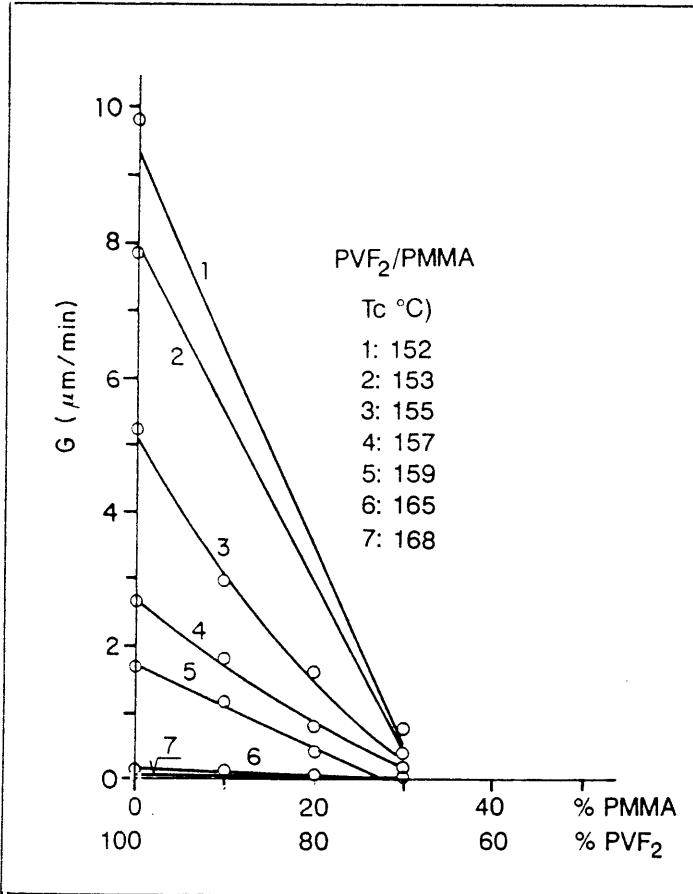


Figura 2.4.11.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la composición de la mezcla PVF₂/PMMA a las temperaturas de cristalización reseñadas.

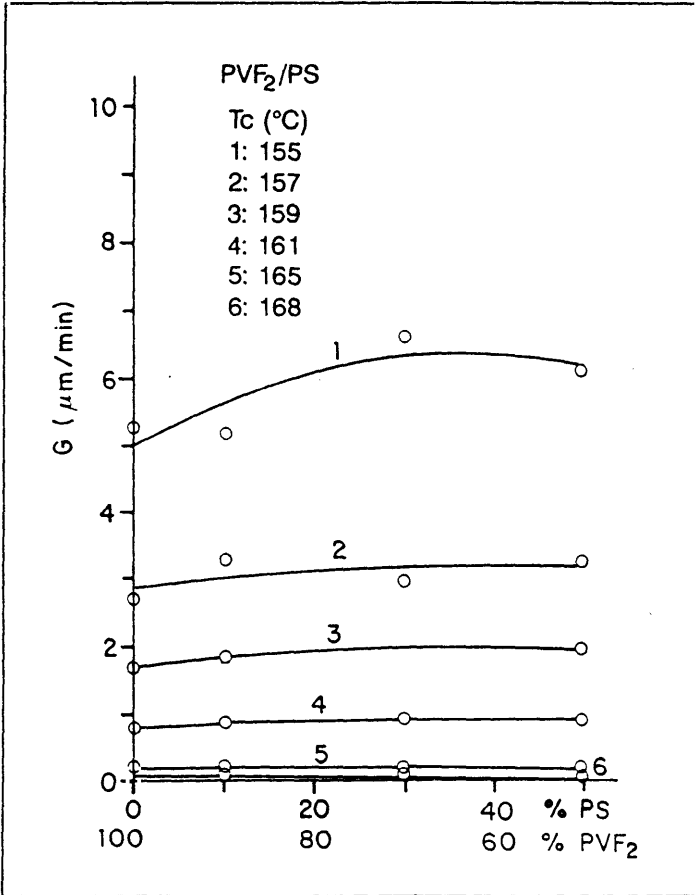


Figura 2.4.12.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la composición de la mezcla PVF₂/PS a las temperaturas de cristalización reseñadas.

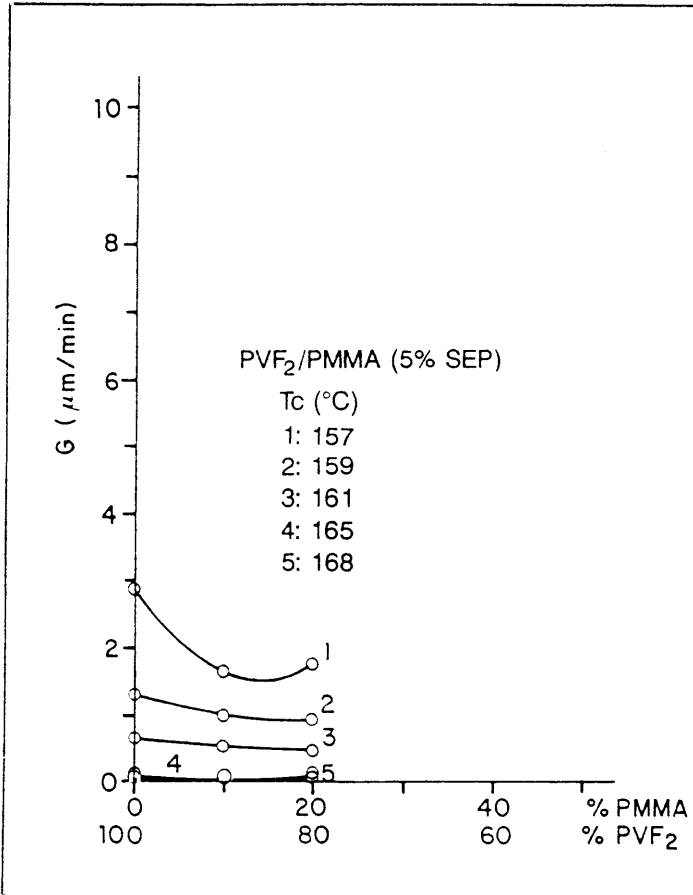


Figura 2.4.13.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la composición de la mezcla PVF₂/PMMA con el 5% de sepiolita a las temperaturas de cristalización reseñadas.

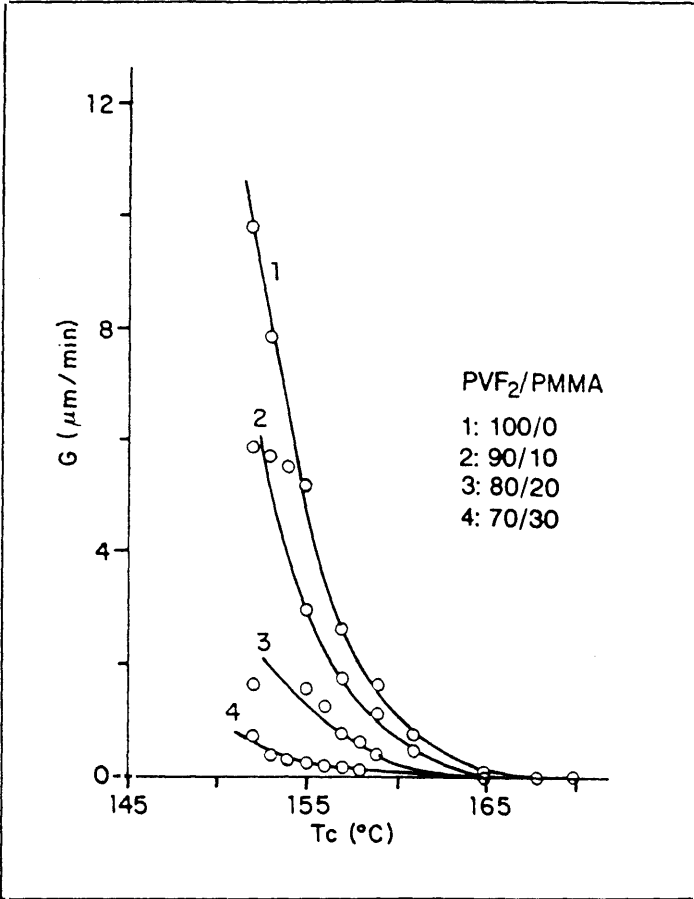


Figura 2.4.14.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la temperatura de cristalización para las muestras reseñadas.

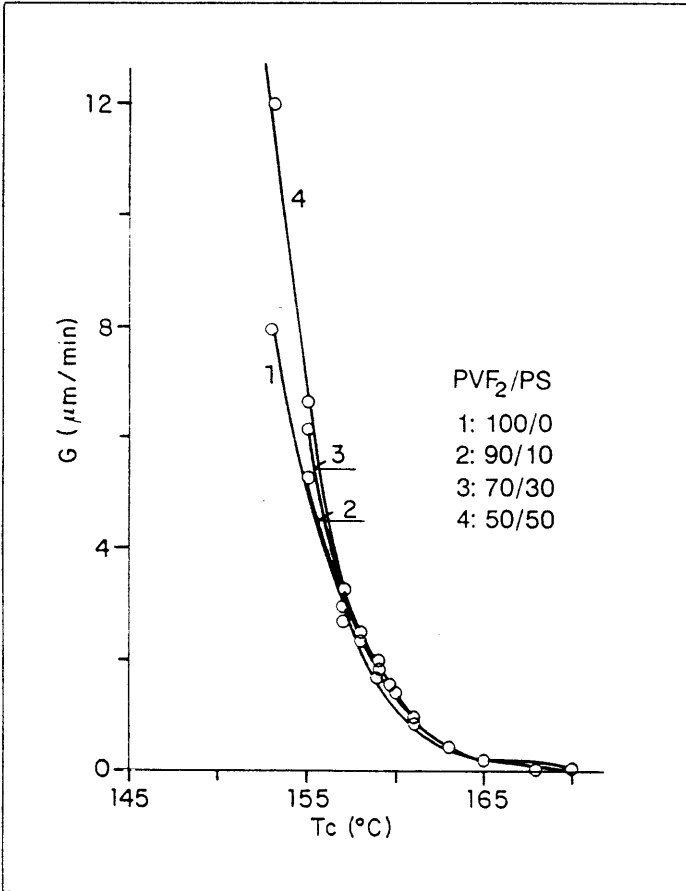


Figura 2.4.15.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la temperatura de cristalización para las muestras reseñadas.

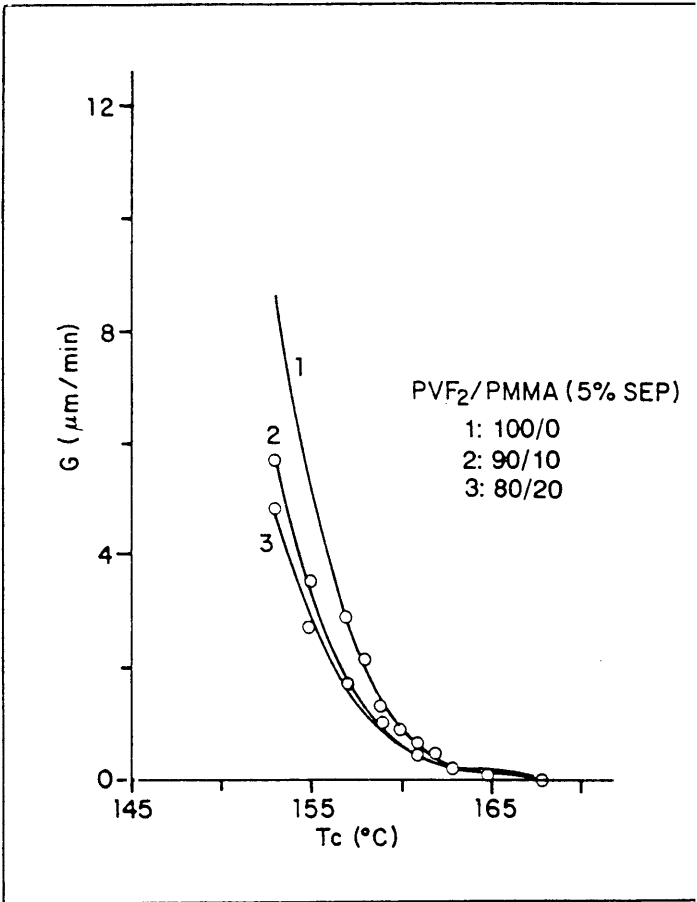


Figura 2.4.16.- Variación de la velocidad de crecimiento G en función de la temperatura de cristalización para las muestras reseñadas.

Densidad de nucleación

En el apartado precedente habíamos introducido que la sepiolita actúa como agente nucleante en la cristalización del PVF₂ puro o en la mezcla incompatible PVF₂/PS, y como agente inhibidor de la nucleación cuando la sepiolita se encontraba incorporada al sistema PVF₂/PMMA. Para comprobar estos extremos hemos realizado un estudio encaminado a determinar la densidad de nucleación de los sistemas poliméricos en estudio, como medio para conocer el número de núcleos que se forman por unidad de volumen en las condiciones térmicas y de composición impuestas al sistema; dicho estudio nos permitirá argumentar en favor del carácter nucleante o inhibidor de los componentes. La densidad de nucleación ha sido calculada para los diferentes sistemas en estudio (no todos han podido ser analizados) a partir de la velocidad de crecimiento esfereulítico (G), la constante de velocidad (Kn) a la temperatura de cristalización y la que alcanza a tiempo infinito, partiendo de la ecuación /2.4.9/; aplicando dicha ecuación hemos determinado la densidad de nucleación de los sistemas cuyo estudio ha sido posible, y los datos obtenidos se han compilado en la tabla 2.4.IV.

Según se deduce de dichos datos, cuando el PVF₂ no contiene sepiolita tiene una densidad de nucleación inferior que cuando contiene sepiolita en un 5%, lo que nos indica efectivamente que la sepiolita actúa como agente nucleante. Cuando estudiamos el sistema PVF₂/PMMA ocurre exactamente lo contrario, esto es, en presencia de sepiolita la densidad de nucleación es muy inferior a la que hay en su ausencia, lo que nos está indicando la existencia de una interacción específica entre la sepiolita y el PMMA que inhibe en gran medida los procesos de formación de núcleos, y que da

como respuesta una disminución drástica de la densidad de nucleación del sistema.

Factor de nucleación

El factor de nucleación K_g definido por la ecuación /2.4.8/ es un término que depende fundamentalmente de la energía libre necesaria para formar un núcleo de tamaño crítico, aunque intervienen otros factores como el punto y la energía de fusión del polímero cristalino considerado, así como de una determinada constante \underline{n} que puede tomar los valores 2 y 4 en función del régimen de cristalización; estos regímenes de cristalización pueden ser de tres tipos en función del subenfriamiento aplicado al sistema:

Régimen I - A bajos subenfriamientos; la velocidad de nucleación es suficientemente pequeña para que la formación de un núcleo secundario superficial sea seguida de una rápida terminación del sustrato ($n = 4$).

Régimen II - A elevados subenfriamientos; se forma tal cantidad de núcleos secundarios superficiales que casi no hay espacio para crecer lateralmente ($n = 4$).

Régimen III- A subenfriamientos intermedios; el comportamiento es intermedio entre los regímenes I y II ($n = 2$).

El valor de K_g se obtiene de la representación gráfica de la ecuación /2.4.6/, esto es, representando $\alpha = \ln G + U^* / [R (T_c - T_\infty)]$ frente a $1 / T_c (\Delta T)^f$; esta representación debe dar una recta de pendiente K_g si realmente se cumple la ecuación; si en vez de una recta se obtuviera una curva, habría que tantear dando valores a las constantes U^* y C hasta que se obtuviese una recta en las coordenadas indicadas.

En el análisis de las muestras ensayadas por nosotros hemos seguido los criterios antes indicados y para cada familia se realizaron las representaciones gráficas que aparecen en las figuras 2.4.17 a 2.4.19 y, una vez ajustadas experimentalmente, se determinaron los valores de U^* y C que dan linealidad perfecta en el intervalo de temperaturas de cristalización ensayadas (dichos valores aparecen en las correspondientes figuras); a partir de estas rectas se determina el valor de la pendiente K_g , valor que se compendia para cada familia en la tabla 2.4.IV. En dicha tabla podemos observar que en el caso del sistema compatible PVF₂/PMMA, la K_g disminuye drásticamente a medida que aumenta el contenido de PMMA en la mezcla; cuando hay un pequeño porcentaje de sepiolita en esta familia, el comportamiento es similar al que presenta en ausencia de sepiolita, es decir, la K_g disminuye pero no demasiado a medida que aumenta el contenido de PMMA, interpretándose este hecho en términos de energía como si el PMMA hiciera disminuir en mucha mayor escala que la sepiolita, el valor de la energía libre necesaria para obtener un núcleo de tamaño crítico de PVF₂.

En el caso del sistema incompatible PVF₂/PS, el valor de K_g es diez veces superior en términos generales a los valores encontrados para el sistema PVF₂/PMMA. Este valor que aumenta a medida que aumenta la concentración de PS en la mezcla. Este valor anormalmente alto para un sistema incompatible en el que el núcleo se forma

exclusivamente en el PVF_2 puro fundido, no tiene explicación lógica, y menos aún la tiene el hecho de que aumente K_g conforme lo hace la concentración de PS en la mezcla. Sin embargo, aquí constatamos el hecho experimental.

Tabla 2.4.IV.- Valores de N y de K_g para cada familia y composición a 156 °C.

MUESTRA	COMPOSICION			$N \cdot 10^5$ (núcleos/cm ³)	$K_g \cdot 10^{-4}$ (K ²)
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)		
PM-1	100/0	---	---	0.766	2.901
PM-2	90/10	---	---	5.537	3.072
PM-3	80/20	---	---	3.855	1.604
PM-4	70/30	---	---	---	0.023
PS-2	---	90/10	---	0.645	20.118
PS-3	---	70/30	---	0.399	23.470
PS-4	---	50/50	---	0.263	27.220
PM-11	100/0	---	5	0.536	3.310
PM-12	90/10	---	5	0.081	2.290
PM-13	80/20	---	5	---	1.840

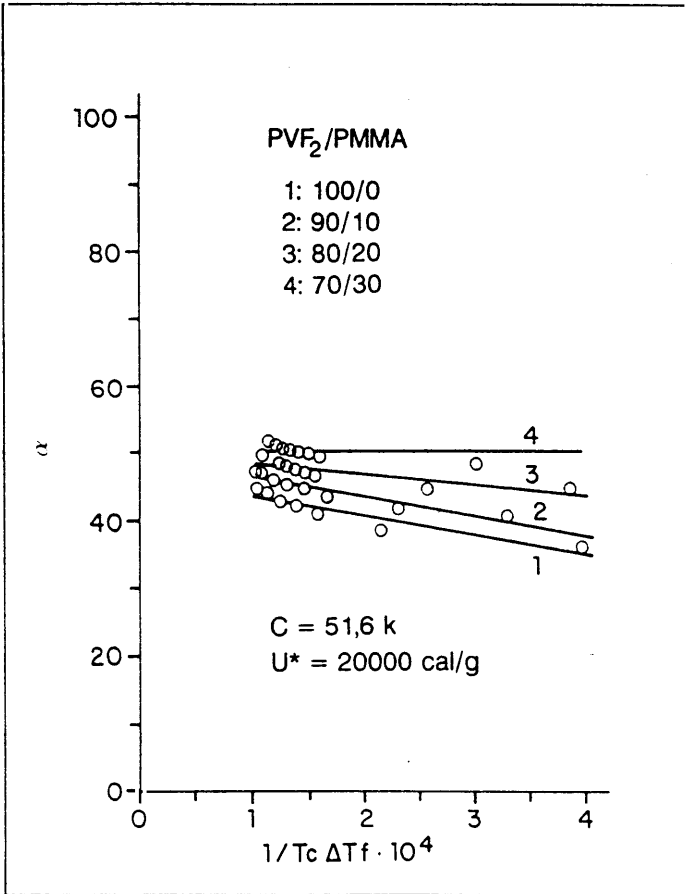


Figura 2.4.17.- Representación gráfica de α frente a $1/T_c \Delta T_f 10^4$ para las muestras reseñadas.

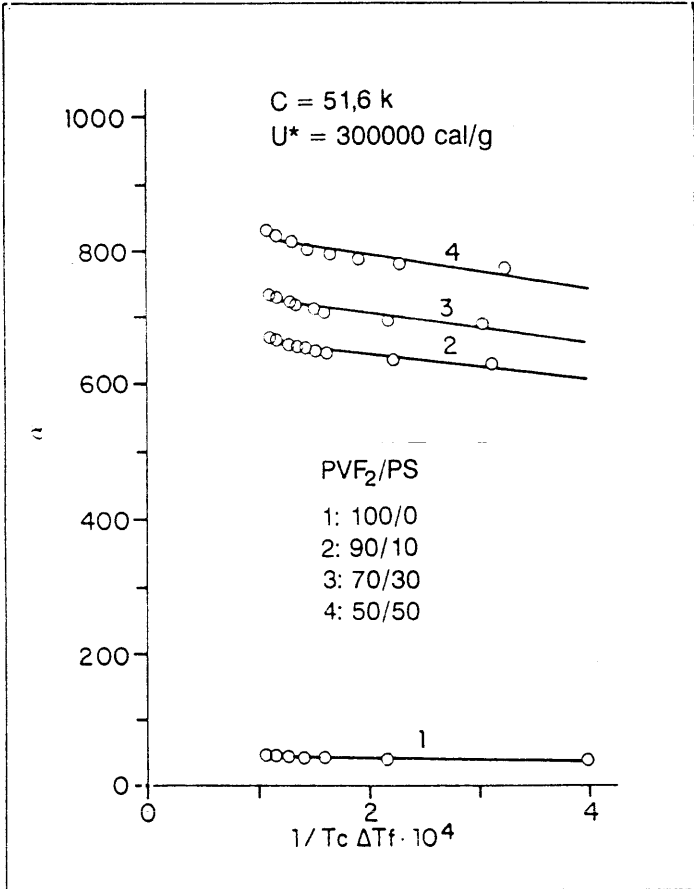


Figura 2.4.18.- Representación gráfica de α frente a $1/T_c \Delta T_f 10^4$ para las muestras reseñadas.

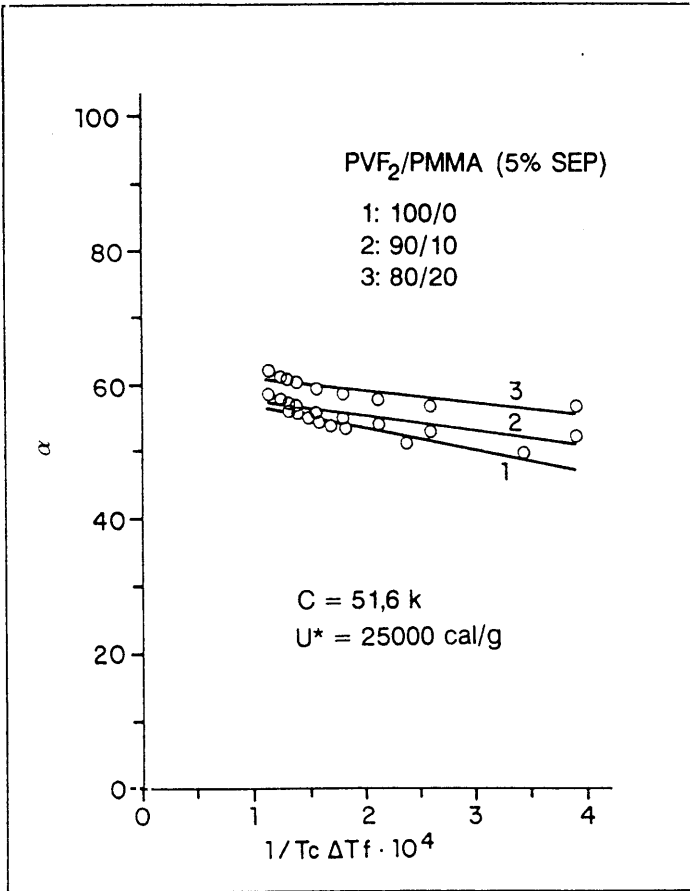


Figura 2.4.19.- Representación gráfica de α frente a $1/T_c \Delta T_f 10^4$ para las muestras reseñadas.

2.4.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- D. Turnbull y J.C. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 71.
- 2.- G. Vidotto, D.L. Levy y A. Kovacs, *J. Kolloid Z.Z. Polym.*, 230 (1969) 71.
- 3.- J.I. Lauritzen Jr y J.D. Hoffman, *J. Appl. Phys.*, 44 (1973) 4340.
- 4.- J.D. Hoffman y J.J. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 34 (1963) 2409.
- 5.- T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 2 (1956) 123.
- 6.- J.D. Hoffman, *Polymer*, 24 (1982) 3.
- 7.- J. Boon y J.M. Azcue, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 6 (1968) 885.
- 8.- E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, 24 (1984) 563.
- 9.- G.C. Alfonso y T.P. Russell, *Macromolecules*, 19 (1986) 1143.
- 10.- S. Cimmino, E. Martuscelli, C. Silvestre, M. Canetti, C. Lalla y A. Seves, *J. Polim. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 27 (1989) 1781.
- 11.- E. Martuscelli, C. Silvestre, M.L. Addonizio y L. Amelino, *Makromol. Chem.*, 187 (1986) 1557.
- 12.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, 8 (1975) 909.
- 13.- L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, N.Y., 1964.
- 14.- M. Aveila, E. Martuscelli, C. Sellitti y C. Silvestre, *Polymer*, 31 (1990) 1051.

CAPITULO 3

**EFFECTO DE LA SEPIOLITA EN LA
COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS
COMPATIBLES E INCOMPATIBLES BASADAS
EN PVF₂**

En la obtención de materiales avanzados a partir de mezclas de polímeros, la miscibilidad de los componentes es casi siempre un objetivo prioritario si se desea conseguir materiales con propiedades mejoradas respecto a los de partida. Dentro del campo de las polimezclas poliméricas con características piro-piezoeléctricas, la compatibilidad entre los componentes no es que sea deseable sino que es imprescindible, habida cuenta que la existencia de fases no piro-piezoeléctricas no supondría una barrera infranqueable en el transporte de carga, propiedad que debe estar asegurada en cualquier sistema polimérico con características piro-piezoeléctricas.

Dada la trascendencia del tema vamos a comentar a continuación algunas consideraciones generales acerca del estado actual de la compatibilidad de polímeros.

Compatibilidad o miscibilidad de polímeros (1-4)

Los términos compatibilidad, miscibilidad y solubilidad en sistemas poliméricos son controvertidos y a menudo se han prestado (y se prestan) a confusión, por lo cual vamos a tratar de describirlos para poder diferenciarlos.

La miscibilidad describe un proceso mediante el cual el mezclado de dos polímeros da como resultado un material de una sola fase, a diferencia del término compatibilidad que describe el proceso mediante el cual el material que se obtiene después de mezclar dos polímeros se comporta como si estuviera constituido por una sola fase, esto es, puede tener fases microscópicas dispersas de un componente en el otro de forma que su incidencia en la propiedad que se está midiendo sea nula. El término solubilidad es tal vez el término más descriptivo y el que está más cerca de miscibilidad, por cuanto solubilidad describe una miscibilidad a nivel molecular de los componentes.

Después de muchas deliberaciones y discusiones se ha elegido el término miscibilidad como el término científico más adecuado porque en principio no implica un mezclado a nivel molecular de los componentes, pero sugiere que el nivel o grado de mezclado es el adecuado para que el material se comporte como si estuviera constituido por una sola fase (una sola T_g , una sola T_m , etc.). sin embargo, el término compatibilidad sigue siendo el término más popular.

La Termodinámica es, sin embargo, la que nos define perfectamente la miscibilidad de un sistema polimérico de dos componentes entendida como la solubilidad a nivel molecular de dos polímeros. Así pues desde el punto de vista termodinámico un sistema es totalmente miscible cuando se cumplen dos condiciones:

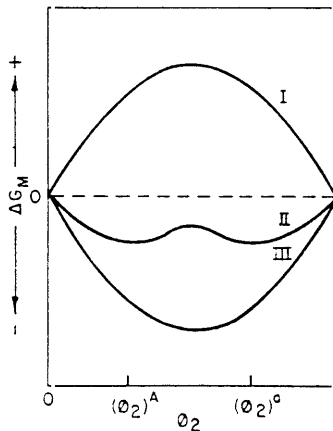
la primera, cuando la energía libre de Gibbs de mezcla es negativa

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad /3.1/$$

y la segunda cuando la segunda derivada parcial de la energía libre de Gibbs de mezcla con respecto a la fracción en volumen del segundo componente (ϕ_2) es mayor que cero

$$(\delta^2 \Delta G^M / \delta^2 \phi_2^2)_{T,P} > 0 \quad /3.2/$$

En la representación gráfica de la energía libre de Gibbs de mezcla frente a la fracción en volumen del segundo componente, se pueden representar los tres casos límite:

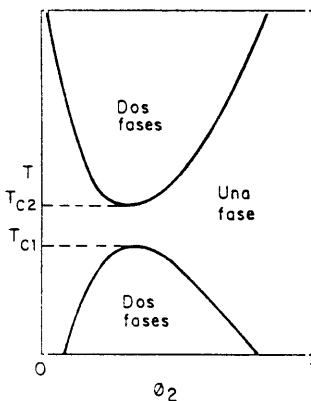


Curva I : correspondería a una mezcla incompatible puesto que la energía libre de Gibbs es siempre positiva.

Curva II : el sistema es parcialmente compatible; la energía libre de Gibbs es siempre negativa pero su segunda derivada con respecto a la fracción en volumen del segundo componente es menor que cero.

Curva III: el sistema es totalmente compatible en todo el intervalo de composición.

La miscibilidad termodinámica de un determinado par polimérico depende también de la temperatura, tal como se aprecia en el diagrama de fases de la figura:



UCST: temperatura crítica superior de mezcla (T_{c_1})

LCST: temperatura crítica inferior de mezcla (T_{c_2})

La región binodal marca la frontera entre regiones metaestables y estables; así, a una temperatura por debajo de la UCST y por encima de la LCST la mezcla en equilibrio se separaría en dos fases cuyas composiciones estarían situadas en los lados opuestos de la binodal. Cuando la temperatura está comprendida entre la LCST y la UCST, la mezcla es termodinámicamente miscible en todo el rango de composiciones.

Existen evidencias experimentales de que la mayor parte de los pares poliméricos son inmiscibles como consecuencia, fundamentalmente, del pequeño cambio entrópico que se produce cuando se mezclan dos polímeros; valores típicos del término $T\Delta S^M$ en mezclas de polímeros son del orden de 0.005 cal g^{-1} . Para que ΔG^M sea negativa con este valor de $T\Delta S^M$, la entalpía o calor de mezcla debería ser claramente exotérmica o ligerísimamente endotérmica, lo que no se suele dar entre dos polímeros; cuando se dan estas condiciones es porque existe una fuerte interacción entre los polímeros como consecuencia de la exoterminia de enlace de hidrógeno, interacción dipolo-dipolo, complejo de transferencia de carga, etc. Precisamente en este aumento de las interacciones se basan en la actualidad los métodos para hacer miscible o aumentar la miscibilidad de cualquier sistema polimérico y que básicamente se pueden dividir en:

- Pequeña modificación de la estructura.
- Formación de copolímeros de bloque o injerto.
- Formación de redes (mallas) interpenetradas.
- Entrecruzamiento.
- Introducción de grupos interactivos.
- Compuestos inorgánicos pulverulentos añadidos a otros polímeros, etc.

Finalmente comentaremos algunos de los criterios más utilizados para la determinación de la miscibilidad de dos polímeros, así como los métodos que se usan para determinarla.

El criterio más universal es el de la temperatura de transición vítrea, que nos señala que una mezcla de polímero es miscible cuando tiene una única T_g intermedia entre la de los componentes y cuya posición varía en función de la composición de la mezcla. Si esto no es así en todo el rango de composiciones, la mezcla no es compatible. Los métodos que se utilizan para trabajar con este criterio son en principio todos aquellos con los que podamos determinar la temperatura de transición vítrea de los componentes individuales y sus mezclas, esto es:

- Métodos mecanodinámicos.
- Métodos dieléctricos.
- Métodos dilatométricos.
- Métodos calorimétricos.
- Métodos termo-ópticos.
- Radioluminiscencia, etc.

Junto al criterio de la temperatura de transición vítrea, existen otros de menor entidad pero no por eso menos importantes y que si no han alcanzado todavía la popularidad que tiene el de la transición vítrea, ha sido debido unas veces a las limitaciones propias de la técnica, y otras a la lentitud de los ensayos. Cabe destacar los siguientes:

- 1.- Criterios morfológicos y texturales, que se basan en la prospección directa de las fases mediante espectroscopía óptica y electrónica.
- 2.- Criterios termodinámicos, basados en la determinación de las variables termodinámicas como el calor o entropía de mezcla, o bien en la determinación del parámetro de interacción termodinámico de Flory Huggins vía cromatografía de gases inversa.
- 3.- Criterios espectroscópicos, basados en el desplazamiento de bandas en IR o RMN fruto de la interacción entre dos polímeros.
- 4.- Criterios térmicos de fusión, aplicable exclusivamente a polímeros cristalinos, puesto que se fundamentan en la disminución que sufre el punto de fusión de un polímero cristalino por el efecto diluyente de un segundo polímero.
- 5.- Criterios mecánicos y reológicos, etc.

OBRAS DE CONSULTA

- 1.- S. Krause, "Polymer Blends", Eds. D.R. Paul y S. Newman, 1978, Academic Press, N.Y., Vol. 1, p. 16.
- 2.- J.R. Fried, "Developments in Polymer Characterization" Part. 4, Ed. J.V. Dawkins, Appl. Sci. Pub. Ltd., N.Y., 1983.
- 3.- O. Olabisi, L.M. Robenson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press., N.Y., 1979.
- 4.- W.J. Macknight y F.E. Karasz, "Polymer Blends", Eds. D.R. Paul y S. Newman, 1978, Academic Press, N.Y., Vol. 1, p. 186.

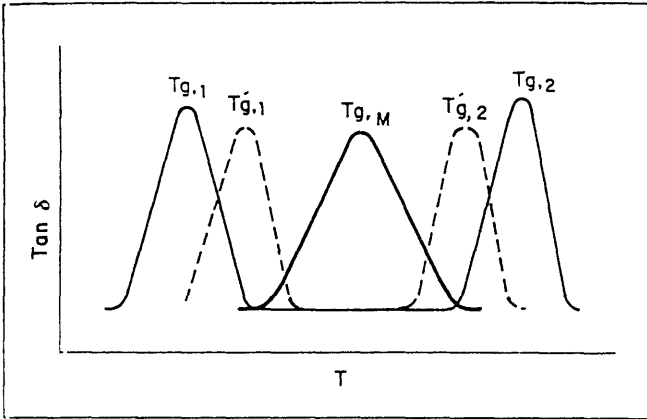
3.1.- TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA:

- ANALISIS TERMICO

- ANALISIS MECANODINAMICO

3.1.1.- INTRODUCCION

Como hemos avanzado anteriormente, la temperatura de transición vítrea es uno de los criterios más universalmente utilizado para catalogar la miscibilidad de dos polímeros. En términos generales este criterio señala tres casos límites:



Caso 1.- Total miscibilidad. Se dice que un sistema binario de polímeros es totalmente miscible cuando las dos transiciones vítreas de los componentes se convierten en una intermedia por efecto del mezclado y cuya posición en la escala de temperaturas dependerá de la composición inicial de mezcla (caso $T_{g,M}$).

Caso 2.- Miscibilidad parcial. Se dice que un sistema binario de polímeros es parcialmente miscible cuando las transiciones vítreas de los componentes se desplazan una hacia la otra por efecto del mezclado; el desplazamiento que alcanzan será función de la composición inicial de la mezcla de partida (caso $T_{g'}$).

Caso 3.- Miscibilidad nula. Un sistema binario de polímeros es inmiscible totalmente cuando las transiciones vítreas de los componentes permanecen invariables por efecto del mezclado (caso T_g).

En el presente apartado hemos sometido a análisis las diferentes muestras obtenidas en orden a determinar sus transiciones vítreas; para ello hemos empleado dos métodos diferentes, uno la calorimetría diferencial de barrido y el otro la espectroscopía mecanodinámica, a fin de estudiar tanto el comportamiento de la sepiolita en la compatibilización del sistema PVF₂/PMMA como comparar los resultados y la bondad de los métodos empleados.

3.1.2.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.2.1.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Se han utilizado los mismos materiales y el mismo procedimiento de mezclado que el descrito en el apartado 2.1 del capítulo anterior.

3.1.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Espectroscopía mecanodinámica

Se siguió el mismo procedimiento descrito en el apartado 2.1. del capítulo anterior.

Calorimetría diferencial de barrido

El comportamiento térmico de todas las muestras fue seguido con un DSC Mettler TA 3000. Las muestras se llevaron a fusión y mantenidas a 493 K durante 10 minutos para eliminar la historia térmica anterior y después rápidamente introducidas en nitrógeno líquido, incorporadas a la célula del calorímetro previamente enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido e inmediatamente calentada hasta 493 K a una velocidad de 10 K/min.

3.1.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis mecanodinámico

El criterio general de compatibilidad o miscibilidad en base a la temperatura de transición vítrea señala la desaparición de las transiciones vítreas de los componentes individuales y la aparición de una transición vítrea intermedia entre ambos.

El análisis mecanodinámico de los diferentes sistemas cuyo estudio nos ocupa, nos describe el comportamiento térmico-mecanodinámico (figuras 3.1.1 a 3.1.6) para resaltar aspectos importantes de la relajación térmica de dichos sistemas y que se refieren fundamentalmente a la aparición de relajaciones nuevas que no aparecen en los componentes individuales; estas relajaciones nuevas son debidas al efecto de mezcla y compatibilización de los polímeros de partida. En los sistemas PVF₂/PS/SEP no aparecen transiciones nuevas.

En las tablas 3.1.I y 3.1.II aparecen compiladas las transiciones vítreas y las nuevas transiciones de los sistemas PVF₂/PMMA/SEP y PVF₂/PS/SEP; la variación de dichas transiciones con la composición aparece representada en las figuras 3.1.7 y 3.1.8. A partir de ellas y de las tablas 3.1.I y 3.1.II podemos deducir los siguientes aspectos:

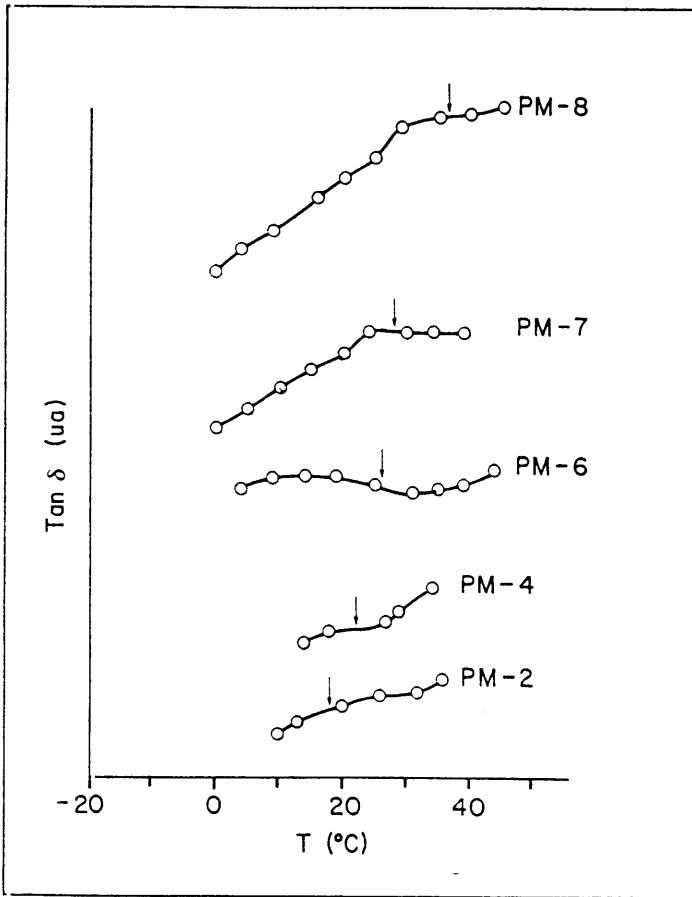


Figura 3.1.1.- Espectro mecanodinámico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

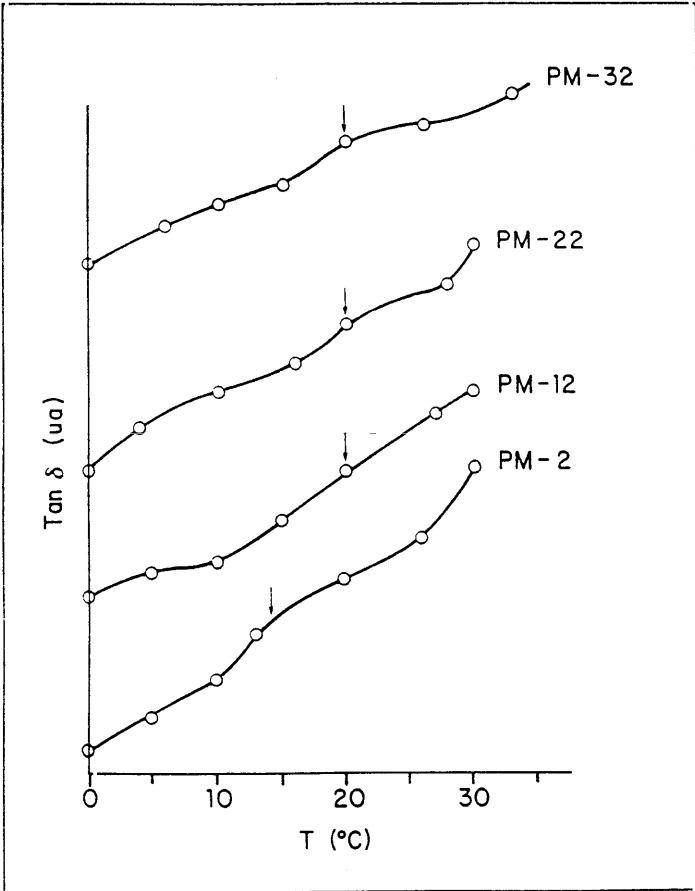


Figura 3.1.2.- Espectro mecanodinámico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

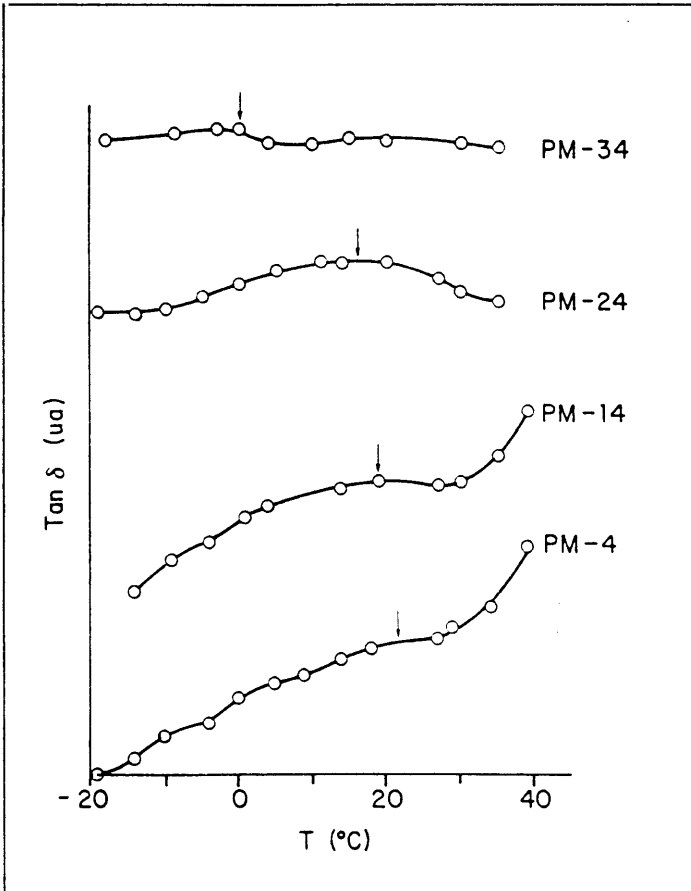


Figura 3.1.3.- Espectro mecanodinámico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

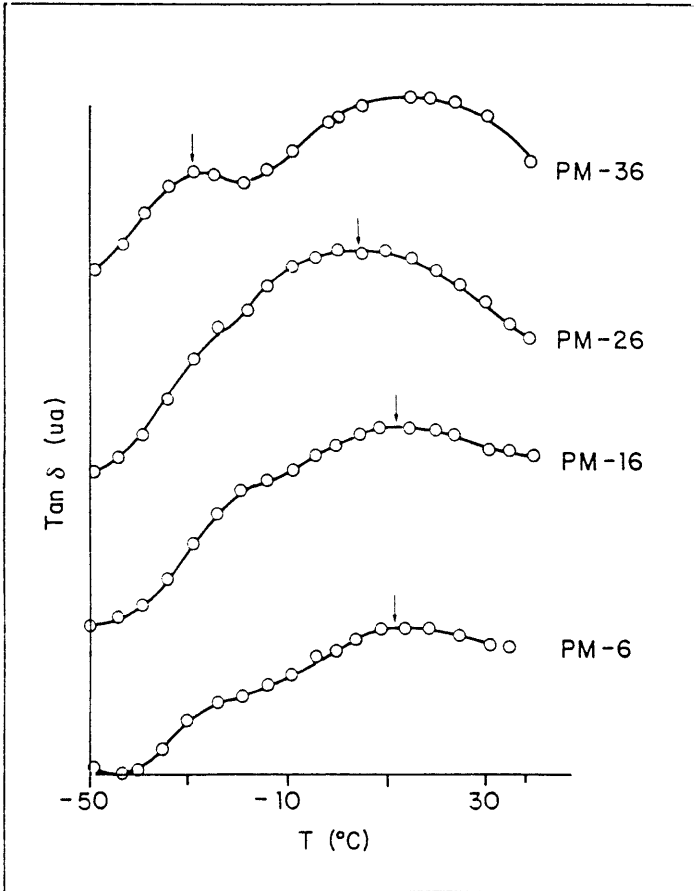


Figura 3.1.4.- Espectro mecanodinámico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

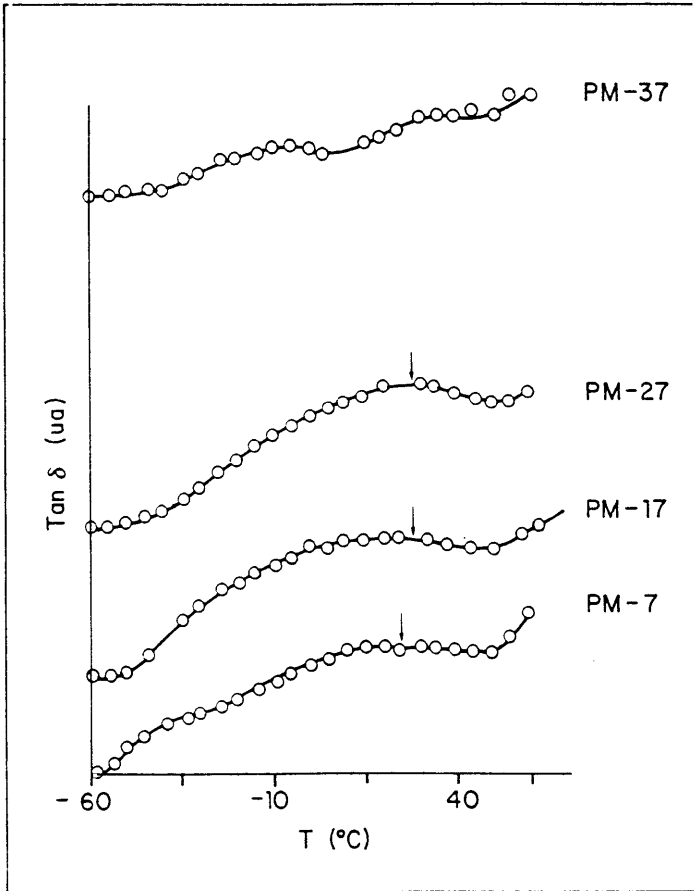


Figura 3.1.5.- Espectro mecánico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

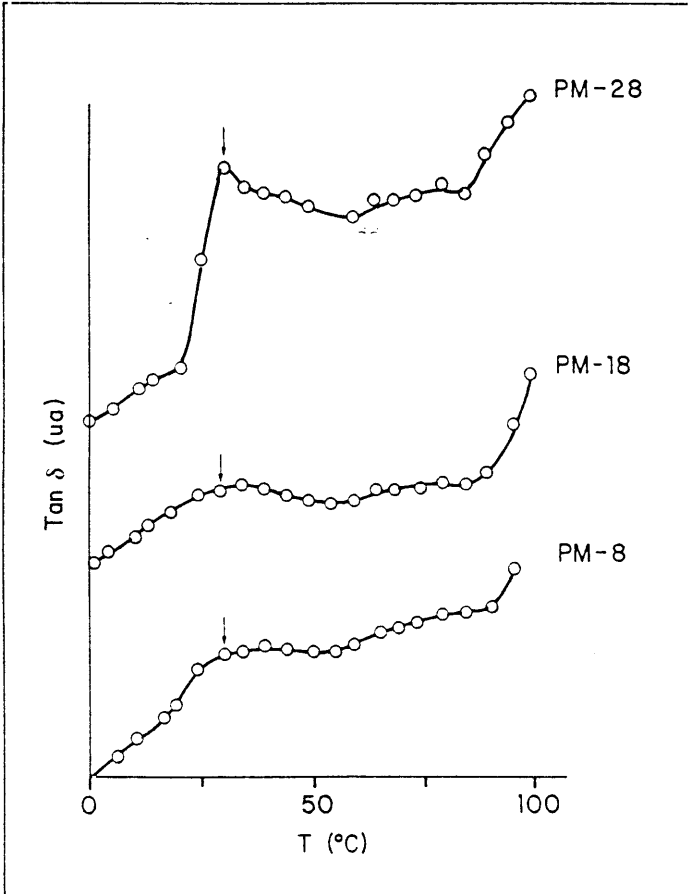


Figura 3.1.6.- Espectro mecánico dinámico de las muestras reseñadas y obtenidas a una frecuencia de 5 Hz.

Tabla 3.1.1.- Transiciones térmicas de las muestras reseñadas, deducidas del análisis mecanodinámico.

MUESTRA	COMPOSICION		TRANSICIONES TERMICAS		
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _g ^β ,PVF (°C)	T _g ^A ,PMM (°C)	T _g ^M (°C)
PM-1	100/0	0	-40.5	---	---
PM-11	100/0	5	-44.5	---	---
PM-21	100/0	10	-42.5	---	---
PM-31	100/0	20	-38.5	---	---
PM-2	90/10	0	-38.0	102.0	15.0
PM-12	90/10	5	-40.5	101.0	20.0
PM-22	90/10	10	-44.5	100.0	20.0
PM-32	90/10	20	-40.0	> 110.0	20.0
PM-4	70/30	0	-33.0	100.0	22.0
PM-14	70/30	5	-38.0	100.0	19.0
PM-24	70/30	10	-44.0	100.0	15.0
PM-34	70/30	20	-54.0	100.0	0.0
PM-6	50/50	0	-14.0	82.0	23.0
PM-16	50/50	5	-9.0	85.0	23.0
PM-26	50/50	10	-9.0	85.0	13.0
PM-36	50/50	20	-19.0	83.0	-23.0
PM-7	30/70	0	---	107.0	27.0
PM-17	30/70	5	---	107.0	28.0
PM-27	30/70	10	---	115.0	27.0
PM-37	30/70	20	-7.0	115.0	---
PM-8	10/90	0	---	> 115.0	31.0
PM-18	10/90	5	---	> 115.0	31.0
PM-28	10/90	10	---	> 115.0	31.0
PM-38	10/90	20	---	> 115.0	---
PM-9	0/100	0	---	> 115.0	---
PM-19	0/100	5	---	> 115.0	---
PM-29	0/100	10	---	> 115.0	---
PM-39	0/100	20	---	> 115.0	---

Tabla 3.1.II.- Transiciones térmicas de las muestras reseñadas, deducidas del análisis mecanodinámico.

MUESTRA	COMPOSICION		TRANSICIONES TERMICAS	
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _g ^β ,PVF ₂ (°C)	T _g ,PS (wt%)
PS-2	90/10	0	-33.0	99.0
PS-12	90/10	5	-36.0	101.0
PS-22	90/10	10	-36.0	100.0
PS-32	90/10	20	-33.0	101.0
PS-3	70/30	0	-29.0	97.0
PS-13	70/30	5	-37.0	104.0
PS-23	70/30	10	-29.0	100.0
PS-33	70/30	20	-39.0	101.0
PS-4	50/50	0	-36.0	103.0
PS-14	50/50	5	---	108.0
PS-24	50/50	10	-32.0	100.0
PS-34	50/50	20	-36.0	104.0
PS-5	30/70	0	---	107.0
PS-15	30/70	5	---	105.0
PS-25	30/70	10	---	106.0
PS-35	30/70	20	-38.0	103.0
PS-6	10/90	0	-10.0	108.0
PS-16	10/90	5	0.0	104.0
PS-26	10/90	10	-9.0	106.0
PS-36	10/90	20	-18.0	110.0
PS-7	0/100	0	---	105.0
PS-17	0/100	5	---	114.0
PS-27	0/100	10	---	108.0
PS-37	0/100	20	---	110.0

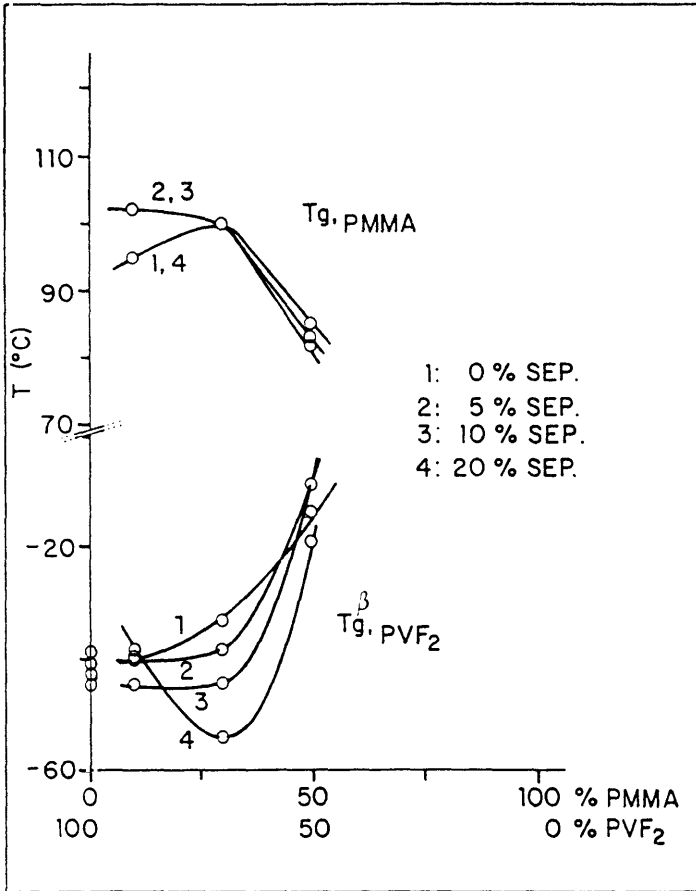


Figura 3.1.7.- Efecto de la Tg del PVF_2 y del $PMMA$ en función de la composición de la mezcla $PVF_2/PMMA$ para cada porcentaje de carga.

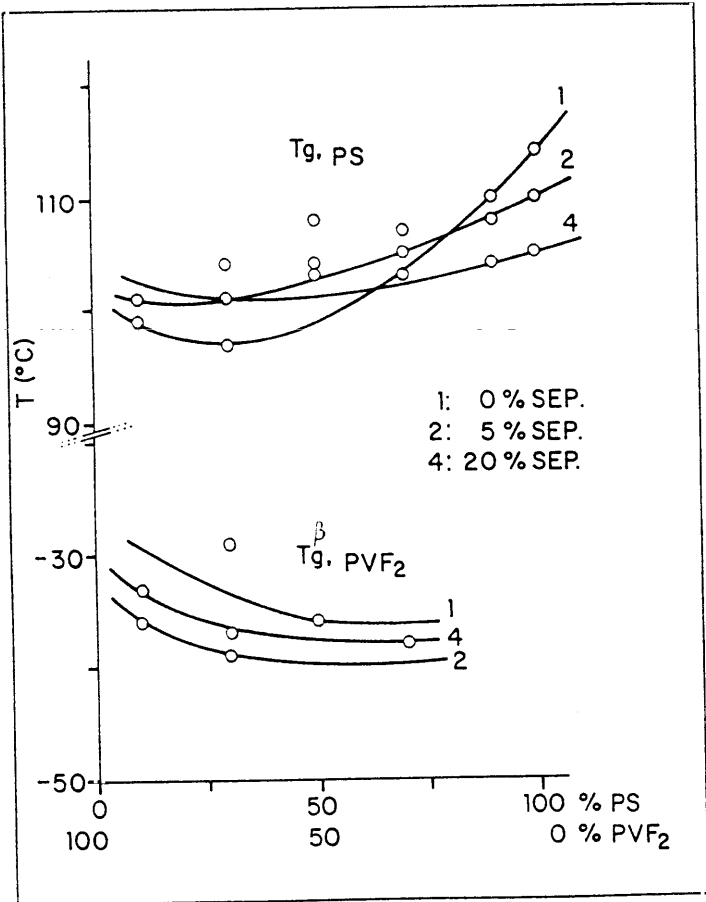


Figura 3.1.8.- Efecto de la T_g del PVF₂ y del PS en función de la composición de la mezcla PVF₂/PS para cada porcentaje de carga.

- En los sistemas PVF₂/PMMA, las transiciones vítreas de los componentes se van aproximando entre sí a medida que el contenido de PMMA crece en la mezcla (figura 3.1.7); este comportamiento no se ve influido por la presencia de sepiolita cualquiera que sea su contenido.
- 2.- Además de la aproximación que sufren las transiciones vítreas de los componentes en el sistema PVF₂/PMMA, aparecen unas transiciones nuevas (tabla 3.1.I) cuya ubicación en el eje de temperatura depende de la composición inicial de la mezcla. La presencia de sepiolita a veces resalta la magnitud de la transición, que en cualquier caso no desaparece.
 - 3.- En los sistemas PVF₂/PS no se observa acercamiento apreciable en las transiciones vítreas de los componentes fruto de la mezcla si no por el contrario (figura 3.1.8) parece que hubiese una separación de las mismas a medida que aumenta el porcentaje de PS en la mezcla. La sepiolita no cambia este comportamiento.
 - 4.- En los sistemas PVF₂/PS no aparece ninguna transición nueva tanto en presencia como en ausencia de sepiolita.

Estas deducciones interpretadas a la luz de la teoría general de compatibilidad basada en la temperatura de transición vítrea, nos llevan a la conclusión de que el

sistema PVF₂/PMMA es parcialmente miscible y que la sepiolita no afecta de manera importante a dicha miscibilidad, lo cual contradice los datos bibliográficos que sobre el mismo sistema hay descritos (1-3) y que señalan una miscibilidad total en todo el rango de composiciones; sin embargo la aparición de esa transición nueva dependiente de la composición va en la dirección de la teoría general, aún cuando todavía no podemos saber exactamente la razón por la cual aparece conjuntamente el desplazamiento de las transiciones individuales con la aparición de otras nuevas; es lógico pensar que sea debido tanto al sistema de mezclado como a la técnica utilizada.

Para el sistema PVF₂/PS los datos del espectro de relajación obtenido nos dan cuenta de un sistema inmisible independientemente de la presencia o ausencia de sepiolita.

Análisis térmico

El análisis térmico dirigido a conocer las temperaturas de transición vítrea de los diferentes sistemas en estudio nos reporta resultados opuestos a los obtenidos mediante la espectroscopía mecanodinámica, sobre todo para los sistemas PVF₂/PMMA/SEP.

En las tablas 3.1.III y 3.1.IV se resumen las transiciones vítreas de los dos sistemas, PVF₂/PMMA y PVF₂/PS, en función del contenido de sepiolita. Estos datos se encuentran representados gráficamente en las figuras 3.1.9 y 3.1.10, de las que se pueden extraer las siguientes consecuencias:

- 1.- Los diferentes sistemas PVF₂/PMMA/SEP analizados térmicamente nos dan termogramas en los que es fácilmente identificable una única

transición que varía en función de la composición de la mezcla original; esta transición representada frente a la variación en peso de PMMA nos da una curva (figura 3.1.9) que se ajusta perfectamente a la ecuación de Gordon-Taylor (4), que predice la posición de la temperatura de transición vítrea en función de las temperaturas de transición vítrea de los componentes aislados:

$$(Tg^{PMMA} - Tg^b) (1 - \phi_{PVF_2}) + k(Tg^{PVF_2} - Tg^b) \phi_{PVF_2} = 0 \quad /3.1.1/$$

donde k es $= \alpha_{PVF_2} / \alpha_{PMMA}$, siendo α la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica por debajo y por encima de las Tg de los homopolímeros; Tg^b es la temperatura de transición vítrea del sistema homogéneo de mezcla.

- 2.- Los sistemas PVF₂/PS/SEP son incompatibles habida cuenta que en todos los sistemas se observan dos transiciones que no varían con la composición de la mezcla. La representación gráfica de las transiciones obtenidas en función de la composición de mezcla (figura 3.1.10) nos da rectas independientes y que tampoco varían con el mayor o menor contenido de sepiolita.

Tabla 3.1.III.- *Transiciones térmicas de las muestras reseñadas, deducidas del análisis térmico.*

MUESTRA	COMPOSICION		TRANS. TERMICA
	PVF ₂ /PMMA	SEP	T _g ^M
PM-1	100/0	0	-46
PM-11	100/0	5	-51
PM-21	100/0	10	-51
PM-31	100/0	20	-51
PM-6	50/50	0	60
PM-16	50/50	5	53
PM-26	50/50	10	58
PM-36	50/50	20	63
PM-7	30/70	0	85
PM-17	30/70	5	88
PM-27	30/70	10	85
PM-37	30/70	20	92
PM-8	10/90	0	110
PM-18	10/90	5	112
PM-28	10/90	10	113
PM-38	10/90	20	113
PM-9	0/100	0	120
PM-19	0/100	5	119
PM-29	0/100	10	123
PM-39	0/100	20	122

Tabla 3.1.IV.- Transiciones térmicas de las muestras reseñadas, deducidas del análisis térmico.

MUESTRA	COMPOSICION		TRANS. TERMICAS	
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _g ^β ,PVF ₂ (°C)	T _g ,PS (°C)
PS-2	90/10	0	-50	82
PS-12	90/10	5	-50	80
PS-22	90/10	10	-43	84
PS-32	90/10	20	-51	---
PS-3	70/30	0	-45	81
PS-13	70/30	5	-47	87
PS-23	70/30	10	-50	78
PS-33	70/30	20	-54	93
PS-4	50/50	0	-51	83
PS-14	50/50	5	-46	85
PS-24	50/50	10	-52	86
PS-34	50/50	20	-51	89
PS-5	30/70	0	-49	86
PS-15	30/70	5	-51	87
PS-25	30/70	10	-50	84
PS-35	30/70	20	-52	90
PS-6	10/90	0	-58	81
PS-16	10/90	5	-51	84
PS-26	10/90	10	-43	86
PS-36	10/90	20	-50	90
PS-7	0/100	0	---	87
PS-17	0/100	5	---	83
PS-27	0/100	10	---	89
PS-37	0/100	20	---	88

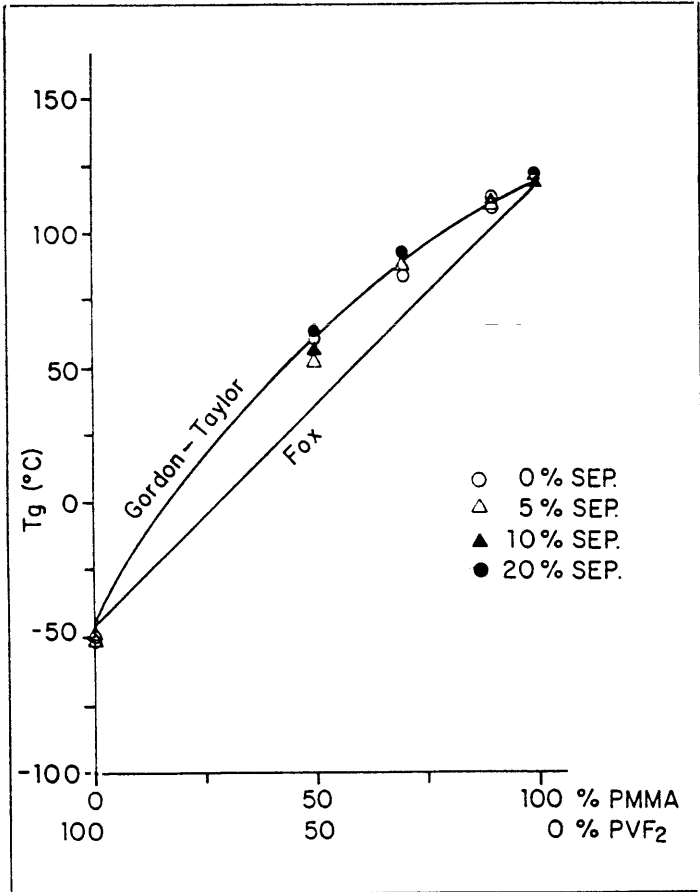


Figura 3.1.9.- Variación de la T_g en función de la composición PVF₂/PMMA para cada porcentaje de carga.

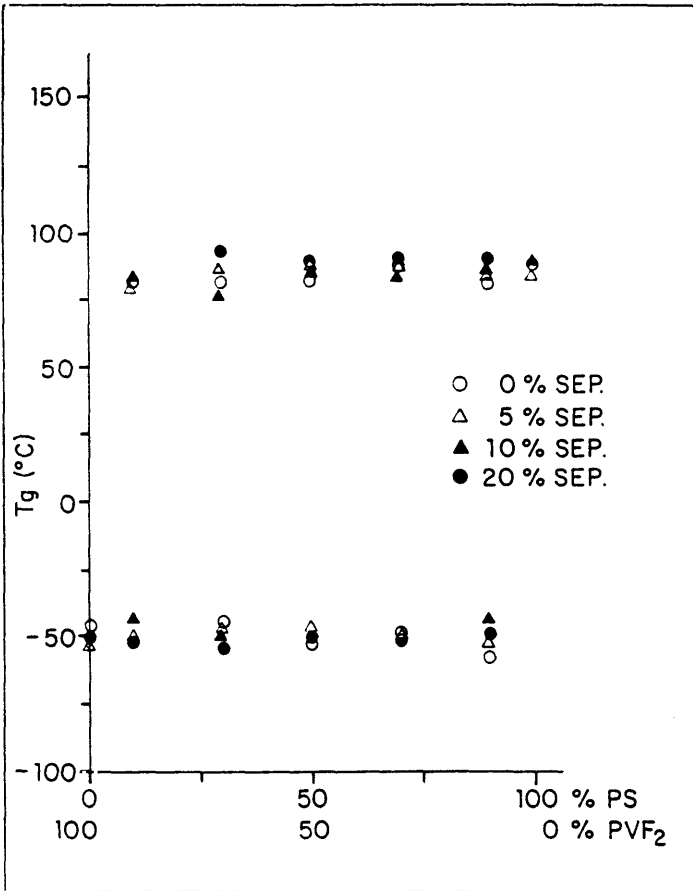


Figura 3.1.10.- Variación de la T_g en función de la composición PVF₂/PS para cada porcentaje de carga.

Estas dos consecuencias nos indican que según el análisis térmico llevado a cabo con los dos sistemas en estudio, el sistema PVF₂/PMMA y sus composites con sepiolita son sistemas compatibles que cumplen con el criterio general de transiciones vítreas, y que el sistema PVF₂/PS es un sistema incompatible en todo el rango de composiciones en el que la presencia de sepiolita no modifica sustancialmente dicha incompatibilidad.

3.1.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, 8 (1975) 909.
- 2.- O. Olabisi, L.M. Robeson y M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, N.Y. (1979).
- 3.- T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier Sci. Pub., N.Y. (1978).
- 4.- M. Gordon y J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2 (1952) 493.

3.2.- ANALISIS DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS VIA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

3.2.1.- FUNDAMENTO TEORICO

Consideraciones termodinámicas predicen que el potencial químico de un polímero disminuirá por la adición de un diluyente miscible con él. Si el polímero es cristalino, la disminución del potencial químico lleva aparejado una disminución del

punto de fusión en equilibrio, a partir del cual, Nishi y Wang (1) y Scott (2) desarrollaron su teoría para determinar el parámetro de interacción de un sistema polímero-polímero a partir de las consideraciones termodinámicas previstas en la teoría de Flory (3). Este parámetro de interacción está relacionado con la compatibilidad del sistema de mezcla como veremos más adelante.

La energía libre expresada en potencial químico por mol de las unidades repetitivas de cualquier sistema polimérico miscible viene dado por:

$$\begin{aligned} \mu_{2u} - \mu_{2u}^0 = \frac{RTV_{2u}}{V_u} \left[\left(\frac{1nv_2}{x_2} \right) + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) (1 - v_2) + \right. \\ \left. + X_{23} (1 - v_2)^2 \right] \end{aligned} \quad /3.2.1/$$

El subíndice 1 se identifica con el polímero amorfo y el 2 con el cristalino; V_u es el volumen molar de las unidades repetitivas, x_2 y x_1 son, respectivamente, el número de segmentos por molécula de cada cadena, X_{23} es el parámetro de interacción polímero-polímero y, por último, v_2 es la fracción en volumen del componente cristalizable en la mezcla.

El primer término representa la entropía de la mezcla, mientras que el término que incluye el parámetro de interacción contiene ambas contribuciones, la entálpica y la entrópica.

Puesto que la diferencia de potenciales químicos se puede representar de la forma:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = - (\Delta H_{2u} - T \Delta S_{2u}) \quad /3.2.2/$$

donde ΔH_{2u} y ΔS_{2u} representan la entalpía y la entropía de fusión por mol respectivamente, entonces:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = - \Delta H_{2u} \left(1 - T \frac{\Delta S_{2u}}{\Delta H_{2u}} \right) \quad /3.2.3/$$

el cociente $\Delta H_{2u}/\Delta S_{2u}$ se supone independiente de la temperatura e igual a la temperatura de fusión de equilibrio, T_m° , por lo que:

$$\mu_{2u} - \mu_{2u}^{\circ} = - \Delta H_{2u} \left(1 - \frac{T}{T_m^{\circ}} \right) \quad /3.2.4/$$

Que sustituyendo en /3.2.1/ quedaría:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Tm} - \frac{1}{Tm^{\circ}} = & - \left(\frac{RV_2}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \left[\left(\frac{\ln v_2}{x_2} \right) + \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) (1 - v_2) + \right. \right. \\ & \left. \left. + x_{23} (1 - v_2)^2 \right] \right) \quad /3.2.5/ \end{aligned}$$

En el caso de diluyentes poliméricos el término entrópico es negligible, con lo que la depresión del punto de fusión es de naturaleza entálpica y alcanza un valor deducido de:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}} X_{23}v_1^2 \quad /3.2.6/$$

La temperatura de fusión de equilibrio T_m^0 puede ser determinada siguiendo el método de Hoffman y Weeks (4) de la representación de T_m frente a T_c , donde T_m^0 se obtiene de la extrapolación de las rectas experimentales con la recta donde $T_m = T_c$, usando la expresión:

$$T_m = \left(\frac{1}{\eta}\right) T_c + \left(1 - \frac{1}{\eta}\right) T_m^0 \quad /3.2.7/$$

siendo T_m la temperatura de fusión experimental de la muestra, y $1/\eta$ un parámetro morfológico, estable, constante e independiente de la composición de la mezcla (5).

La compatibilidad o miscibilidad de cualquier mezcla polimérica viene gobernada por el signo del parámetro de interacción (6). Signo positivo del parámetro indica incompatibilidad y signo negativo indica miscibilidad y cuanto más negativo es el valor del parámetro más fuerte es la interacción entre los dos polímeros.

3.2.2.- PARTE EXPERIMENTAL

3.2.2.1.- MATERIALES Y SISTEMA DE MEZCLADO

La obtención de las muestras ha sido similar al método seguido en el apartado 2.1 del capítulo anterior.

3.2.2.2.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO TERMOANALITICO

Las muestras pesadas y encapsuladas se calentaron a una temperatura por encima de su temperatura de fusión (220 °C) y se mantuvieron a esa temperatura durante 10 minutos para anular el efecto de su historia térmica anterior; posteriormente se enfriaron rápidamente (350 °C/min) hasta alcanzar su temperatura de cristalización manteniéndose a dicha temperatura hasta que la cristalización se ha completado, una vez finalizada se comienza a calentar a una velocidad de 5 K/min registrándose el termograma correspondiente. La cristalización fue llevada a cabo en un calorímetro Perkin-Elmer modelo DSC-7.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio a través de microscopía electrónica de barrido de todas las muestras fue llevado a cabo sobre muestras fracturadas en impacto, siendo la superficie de rotura recubierta con una aleación Au/Pd y observadas en un microscopio JEOL bajo un potencial de aceleración de 20 KV

3.2.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Para el sistema compatible PVF₂/PMMA y sus composites con sepiolita, se han preparado y analizado las mezclas y/o composites cuyas composiciones aparecen en las tablas 3.2.I a 3.2.IV; además de las composiciones, en las mencionadas tablas aparecen los puntos de fusión experimentales (T_m) de todas las muestras cristalizadas a su correspondiente T_c , así como los puntos de fusión en equilibrio (T_m^0) para cada composición y el valor de la pendiente ($1/\eta$) (factor morfológico) deducido de las correspondientes representaciones de Hoffman-Weeks, y que para el sistema en estudio aparecen representadas en la figura 3.2.1.

En base a los datos de las tablas 3.2.I a 3.2.IV y teniendo en cuenta la expresión de Nishi y Wang /3.2.6/, se han determinado los correspondientes parámetros de interacción χ_{23} de la pendiente de la recta que resulta de representar $1/T_m - 1/T_m^0$ frente al cuadrado de la fracción en volumen de polimetacrilato de metilo (v_1^2), representación gráfica que aparece en la figura 3.2.3. Los valores de los parámetros de interacción obtenidos para cada familia se encuentran compilados en la tabla 3.2.IX.

Idéntica sistemática hemos seguido con el sistema no compatible PVF₂/PS y sus composites con sepiolita. Los resultados experimentales relativos a composición, puntos de fusión experimentales (T_m) obtenidos para cada temperatura de cristalización (T_c), así como los puntos de fusión en equilibrio y sus correspondientes contribuciones morfológicas ($1/\eta$) aparecen compiladas en las tablas 3.2.V a 3.2.VIII.

A partir de estos datos y de forma similar al sistema polimérico compatible previamente estudiado, se han determinado los parámetro de interacción para las diferentes familias de este sistema (figura 3.2.3) cuyos valores aparecen también

compilados en la tabla 3.2.IX. En dicha tabla y para los dos sistemas estudiados aparece un columna en la que se consignan los valores de la intersección de las rectas de la figura 3.2.3 con el eje de ordenadas, valor que está relacionado con la contribución entrópica de la depresión del punto de fusión de la mezcla, que como sabemos debe estar muy próxima a cero.

Del estudio e interpretación de los valores de X_{23} de la tabla 3.2.IX podemos deducir lo siguiente:

- 1.- Cuando al sistema PVF₂/PMMA se le incorpora bajos contenidos de sepiolita se produce un aumento del valor de X_{23} (aunque sigue siendo claramente negativo) lo que en principio se interpreta como que el grado de interacción entre los polímeros disminuye; a medida que los contenidos de sepiolita son mayores la interacción mejora sensiblemente. En todo el rango de contenidos de sepiolita el sistema es totalmente compatible.
- 2.- En el sistema polimérico PVF₂/PS partimos de una situación diferente. Cuando el mencionado sistema se estudia en ausencia de sepiolita o con contenidos bajos de sepiolita, el parámetro de interacción que se obtiene es positivo y el sistema por tanto es incompatible. A medida que elevamos el contenido de sepiolita el parámetro es ligeramente negativo y a más altos contenidos, claramente negativo. Esto nos lleva a concluir que el sistema incompatible en origen PVF₂/PS se compatibiliza a partir

Tabla 3.2.1.- Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	Tc (K)	Tm (K)	Tm° (K)	1/η
PM-1	100/0	0	417	441.9	448.7	0.22
			421	442.5		
			423	443.2		
			425	443.6		
PM-2	90/10	0	423	442.5	447.9	0.22
			425	443.0		
			427	443.4		
			429	443.8		
PM-3	80/20	0	414	439.2	446.9	0.23
			417	439.9		
			420	440.5		
			424	441.5		
PM-4	70/30	0	407	435.8	445.6	0.23
			411	436.9		
			415	438.2		
			417	438.6		
PM-5	60/40	0	403	433.0	444.2	0.27
			405	433.6		
			409	434.6		
			411	435.2		

Tabla 3.2.II.- Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PM-11	100/0	5	417	441.1	447.6	0.21
			421	441.8		
			425	442.8		
			427	443.3		
PM-12	90/10	5	417	441.1	446.8	0.19
			421	441.7		
			425	442.6		
			427	443.0		
PM-13	80/20	5	417	439.9	446.8	0.23
			419	440.4		
			421	440.8		
			423	441.3		
PM-14	70/30	5	409	436.0	447.3	0.30
			413	437.3		
			415	437.8		
			417	438.3		
PM-15	60/40	5	405	433.8	445.0	0.28
			407	434.4		
			409	434.9		
			411	435.5		

Tabla 3.2.III.- Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PM-21	100/0	10	415	441.2	447.0	0.18
			423	442.7		
			425	443.1		
			427	443.4		
PM-22	90/10	10	421	441.7	447.3	0.22
			423	442.1		
			425	442.5		
PM-23	80/20	10	417	436.8	445.5	0.22
			419	439.8		
			421	440.2		
			423	440.7		
PM-24	70/30	10	409	436.8	446.4	0.26
			411	437.3		
			413	437.8		
			415	438.3		
PM-25	60/40	10	405	433.6	442.2	0.27
			407	434.1		
			409	434.7		
			411	435.2		

Tabla 3.2.IV.- *Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.*

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PMMA (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PM-31	100/0	20	419	441.2		0.19
			423	442.1	446.4	
			425	442.4		
			427	442.7		
PM-32	90/10	20	419	441.2		0.19
			421	441.8	446.6	
			423	442.0		
			425	442.5		
PM-33	80/20	20	417	439.6		0.20
			419	440.0	445.1	
			421	440.3		
			423	440.8		
PM-34	70/30	20	411	437.5		0.21
			413	437.9	444.5	
			415	438.3		
			417	438.7		
PM-35	60/40	20	405	433.6		0.24
			407	434.2	442.9	
			409	434.6		
			411	435.1		

Tabla 3.2.V.- *Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.*

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PS-1	100/0	0	417	441.9	448.7	0.22
			420	442.5		
			423	443.2		
			425	443.6		
PS-2	90/10	0	421	441.5	448.3	0.25
			423	442.0		
			425	442.5		
			427	443.0		
PS-3	70/30	0	419	441.3	448.5	0.24
			421	441.8		
			423	442.2		
			425	442.8		
PS-4	50/50	0	419	441.3	448.0	0.23
			421	441.9		
			423	442.0		
			425	442.7		
PS-5	30/70	0	421	441.3	447.7	0.24
			423	441.7		
			425	442.1		
			427	442.7		

Tabla 3.2.VI.- *Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.*

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PS-11	100/0	5	417	441.1	447.6	0.21
			421	441.8		
			425	442.8		
			427	443.2		
PS-12	90/10	5	415	441.4	447.1	0.18
			419	442.0		
			423	442.6		
			425	443.3		
PS-13	70/30	5	419	441.5	448.0	0.23
			421	442.6		
			423	442.4		
PS-14	50/50	5	423	442.2	447.1	0.23
			425	442.7		
			425	443.1		
PS-15	30/70	5	421	441.4	448.3	0.23
			423	441.8		
			425	442.4		
			427	442.9		

Tabla 3.2.VII.- Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	Δ1/η
PS-21	100/0	10	415	441.2	447.0	0.18
			423	442.7		
			425	443.1		
			427	443.4		
PS-22	90/10	10	413	440.6	447.0	0.15
			417	441.2		
			421	441.8		
			423	442.1		
PS-23	70/30	10	421	441.5	447.1	0.21
			423	441.9		
			425	442.4		
			429	443.2		
PS-24	50/50	10	421	441.2	447.4	0.23
			423	441.7		
			425	442.6		
			427	442.6		
PS-25	30/70	10	421	440.8	446.7	0.28
			423	441.2		
			425	441.7		
			427	442.1		

Tabla 3.2. VIII. - Temperaturas de fusión y de cristalización, así como temperaturas de fusión de equilibrio para las muestras reseñadas.

MUESTRA	COMPOSICION		FUSION			
	PVF ₂ /PS (wt%)	SEP (wt%)	T _c (K)	T _m (K)	T _m ^o (K)	1/η
PS-31	100/0	20	419	441.2		
			423	442.1	446.4	0.19
			425	442.4		
			427	442.7		
PS-32	90/10	20	417	440.6		
			421	441.3	446.4	0.18
			425	442.0		
PS-33	70/30	20	419	440.6		
			421	441.0	445.6	0.19
			423	441.4		
			425	441.7		
PS-34	50/50	20	417	439.6		
			419	440.4	444.9	0.19
			421	440.8		
			423	441.1		
PS-35	30/70	20	419	438.2		
			421	438.4	443.6	0.22
			423	438.8		
			425	439.9		

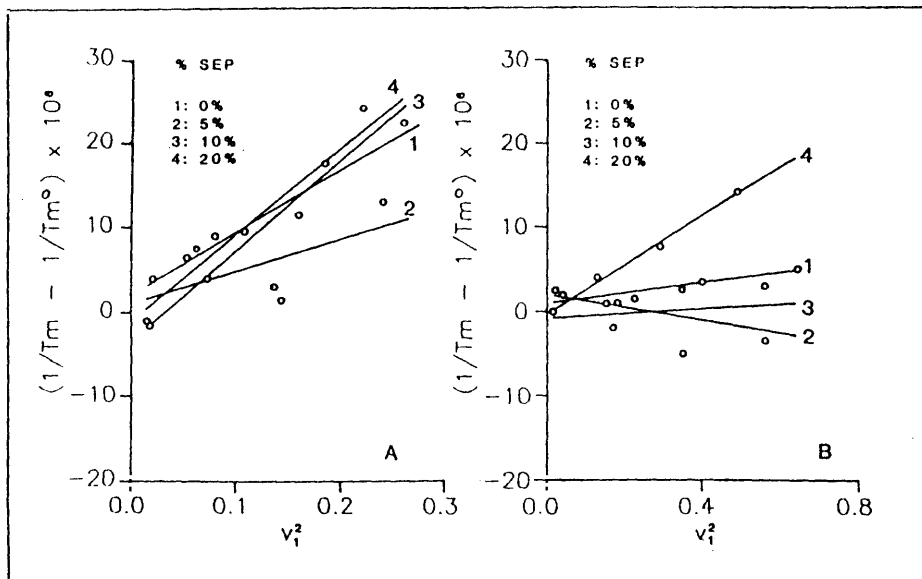


Figura 3.2.3.- Representación gráfica que permite la determinación del parámetro de interacción polímero-polímero (χ_{23}) a partir de los datos obtenidos de la representación de Hoffman-Weeks, para los sistemas A) PVF₂/PMMA y B) PVF₂/PS.

Tabla 3.2.IX.- Parámetros de interacción de los sistemas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS a 433 K.

SISTEMA	X ₂₃ (cal/cm ³)	Intersección 10 ⁶
PVF ₂ /PMMA (0% SEP)	-0.139	2.87
PVF ₂ /PMMA (5% SEP)	-0.071	6.82
PVF ₂ /PMMA (10% SEP)	-0.202	8.37
PVF ₂ /PMMA (20% SEP)	-0.192	11.09
PVF ₂ /PS (0% SEP)	0.013	0.68
PVF ₂ /PS (5% SEP)	0.017	6.48
PVF ₂ /PS (10% SEP)	-0.006	7.60
PVF ₂ /PS (20% SEP)	-0.064	12.83

de contenidos medios (10%) de sepiolita.

- 3.- Un estudio paralelo llevado a cabo con estos sistemas empleando microscopía electrónica de barrido nos confirma lo deducido anteriormente. Por una parte observamos en la figura 3.2.4 la ausencia de fases poliméricas de dos muestras del sistema PVF₂/PMMA (70/30), una sin contenido de sepiolita (A) y otra con un contenido de un 20% de sepiolita; dicha ausencia de fases orgánicas, que nos indica compatibilidad total, guarda una relación perfecta con el valor y el signo del parámetro de interacción de Flory-Huggins calculado experimentalmente para las muestras ensayadas. Cualquier otra composición del sistema PVF₂/PMMA da el mismo resultado en el análisis de microscopía electrónica de barrido al añadirle los contenidos de sepiolita más altos de los experimentados. En la figura 3.2.5 se presenta también dos microfotografías del sistema PVF₂/PS (50/50), incompatible en origen, una sin ningún contenido de sepiolita (A) y otra con un contenido del 20% de sepiolita (B); en ellas podemos observar la desaparición de las fases poliméricas del sistema inmiscible PVF₂/PS por la presencia de sepiolita al porcentaje indicado; esta compatibilización del sistema está avalado por el valor negativo del parámetro de interacción de Flory-Huggins calculado para el sistema cuando el contenido de sepiolita supera el 10%. Estas observaciones se repiten con las diferentes composiciones del mismo sistema.

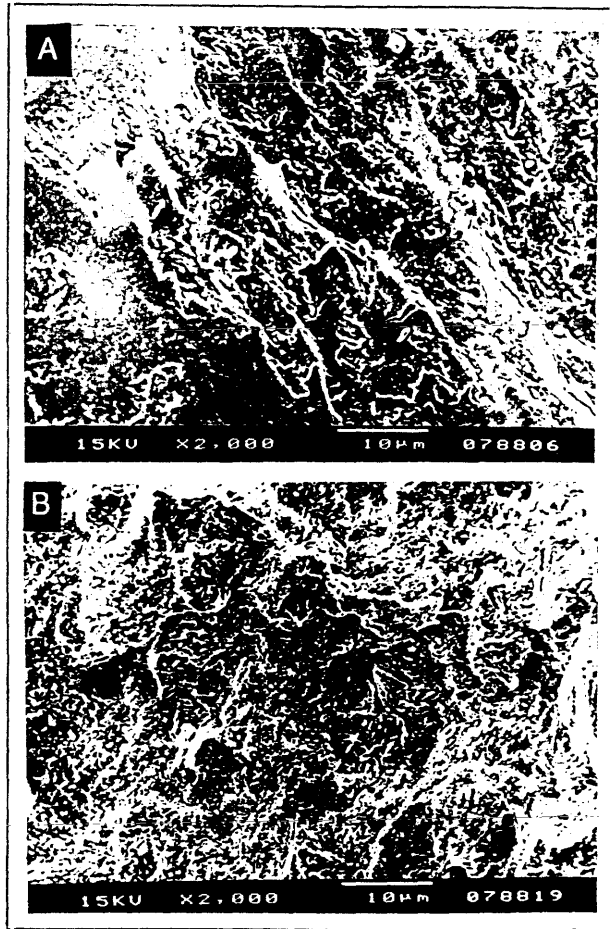


Figura 3.2.4.- Microscopía electrónica de barrido de una muestra que contiene PVF₂/PMMA (70/30) conteniendo A) 0% sepiolita y B) 20% SEP.

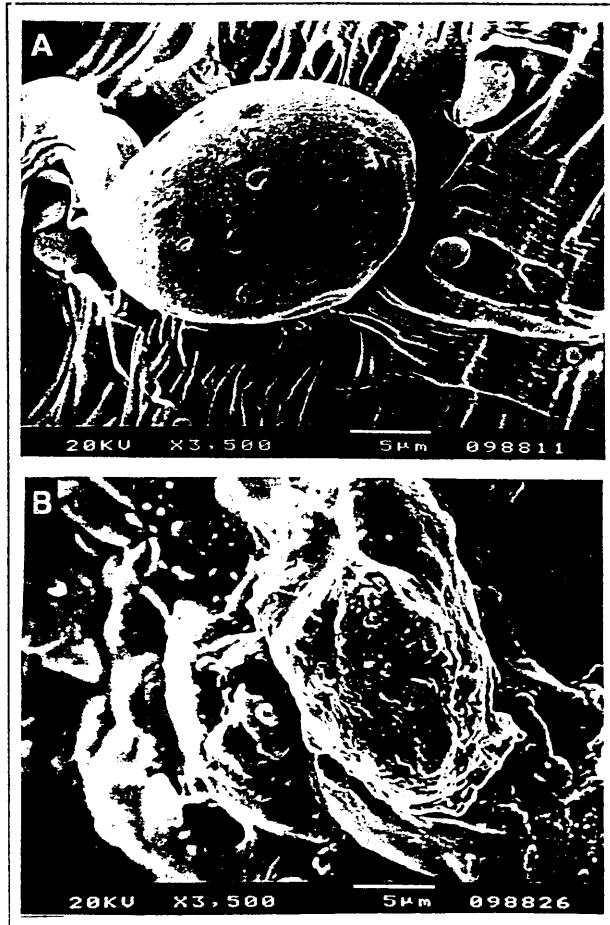


Figura 3.2.5.- Microscopía electrónica de barrido de una muestra que contiene PVF₂/PS (50/50) conteniendo A) 0% sepiolita y B) 20% SEP.

3.2.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- T. Nishi y T.T. Wang, *Macromolecules*, 8 (1975) 909.
- 2.- R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 279.
- 3.- P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", University Press., Ithaca (1953).
- 4.- J.D. Hoffman y J.J. Weeks, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A*, 66 (1962) 13.
- 5.- J.D. Hoffman, G.T. Davis y J.I. Tautitzen, "Treatise of Solid State Chemistry", Ed. Hannay, Vol. 3, Cap. 7, Plenum. Press., N.Y., 1976.
- 6.- O. Olabisi, *Macromolecules*, 8 (1975) 316.
- 7.- C.S. Su y D. Patterson, *Macromolecules*, 10 (1977) 708.

3.3.- ANALISIS DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS VIA CROMATOGRAFIA DE GASES INVERSA

3.3.1.- CONSIDERACIONES TEORICAS

La cromatografía de gases inversa, de la misma forma que otras técnicas cromatográficas, se basa en la distribución de un componente entre dos fases; una fase estacionaria de naturaleza líquida o sólida, y una fase móvil gaseosa.

La magnitud de la interacción del soluto con la fase estacionaria viene determinada por el volumen de retención V_g , esto es, el volumen de fase móvil necesario para transportar el soluto de un extremo a otro de la columna.

El compuesto inyectado es transportado a lo largo de la columna, produciéndose una serie de equilibrios de distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. El mecanismo de interacción entre el soluto y la fase estacionaria puede ser por absorción dentro de la masa del polímero, por adsorción sobre su superficie o bien por combinación de ambos. El que se de uno u otro mecanismo depende de la temperatura (1), así, a temperaturas por debajo de la transición vítrea del polímero (región I, figura 3.3.1), los procesos que tienen lugar son de condensación y de adsorción del soluto sobre la superficie del polímero, dado que a esta temperatura la molécula de soluto no es capaz de difundirse de una manera significativa dentro de la masa del polímero. La pendiente de la recta viene dada por $(\Delta H_v - \Delta H_A) / 2,3R$, donde ΔH_v es el calor latente de vaporización y ΔH_A es la entalpía de adsorción del soluto sobre la superficie del polímero.

A partir de la temperatura de transición vítrea comienza el proceso de penetración del soluto dentro de la masa del polímero. A temperaturas comprendidas entre la transición vítrea y el punto de fusión del polímero (región II) tiene lugar un fenómeno de difusión del soluto dentro de la masa del polímero, llegando a alcanzar a temperaturas próximas al punto de fusión una absorción en bloque, si bien restringida a las zonas amorfas del polímero. Durante la fusión (región III), la fracción de fase amorfa aumenta considerablemente, conduciendo a un nuevo aumento del valor del volumen de retención, hasta alcanzar nuevamente un tramo lineal, que se corresponde a la absorción del polímero totalmente amorfo, cuya pendiente se correspondería con

$(\Delta H_v - \Delta H_m) / 2,3R$ donde ΔH_m es la entalpía de mezcla.

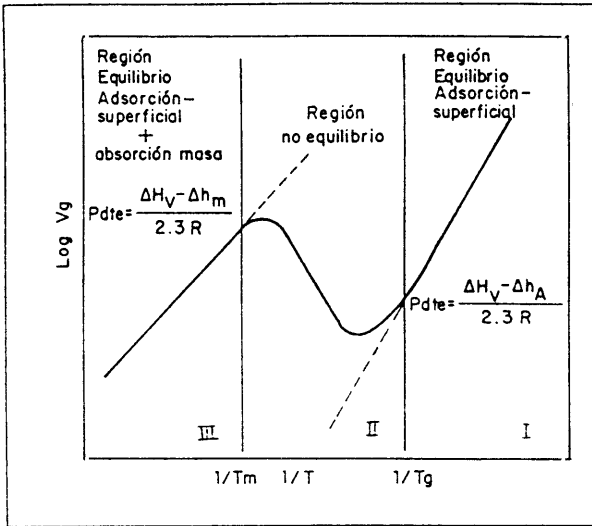


Figura 3.3.1.- Representación gráfica de un diagrama de retención en función de la temperatura

A partir de 1969 en que Smidsrod y Guillet publicaron sus resultados sobre la aplicación de la cromatografía de gases inversa en la determinación del parámetro de interacción para el sistema poly(n-isopropilacrilamida) - soluto (2), han aparecido en la bibliografía gran cantidad de trabajos empleando esta técnica. Así por ejemplo Over y Dincer (3), estudiaron el sistema poliisobutileno-soluto, Fernández-Berridi y col. (4) ampliaron el estudio al sistema poliacetato de vinilo-soluto, etc.

El método posteriormente se extendió al estudio de fases estacionarias compuestas por mezcla de dos polímeros (5) adquiriendo gran popularidad como técnica en el estudio y caracterización termodinámica de sistemas polímero-polímero (6-8).

La cromatografía de gases inversa difiere de la cromatografía de gases

convencional en que el objeto de estudio es la fase estacionaria, a partir de la inyección de solutos de características conocidas.

El esquema general del equipo se representa en la figura 3.3.2. En ella se pueden distinguir:

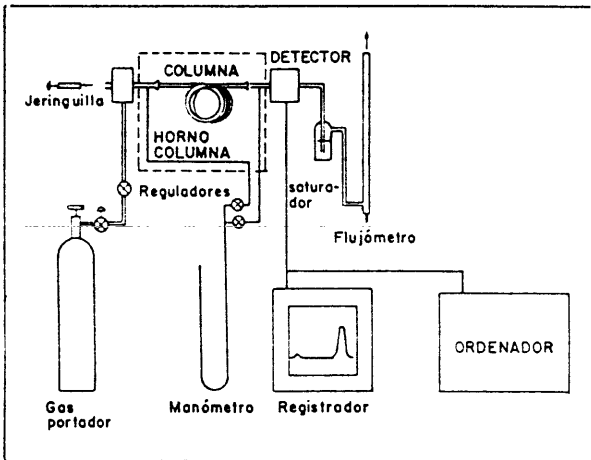


Figura 3.3.2.- Esquema de un cromatógrafo de gases

- Una fuente de gas comprimido que proporciona la fase móvil (gas portador); los gases más utilizados son hidrógeno, helio, nitrógeno y argón.
- Un regulador de presión o flujo de gas portador.
- Una cámara de inyección situada a la entrada de la columna, donde se produce la vaporización de la muestra; normalmente se encuentra a una

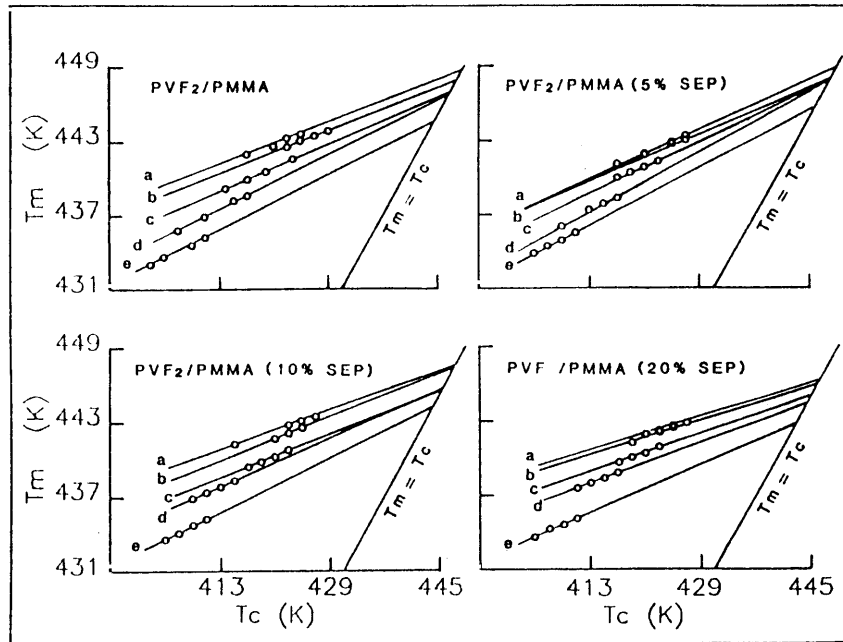


Figura 3.2.1.- Representación de Hoffman-Weeks para el sistema PVF₂/PMMA a diferentes porcentajes de sepiolita, a las proporciones de mezcla siguientes: a) 100 PVF₂, b) 90/10, c) 80/20, d) 70/30 y e) 60/40.

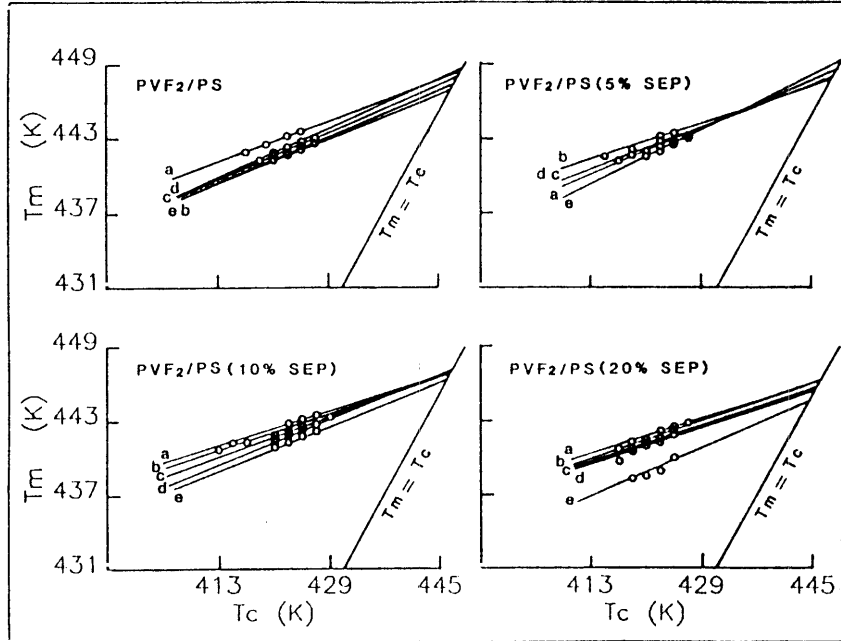


Figura 3.2.2.- Representación de Hoffman-Weeks para el sistema PVF₂/PS a diferentes porcentajes de sepiolita, a las proporciones de mezcla siguientes: a) 100 PVF₂, b) 90/10, c) 70/30, d) 50/50 y e) 30/70.

temperatura superior a la de la columna.

- Un horno de temperatura controlada dentro del cual se sitúa la columna.

- La columna cromatográfica; es un tubo de vidrio o metal (acero inoxidable, cobre, aluminio, etc.) de longitud comprendida entre 0.5 y 200 m, con diámetros interiores de 0.1 a 50 mm según el tipo de columna. En función de como se encuentre en ella distribuida la fase estacionaria y el valor que alcance la relación de fases (volumen de fase móvil/volumen de fase estacionaria) se seleccionan los distintos tipos de columnas. Así, en orden creciente de relación de fases se encontraran las columnas clásicas de relleno, las columnas capilares rellenas, las columnas capilares de capa porosa y las columnas capilares abiertas. Los soportes más comúnmente empleados son de tierra de diatomeas (Chromosorb), bolas de vidrio, teflón (Fluoropak), etc.

- Detector; permite medir de una manera continua una propiedad física del gas portador (conductividad, corriente de ionización, afinidad electrónica, etc.), capaz de modificarse ampliamente ante la presencia de pequeñas concentraciones de la sustancia a analizar.

- Un medidor de flujo de gas portador. Existen distintos tipos entre los que destaca el de pompa de jabón, siendo necesario saturar el gas de vapor de agua previamente a su paso por el flujómetro.

- Manómetros de precisión.
- Sistema electrónico de amplificación y medida de la señal eléctrica enviada por el detector y registrador de la misma.
- Ordenador para el almacenamiento y análisis de los cromatogramas.

La magnitud que relaciona los parámetro termodinámicos con aquellos obtenidos cromatográficamente es el volumen de retención específico V_g^0 , definido como el volumen de retención a 0 °C por unidad de masa de fase estacionaria, obtenido a partir de la expresión:

$$V_g^0 = \frac{F(t_R - t_M) J_2^3}{W_L} \quad /3.3.1/$$

donde t_R es el tiempo de retención, es decir el tiempo que tarda el soluto en recorrer la columna de un extremo a otro, t_M es el tiempo muerto o tiempo de retención de una sustancia no retenida insoluble en la fase estacionaria (figura 3); J_2^3 es el factor de James-Martín (9) que da cuenta de la compresibilidad del gas portador a lo largo de la columna (como resultado del gradiente de presión en la columna la presión y la velocidad del gas portador varía a lo largo de la misma), y viene dado por:

$$J_2^3 = \frac{3}{2} \frac{[(\frac{P_i}{P_o})^2 - 1]}{[(\frac{P_i}{P_c})^3 - 1]} \quad /3.3.2/$$

donde P_i es la presión de entrada en la columna y P_o la presión de salida que coincide con la presión atmosférica.

W_L es el peso en gramos del polímero y F es el flujo medido a 0°C y 760 mm de Hg, obtenido de la expresión:

$$F = F_o \frac{(P_o - P_w)}{760} \frac{273.16}{T_a} \quad /3.3.3/$$

siendo F_o la velocidad de flujo del gas portador (ml/min) a la salida de la columna, medida a la presión de salida y a la temperatura ambiente T , y P_w la presión de vapor del agua a temperatura ambiente T_a . El término $(P_o - P_w)/760$ corrige el efecto de la presión de vapor de agua del flujómetro.

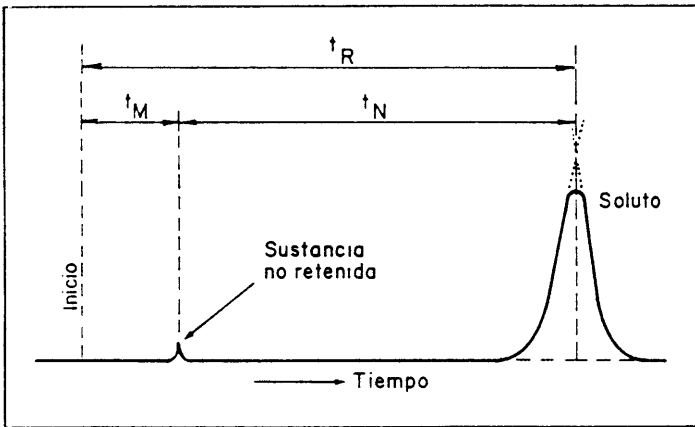


Figura 3.3.3.- Representación gráfica de un cromatograma.

Asimismo se ha detectado una dependencia del volumen de retención con otras magnitudes. Recientemente Munk y col. han analizado la dependencia del volumen de retención con la magnitud de muestra inyectada (10), estudiaron los efectos producidos por el soporte sobre el volumen de retención (11) así como profundizaron en el estudio de los fenómenos de difusión que tienen lugar en el interior de la columna (12) que conducen a ensanchamiento de los picos que aparecen en el cromatograma (figura 3.3.3).

Del mismo modo Cheng y Bonner (13,14) y posteriormente Desphande y col. (15) estudiaron la dependencia del volumen de retención con el flujo de gas portador para el polióxido de etileno, observando que mientras a temperaturas superiores al punto de fusión (T_m) el volumen de retención es independiente del flujo, a temperaturas inferiores si existe una fuerte dependencia. El comportamiento general del volumen de retención frente al flujo a la temperatura T se muestra en la figura 3.3.4.

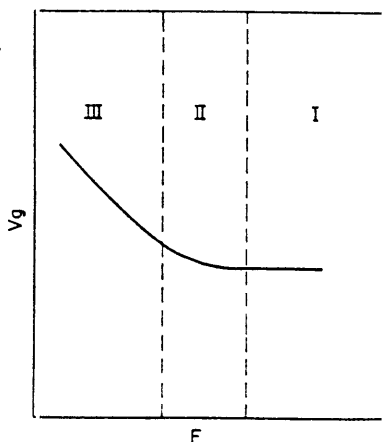


Figura 3.3.4.- Comportamiento del volumen de retención frente al flujo.

En ella se observan tres regiones de flujo. En la región I el volumen de retención es independiente del flujo (es detectable para $F > 70$ ml/min). La región III se caracteriza por una dependencia casi lineal de V_g con el flujo, mientras que en la región II V_g depende fuertemente de los factores cinéticos y su posición depende del soluto utilizado y de la temperatura de la columna.

Todo lo anterior indica la necesidad de trabajar en condiciones donde el volumen de retención, o bien sea independiente de magnitudes como el flujo o el volumen de muestra inyectada o bien exista una relación de tipo lineal que nos permita realizar extrapolaciones reales.

La ecuación fundamental que relaciona la cromatografía de gases con parámetros esencialmente termodinámicos es:

$$V_g^\circ = \frac{273.16 R}{\gamma_1^\infty P_1^\circ M_2} \quad /3.3.4/$$

donde P_1° es la presión de vapor del soluto puro a la temperatura de trabajo, M_2 es el peso molecular de la fase estacionaria y γ_1^∞ es el coeficiente de actividad a dilución infinita. Para que se verifique ésta ecuación ha de ser cumplirse que el soluto en la fase de vapor se comporte como un gas ideal; no obstante en las condiciones de trabajo ésta condición no se cumple haciéndose necesario introducir correcciones que tengan en cuenta la no idealidad del gas. Teniendo esto en cuenta el coeficiente de actividad a dilución infinita vendría definido por:

$$\ln \gamma_1^* = \ln \left(\frac{273 \cdot 16 R}{P_1^{\circ} V G^{\circ} M_2} \right) - \frac{P_1^{\circ} (B_{11} - V_1)}{RT} \quad /3.3.5/$$

donde B_{11} es el segundo coeficiente del virial del soluto y V_1 es el volumen molar del soluto en estado líquido. Ahora bien, la ecuación /3.3.5/ supone una dificultad clara pues requiere la necesidad de definir el peso molecular del polímero, cantidad que puede ser difícil de especificar sobre todo si se trabaja con polímeros polidispersos. Además es inaceptable que el logaritmo neperiano del coeficiente de actividad aumente con el peso molecular del polímero, pues cuando $M_2 \rightarrow \infty$, en el límite $\ln \gamma_1^{\infty} \rightarrow -\infty$. Una función de referencia más adecuada será la fracción en peso, transformándose la ecuación anterior en:

$$\ln \left(\frac{a_1}{w_1} \right)^* = \ln \left(\frac{273 \cdot 16 R}{P_1^{\circ} V G^{\circ} M_2} \right) - \frac{P_1^{\circ} (B_{11} - V_1)}{RT} \quad /3.3.6/$$

La expresión básica de la teoría de Flory-Huggins relaciona el potencial químico con la concentración según la ecuación (16):

$$\mu_1 - \mu_1^{\circ} = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2 + X_{12} \phi_2^2 \right] \quad /3.3.7/$$

siendo ϕ_1 y ϕ_2 las fracciones en volumen de soluto y polímero respectivamente, X_{12} el parámetro termodinámico de interacción polímero-soluto y x el número de segmentos

o porciones de cadena cada uno de ellos con el mismo volumen que la molécula de soluto, y dado que:

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT \ln a_1 \quad /3.3.8/$$

la expresión anterior quedaría de la forma:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{X}\right) \phi_2 + X_{12} \phi_2^2 \quad /3.3.9/$$

que utilizando nuevamente fracciones en peso como variable de concentración (17), y teniendo en cuenta además que:

$$\phi_1 = \frac{w_1 v_1}{(w_1 v_1 + w_2 v_2)} \quad /3.3.10/$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes específicos del soluto y de la fase polimérica respectivamente, y que:

$$x = \frac{V_2}{V_1} = \frac{M_2 v_2}{V_1} \quad /3.3.11/$$

donde M_2 es el peso molecular promedio del polímero y V_1 el volumen molar del

componente 1, haciendo que $\phi_2 \rightarrow 1$ (dilución infinita) se obtiene:

$$\ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - \left(1 - \frac{V_1}{M_2 V_2}\right) + X_{12} \quad /3.3.12/$$

expresión que relaciona el coeficiente de actividad a dilución infinita con el parámetro termodinámico de interacción X_{12} . Combinando ésta ecuación con la ecuación cromatográfica /3.3.6/ se obtiene:

$$X_{12} = \ln\left(\frac{273 \cdot 16 R V_2}{P_1^\circ V G^\circ V_1 M_2}\right) - \left(1 - \frac{V_1}{M_2 V_2}\right) - \frac{P_1^\circ (B_{11} - V_1)}{RT} \quad /3.3.13/$$

ahora bien el término del peso molecular de la fase polimérica es de poca importancia, $(V_1 / M_2 V_2) \rightarrow 0$ para polímeros de alto peso molecular, pudiendo generalizarse a la expresión:

$$X_{12} = \ln\left(\frac{273 \cdot 16 R V_2}{V G^\circ P_1^\circ V_1}\right) - 1 - \frac{P_1^\circ (B_{11} - V_1)}{RT} \quad /3.3.14/$$

Para el caso de fases estacionarias compuestas por mezclas de dos polímeros, la teoría de Flory-Huggins para un sistema compuesto de tres componentes vendrá dado para $\phi_1 \rightarrow 0$ (dilución infinita) por:

$$\ln\left(\frac{a_1}{\phi_1}\right)^m = \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\phi_2 + \left(1 - \frac{r_1}{r_3}\right)\phi_3 + \left[X_{12}\phi_2 + X_{13}\phi_3 + \frac{r_1}{r_2}X_{23}\phi_2\phi_3\right] \quad /3.3.15/$$

donde X_{ij} es el parámetro de interacción de Flory-Huggins y r_i el número de segmentos del componente i .

Cuando los componentes 2 y 3 son polímeros, X_{23} aumenta con el volumen molar V_2 , haciéndose conveniente la introducción del cociente:

$$\alpha_{ij} = \frac{X_{ij}}{V_1} \quad /3.3.16/$$

donde α_{ij} depende únicamente de la naturaleza de i y j , independientemente de la longitud de la cadena.

La expresión cromatográfica para un sistema compuesto por una fase estacionaria mezcla de dos polímeros fue desarrollada por Desphande y col. (5). Experimentalmente la retención de un soluto volátil (1) en una fase estacionaria conteniendo una mezcla de componentes (2 - 3), se comparó con la retención sobre los componentes puros 2 y 3, llegándose a proponer una ecuación del tipo:

$$\ln\left(\frac{a_1}{N_1}\right)^m = \ln\left(\frac{273-16R}{P_1^\circ V g^\circ w_2}\right) - \frac{P_1^\circ (B_{11} - V_1)}{RT} \quad /3.3.17/$$

donde N_1 es el número de moles del componente (1) disuelto en la fase estacionaria

compuesto por la mezcla de los dos polímeros y W_L es el peso de la fase estacionaria.

Combinando la ecuación /3.3.15/ con la /3.3.17/ expresada en términos de fracción en volumen se llega a la expresión:

$$X_{1(2,3)} = \ln \left(\frac{273.16R(w_2V_2 + w_3V_3)}{P_1^{\circ}Vg^{\circ}V_1} \right) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\phi_2 - \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right)\phi_3 - \frac{P_1^{\circ}(B_{11} - V_1)}{RT} = \left[\frac{X_{12}}{V_1}\phi_2 + \frac{X_{13}}{V_1}\phi_3 - \frac{X_{23}}{V_2}\phi_2\phi_3 \right] V_1 \quad /3.3.18/$$

donde X_{12} y X_{13} se determinaron a partir de las fases estacionarias puras.

En el presente apartado se aplica la cromatografía de gases inversa para la evaluación del parámetro de interacción polímero-polímero X_{23} para los sistemas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS a diferentes concentraciones. El estudio requiere en una etapa inicial el cálculo del parámetro de interacción termodinámico polímero-soluto X_{12} para cada uno de los polímeros por separado.

3.3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

3.3.2.1.- MATERIALES

La sepiolita utilizada en los capítulos anteriores, tipo Pansil, hubo de ser sustituida por otra ante la imposibilidad de obtener columnas de relleno con partículas de tamaño tan pequeño (3-5 μm de diámetro). Para ello se eligió la sepiolita SL60, con un tamaño de partícula comprendido entre 200 y 250 μm de diámetro. Esta sepiolita fue en primer lugar tratada con H_2O_2 para eliminar cualquier traza de materia orgánica, y a continuación se lavó con metanol, acetona y agua destilada; posteriormente se secó a vacío durante 12 horas a 80 $^\circ\text{C}$, tamizándose, a continuación, a fin de recoger la fracción de 200-250 μm de diámetro.

Los polímeros empleados (polifluoruro de vinilideno, polimetacrilato de metilo y poliestireno) fueron los mismos que los descritos en los capítulos anteriores.

Como solutos se emplearon sustancias tanto apolares (n-alcenos C_6 - C_8) como polares (diclorometano y furano), todos los disolventes fueron de calidad reactivo y fueron utilizados sin purificación previa.

3.3.2.2.- TECNICA ANALITICA

Se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer 3920B provisto de un detector de ionización de llama, en serie con un integrador Spectra Physics conectado a un ordenador para almacenamiento y tratamiento de los cromatogramas.

3.3.2.3.- COLUMNAS

Se emplearon columnas de acero inoxidable de 50 cm de longitud y 1/8" de diámetro externo.

La sepiolita se recubre a partir de disoluciones del polímero o de sus mezclas en N,N-dimetilformamida. La sepiolita se añadió sobre la disolución del polímero en un rotavapor, dejándolo estar a fin de alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente se eliminó el disolvente a vacío, secándose en un desecador a vacío a la temperatura de 80 °C.

Para el caso de las mezclas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS se estudiaron composiciones relativas del 70/30 y 30/70 en peso. El porcentaje de recubrimiento fue de aproximadamente un 10%, calculándose la cantidad real del polímero o mezclas adsorbidas mediante termogravimetría empleándose para ello una termobalanza Mettler TA3000.

3.3.2.4.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO

La temperatura de trabajo fue de 160 °C medida con un termopar con una precisión de ± 0.1 °C. Como gas portador se utilizó nitrógeno. Los flujos (15-30 ml/min) se midieron a la salida de la columna por medio de un flujómetro de pompa de jabón, saturándose el gas portador de humedad antes de pasar por el flujómetro de pompa de jabón, saturándose el gas portador de humedad antes de pasar por el flujómetro. Para la inyección se utilizó una jeringa Hamilton de 10 μ l empleando la técnica de inyección en vacío siendo la cantidad inyectada inferior a 0.1 μ l.

Los tiempos de retención se midieron sobre el máximo del pico con una precisión de ± 0.01 min. Como sustancia no retenida para el cálculo del tiempo muerto se empleó aire.

Las presiones de entrada y salida de la columna se midieron con un manómetro digital con una precisión de ± 0.01 bar.

3.3.3.- RESULTADOS Y DISCUSION

Como se ha comentado anteriormente en las consideraciones teóricas, una de las características que han de cumplir los soportes cromatográficos es de ser homogéneos e inertes, si bien ésta condición no se cumple estrictamente en la realidad con los soportes comúnmente empleados.

En nuestro trabajo disponemos de sepiolita como soporte, que como se sabe posee hidroxilos superficiales y otros elementos capaces de interaccionar específicamente con el polímero o mezcla de ellos que la recubre. Esta fue la razón de que paralelamente a la realización de este trabajo se llevase cabo un estudio en orden a caracterizar superficialmente la sepiolita (18).

En la tabla 3.3.I se muestran a modo de ejemplo los valores del volumen de retención específico obtenidos a 160 °C con los diferentes solutos polares y apolares empleado, a fin de compararlos posteriormente con los de las sepiolitas recubiertas. Del análisis de los resultados se observa que la sepiolita posee un carácter ácido ($K_A/K_D = 2.8$) como era de esperar por la presencia de los grupos silanoles superficiales.

Sistema polímero-soluto

Los volúmenes de retención específico V_g^0 se calcularon a 160 °C a diferentes valores del flujo, comprendidos en el intervalo de 15-30 ml/min, realizándose varias inyecciones en cada caso a fin de tomar valores medios representativos.

En las condiciones de inyección en vacío empleadas, se observó que el volumen de retención era función de la cantidad de muestra inyectada. A fin de eliminar esta

variable se representó gráficamente el valor del volumen de retención específico frente al área del pico, como magnitud directamente relacionada con la cantidad de muestra inyectada (figura 3.3.5). Se observó en todos los casos una relación lineal, tomándose como valor del volumen de retención específico el de la ordenada en el origen (cantidad de muestra inyectada cero).

Asimismo se observó una dependencia lineal entre el volumen de retención específico y el flujo del gas portador en el intervalo de flujo estudiado (figura 3.3.6). Igualmente que en el caso anterior se tomó el valor del volumen de retención específico extrapolado a flujo cero para su utilización en el cálculo posterior de los parámetros termodinámicos de interacción.

En la tabla 3.3.II se muestran los valores obtenidos para el volumen de retención específico de los diferentes solutos empleados para los tres polímeros puros, PVF₂, PMMA y PS soportados sobre sepiolita. Se observa que para el caso del PVF₂ el volumen de retención específico aumenta al aumentar el número de carbonos del n-alcano, para el caso de los solutos polares empleados se obtienen valores semejantes.

Para el caso del PMMA los volúmenes de retención específico aumentan considerablemente de valor, alcanzando valores superiores incluso a los obtenidos para la sepiolita no recubierta.

El PS presenta valores ligeramente superiores a los obtenidos para el PVF₂, excepto para el caso del furano ($V_g^0 = 1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tabla 3.3.I.- Valores de V_g^0 de la sepiolita para cada soluto.

SOLUTO	V_g^0 (cm^3/g)
HEXANO	161.45
HEPTANO	464.50
OCTANO	1627.60
DICLOROMETANO	58.00
FURANO	46.10

Tabla 3.3.II.- Valores del V_g^0 de los homopolímeros para cada soluto reseñado.

SOLUTOS	V_g^0 (cm^3/g)		
	PVF ₂	PMMA	PS
HEXANO	13.22	439.21	29.93
HEPTANO	25.29	4354.34	101.60
OCTANO	26.00	---	248.66
DICLOROMETANO	19.84	413.38	37.21
FURANO	19.18	153.83	1.09

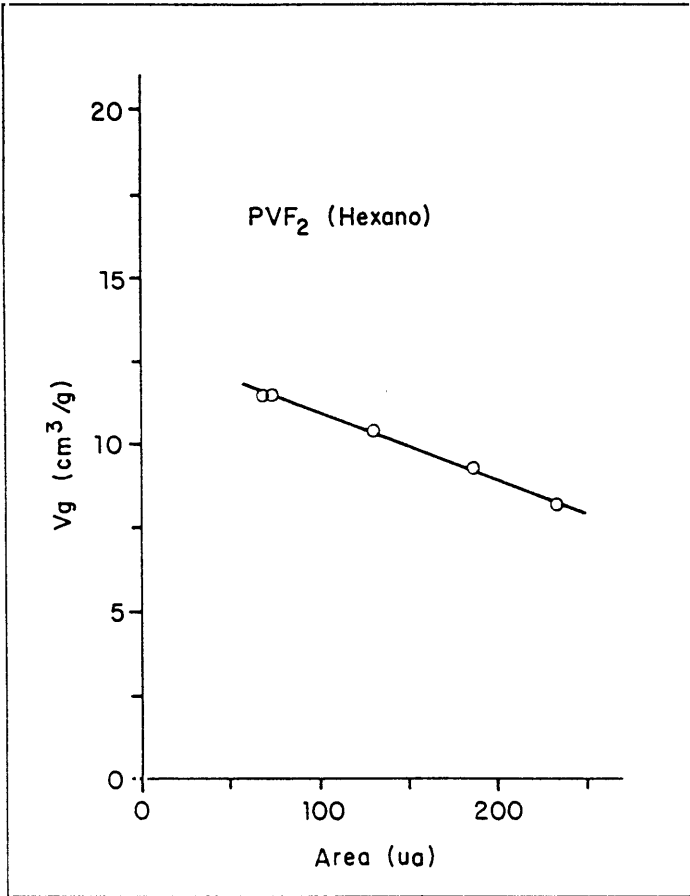


Figura 3.3.5.- Representación gráfica del V_g^0 frente al área del PVF_2 para el soluto reseñado.

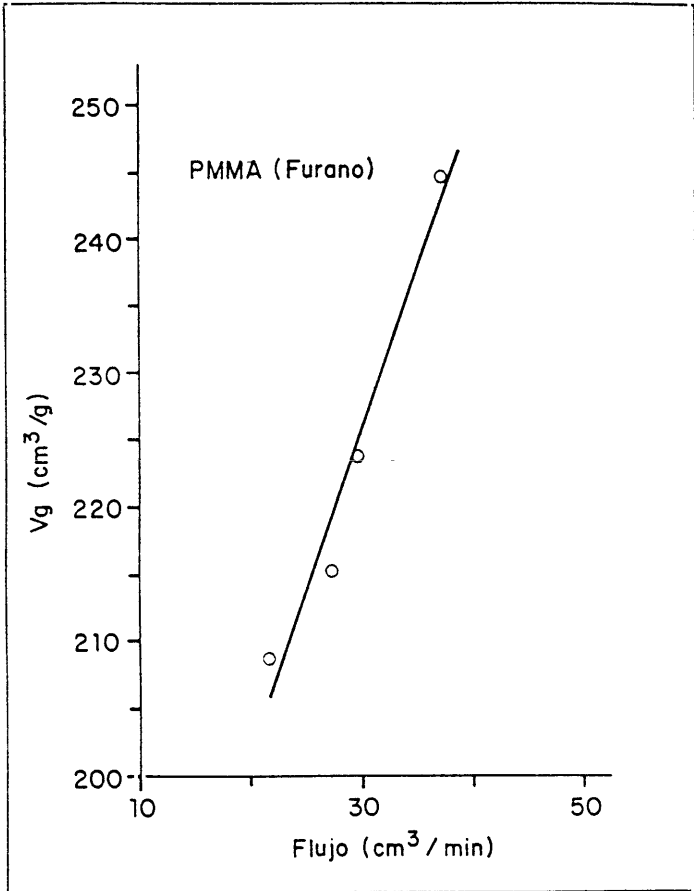


Figura 3.3.6.- Representación gráfica del V_g^0 frente al flujo de gas portador del PMMA para el soluto reseñado.

La gran disminución que presenta el valor del volumen de retención para el caso de las sepiolitas recubiertas con PVF₂ o PS respecto a la sepiolita sin cubrir puede ser explicada como resultado de la disminución en el valor de la superficie específica capaz de interaccionar con el soluto. Los altos valores obtenidos para el caso de las sepiolita recubierta con PMMA pueden deberse a un aumento en la superficie específica por tratarse de un polímero poroso, o bien como resultado de la distribución irregular del polímero en la superficie del soporte.

A partir de estos valores de V_g^0 se calcularon los parámetros de interacción termodinámico polímero-soluto X_{12} a partir de la ecuación /3.3.14/; para polímeros de alto peso molecular y a dilución infinita el segundo término de dicha ecuación $(1 - (V_1/V_2))$ se aproxima a uno. La presión de vapor de soluto puro a la temperatura de trabajo, P_1^0 , se calculó según la ecuación de Antoine:

$$\log P_1^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad /3.3.19/$$

donde t es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y A, B y C son constantes tomadas de fuentes standard (19). V_1 es el volumen molar del soluto y fue obtenido a partir de los valores de la densidad a distintas temperaturas (20), incluyendo compilaciones de Orwoll y Flory (21) y tablas críticas internacionales (22), B_{11} es el segundo coeficiente del virial (23,24).

En la tabla 3.3.III se muestran los valores calculados de los parámetros de interacción polímero-soluto X_{12} . Se observa que para el caso del PVF₂ el parámetro de interacción es siempre negativo, alcanzando los mayores valores en valor absoluto

para el caso de los solutos polares. El valor del parámetro para los n-alcanos presenta un máximo de solubilidad para el octano, disminuyendo éste al disminuir la cadena carbonada.

Los valores del parámetro X_{12} para el caso del PS son ligeramente superiores (en valor absoluto) a los calculados para el PVF₂, salvo para el caso del furano, si bien para los n-alcanos la solubilidad en este caso aumenta linealmente con la longitud de la cadena carbonada.

Para el caso del PMMA se observan valores superiores a los obtenidos para los otros dos polímeros objeto de estudio, la explicación de los resultados sería análoga a la realizada para los volúmenes de retención.

Sistema polímero-polímero-soluto

En la tabla 3.3.IV se muestran los valores de los volúmenes de retención para el caso de las fases estacionarias mixtas, constituidas por la mezcla de dos polímeros PVF₂/PMMA y PVF₂/PS respectivamente a las composiciones analizadas (70/30 y 30/70 en peso).

Se observa para el caso del sistema PVF₂/PMMA que los volúmenes de retención aumentan en cada caso al aumentar la concentración de PMMA indicativo de una mayor solubilidad. Para el caso del sistema PVF₂/PS el comportamiento es el opuesto, disminuyendo la solubilidad a medida que aumenta la concentración de PS. Se observa unos valores superiores para la mezcla PVF₂/PS (70/30) que los encontrados para el caso de la sepiolita recubierta de PVF₂.

Tabla 3.3.III.- Valores del parámetro de interacción polímero-soluto X_{12} para los polímeros y solutos reseñados.

SOLUTO	X_{12}		
	PVF ₂	PMMA	PS
HEXANO	-1.396	-4.485	-1.709
HEPTANO	-1.463	-6.197	-2.349
OCTANO	-0.932	---	-2.686
DICLOROMETILENO	-1.822	-4.451	-1.947
FURANO	-2.702	-4.370	0.671

Tabla 3.3.IV.- Valores de V_g^0 para las mezclas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS a los solutos reseñados.

SOLUTO	V_g (cm ³ /g)			
	PVF ₂ /PMMA (%wt)		PVF ₂ /PS (%wt)	
	70/30	30/70	70/30	30/70
HEXANO	19.77	21.15	26.843	14.490
HEPTANO	22.20	24.44	50.590	11.153
OCTANO	70.30	72.27	80.531	24.033
DICLOROMETILENO	21.49	24.61	11.308	4.082
FURANO	16.15	22.00	28.689	32.051

En la tabla 3.3.V se muestran los valores calculados del parámetro termodinámico de interacción $X_{1(23)}$ calculados a partir de la ecuación /3.3.18/.

Se observa que en el caso del sistema PVF₂/PMMA el parámetro de interacción se aproxima a cero (mayor solubilidad) a medida que aumenta la concentración de PMMA en la mezcla; en el caso de los solutos polares se obtienen valores del parámetro de interacción mayores que cero. Para el sistema PVF₂/PS el parámetro de interacción $X_{1(23)}$ es negativo para el caso de los n-alcenos, presentando el mayor valor absoluto en el caso de la mezcla con menor porcentaje de PS.

A partir de los valores del parámetro de interacción $X_{1(23)}$ de la tabla 3.3.V se calculó el parámetro de interacción polímero-polímero X_{23}' para cada composición de la mezcla, de acuerdo con la expresión:

$$X_{1(23)} = X_{12}\phi_2 + X_{13}\phi_3 - X'_{23}\phi_2\phi_3 \quad /3.3.20/$$

En la tabla 3.3.VI se precendian los valores obtenidos de X_{23}' a la temperatura de trabajo. Tanto el parámetro de interacción soluto-mezcla $X_{1(23)}$ como el parámetro de interacción polímero-polímero X_{23}' dependen de la naturaleza del disolvente.

Con vistas a eliminar ésta dependencia se calculó la media aritmética de los cinco disolventes para cada mezcla, representándose dicho valor en las figuras 3.3.7 y 3.3.8; observándose que para el sistema PVF₂/PMMA el valor del parámetro de interacción X_{23} es siempre negativo, presentando compatibilidad en el rango de concentraciones estudiado, aumentando el valor absoluto al aumentar el contenido de PMMA en la mezcla como resultado de la disminución en la cristalinidad del PVF₂ como

consecuencia del efecto diluyente del PMMA.

El caso contrario se observa en el sistema PVF₂/PS, donde los valores de X_{23}' son positivos, indicativos de la escasa compatibilidad del sistema. Según los resultados obtenidos el sistema tenderá a alcanzar ciertos niveles de compatibilidad ($X_{23}' < 0$) cuando la mezcla posee una concentración relativa de PS mayor del 85%.

Como resumen general de este apartado se puede afirmar que el sistema PVF₂/PMMA es compatible en todo el rango de concentraciones, mientras que en el caso del sistema PVF₂/PS la compatibilidad puede alcanzarse en determinadas condiciones. La gran dispersión de valores de X_{23}' obtenidos para el sistema PVF₂/PMMA puede atribuirse a las interacciones polímero-sepiolita y mezcla-sepiolita y en el caso del valor del parámetro de interacción polímero-soluto para el sistema polimetacrilato de metilo/sepiolita por un irregular recubrimiento del soporte.

Tabla 3.3.V.- Valores del parámetro termodinámico de interacción $X_{1(23)}$ para las mezcla PVF₂/PMMA y PVF₂/PS a los solutos reseñados.

SOLUTO	$X_{1(23)}$			
	PVF ₂ /PMMA (%wt)		PVF ₂ /PS (%wt)	
	70/30	30/70	70/30	30/70
HEXANO	-2.924	-2.110	-2.655	-2.559
HEPTANO	-2.977	-1.871	-2.189	-2.122
OCTANO	-2.920	-1.476	-2.784	-2.648
DICLOROMETILENO	-2.080	0.850	-2.759	-2.731
FURANO	-3.925	10.797	-3.387	-3.532

Tabla 3.3.VI.- Valores del parámetro termodinámico de interacción X_{23}' para las mezcla PVF₂/PMMA y PVF₂/PS a los solutos reseñados.

SOLUTO	X_{23}'			
	PVF ₂ /PMMA (%wt)		PVF ₂ /PS (%wt)	
	70/30	30/70	70/30	30/70
HEXANO	0.189	-2.985	5.764	2.187
HEPTANO	-4.756	-9.283	4.729	-0.458
OCTANO	---	---	5.201	-1.994
DICLOROMETILENO	-0.403	-2.765	0.850	-4.255
FURANO	0.124	0.879	10.797	12.830

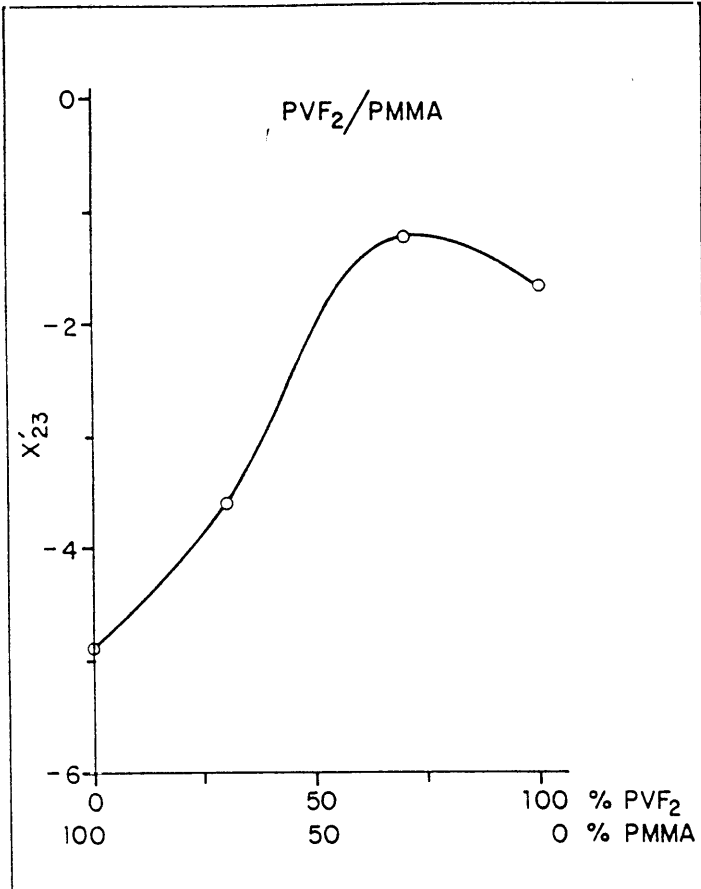


Figura 3.3.7.- Representación gráfica del parámetro de interacción polímero-polímero X'_{23} respecto a la composición de la mezcla según la media de los solutos.

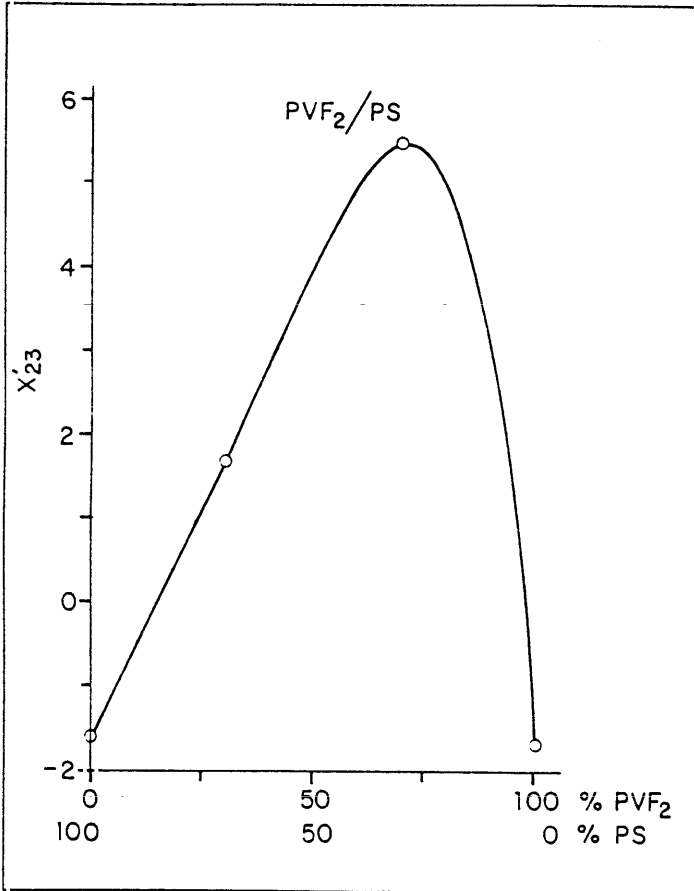


Figura 3.3.8.- Representación gráfica del parámetro de interacción polímero-polímero X'_{23} respecto a la composición de la mezcla según la media de los solutos.

3.3.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.M. Braun y J.E. Guillet, *Polym. Eng. Sci.*, 17 (1977) 434.
- 2.- O. Smidsrod y J.E. Guillet, *Macromolecules*, 2 (1969) 272.
- 3.- M. Oner y S. Dincer, *Polymer*, 28 (1987) 279.
- 4.- M.J. Fernández-Berridi, G.M. Guzman, J.M. Elorza y L. Garijo, *Eur. Polym. J.*, 19 (1983) 445.
- 5.- D.D. Desphande, D. Patterson, H.P. Schreiber y C.S. Su, *Macromolecules*, 7 (1974) 530.
- 6.- J.S. Chiou y D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32 (1986) 4793.
- 7.- K.K. Chee, *Polymer*, 31 (1990) 1711.
- 8.- Z.Y. Al-Saigh y P. Chen, *Macromolecules*, 24 (1991) 3788.
- 9.- A.T. James y A.J.P. Martín, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- 10.- P. Munk, Z.Y. Al-Saigh y T.W. Card, *Macromolecules*, 18 (1985) 2196.
- 11.- T.W. Card, Z.Y. Al-Saigh y P. Munk, *Macromolecules*, 18 (1985) 1030.
- 12.- P. Munk, P. Hattam, Q. Du y A.A. Abdel-Azim, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 45 (1990) 289.
- 13.- Y.L. Cheng y D.C. Bonner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1 (1975) 2439.
- 14.- Y.L. Cheng y D.C. Bonner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 (1975) 2457.
- 15.- D.D. Desphande y O.S. Tyagi, *Macromolecules*, 11 (1978) 746.
- 16.- P.J. Flory, "Principles of Polymer-Chemistry", Cornell University Press, N.Y. 1953.
- 17.- D. Patterson, Y.B. Tewari, H.P. Schreiber y J.E. Guillet, *Macromolecules*, 4 (1971) 356.

-
- 18.- E. Morales, M.V. Dabrio, C.R. Herrero y J.L. Acosta, *Chromatographia*, 31 (1991) 357.
 - 19.- D.R. Dreisbach, *Adv. Chem. Ser.*, 15 (1955), 22 (1959), 29 (1961).
 - 20.- J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, N.Y., Vol. 1 (1950), Vol.2 (1965)
 - 21.- R.A. Orwoll y P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6814.
 - 22.- "Internacional Critical Tables", Vol. 3, Mc Graw-Hill, N.Y. (1928).
 - 23.- J.H. Dymond t E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A Critical Compilation", Clarendon Press., Oxford, (1980).
 - 24.- M.L. McGlashan y D.J.B. Potter, *Proc. R. Soc. Ser. A*, 267 (1962) 478.

CAPITULO 4
CONCLUSIONES

En base al proyecto "OBTENCION Y CARACTERIZACION DE MEZCLAS POLIMERICAS PIRO-PIEZOELECTRICAS" subvencionado por el Plan Nacional de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico (número de referencia MAT88-0192) se ha llevado a cabo el presente trabajo de Tesis titulada "ALEACIONES POLIMERICAS SEMICRISTALINAS INMISCIBLES. COMPATIBILIZACION A TRAVES DE SEPIOLITA", del cual se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- 1.- Se han obtenido mezclas y/o composites de los sistemas: polifluoruro de vinilideno/polimetacrilato de metilo/sepiolita y de polifluoruro de vinilideno/poliestireno/sepiolita con diferentes proporciones de los componentes a través del mezclado físico en un reómetro de par de torsión tipo Brabender.

- 2.- Se estudió la microestructura de todas las muestras obtenidas a través de la espectroscopía mecanodinámica. A partir de dicho estudio se deduce que la sepiolita y el poliestireno ejercen un efecto poco pronunciado sobre las transiciones térmicas, sin embargo el polimetacrilato de metilo afecta apreciablemente tanto la transición α como la β del PVF₂. La transición asociada con la fase cristalina del PVF₂ (α) disminuye a medida que aumenta el contenido de PMMA, fruto de la desaparición o destrucción de la cristalinidad, mientras que la transición asociada con la temperatura de transición vítrea (β) aumenta cuando aumenta el PMMA en la mezcla, siendo esto una consecuencia del carácter compatible del sistema.

La sepiolita afecta a las transiciones térmicas del PVF₂, PMMA o PS contenidos en los sistemas compatibles PVF₂/PMMA o incompatibles PVF₂/PS de una forma similar a como lo hace sobre los homopolímeros correspondientes.

- 3.- Se estudió el efecto que ejercen los diferentes componentes de las muestras en la fusión y en la cristalización no isoterma del PVF₂ contenido en las diferentes muestras. A través de dicho estudio se deduce que la sepiolita no afecta la compatibilidad del sistema PVF₂/PMMA (sigue siendo compatible) ni la incompatibilidad del sistema PVF₂/PS al menos a bajos contenidos de carga. A elevados contenidos se aprecia una ligera disminución del punto de fusión que se interpreta como una compatibilización incipiente.

El poliestireno no afecta el punto de fusión del PVF₂, la sepiolita ligeramente y el PMMA fuertemente; lo mismo ocurre con la temperatura de cristalización dinámico.

4.- El estudio cinético de cristalización isoterma bien de PVF₂ puro o bien contenidos en los diferentes sistemas homogéneos o heterogéneos nos permite evaluar el efecto de los componentes que lo acompañaron en sus mezclas o composites en la geometría de crecimiento del cristal o en su velocidad de crecimiento. Del estudio realizado se puede deducir que:

- La cinética de cristalización isoterma del PVF₂, de sus mezclas (con PMMA y PS) y composites (con sepiolita) obedecen la ley de Avrami, habida cuenta que la cinética de todas las familias representadas en las coordenadas correspondientes dan lugar a rectas, independientemente de la temperatura de cristalización a que se reduce.
- La sepiolita incrementa la velocidad de cristalización del PVF₂ puro a medida que aumenta su concentración, aumento que está relacionado con el efecto nucleante que ejerce la sepiolita en la cristalización del PVF₂. Cuando el PVF₂ está mezclado con PMMA o PS los fenómenos son contrarios, así mientras el PMMA disminuye la velocidad de cristalización

de PVF_2 debido al carácter diluyente de PMMA, el PS lo aumenta.

- La geometría de crecimiento del PVF_2 en su cristalización isoterma a cualquier temperatura es prácticamente independiente del contenido de PMMA, PS o sepiolita de sus mezclas.

5.- El carácter nucleante o inhibidor de la sepiolita en la cristalización isoterma del PVF_2 puro o de sus mezclas compatibles con PMMA se pone de manifiesto en el estudio de densidad de nucleación llevado a cabo a partir de la velocidad de crecimiento esferulítico de los diferentes sistemas en ausencia y en presencia de sepiolita. De este estudio se desprende que la sepiolita actúa como agente nucleante en la cristalización isoterma del PVF_2 puro o de sus mezclas incompatibles con PS y como agente inhibidor de la cristalización del PVF_2 cuando se encuentra presente en el sistema compatible $PVF_2/PMMA$ con contenidos inferiores al 50% del PMMA.

6.- El efecto compatibilizante de la sepiolita frente al sistema compatible $PVF_2/PMMA$ o incompatible PVF_2/PS lo hemos analizado en base al criterio general de temperatura de transición vítrea. Según las transiciones vítreas determinadas a través de espectroscopía mecanodinámica el sistema $PVF_2/PMMA$ es un sistema parcialmente

miscible la sepiolita y el sistema PVF₂/PS es un sistema totalmente incompatible y la sepiolita no modifica dichas situaciones independientemente del contenido de sepiolita. Sin embargo, las mismas muestras analizadas por calorimetría diferencial de barrido cambian totalmente el panorama; según estos análisis térmicos el sistema PVF₂/PMMA es totalmente miscible en todo el rango de composiciones y la sepiolita no modifica dicha compatibilidad; sin embargo, el sistema PVF₂/PS es inmisible en todo el rango de composiciones excepto cuando contiene elevados porcentajes de sepiolita; en esta situación parece existir una ligera compatibilización.

- 7.- El parámetro de interacción de Flory-Huggins, determinado a partir de la depresión que sufre el punto de fusión del PVF₂ contenido en los sistemas con PMMA o PS, nos permite deducir que:
- El sistema PVF₂/PMMA es un sistema totalmente compatible en todo el rango de composiciones de mezcla y la sepiolita no modifica su compatibilidad.
 - El sistema PVF₂/PS es incompatible en todo el rango de composiciones de mezcla cuando la sepiolita no se encuentra presente; cuando la sepiolita sí se encuentra presente, el sistema se hace compatible si el contenido de sepiolita es superior a un 10% en peso.

Estos hechos han sido confirmados mediante el análisis por microscopía electrónica de barrido realizado con todas las muestras.

- 8.- El parámetro de interacción de Flory-Huggins determinado a partir de la cromatografía de gases inversa para los sistemas PVF₂/PMMA y PVF₂/PS soportados en sepiolita, confirma las mismas suposiciones extraídas de la interpretación del parámetro de interacción de Flory-Huggins deducido de la depresión del punto de fusión, esto es, el sistema PVF₂/PMMA es compatible y el sistema PVF₂/ lo es cuando contiene sepiolita.