

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**AUTOAFINIDAD DE SUPERFICIES EN TERMOPLASTICOS
CRISTALIZADOS ISOTERMICAMENTE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

PRESENTA

LAURA ORTIZ RIVERA

CIUDAD UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE 2007

Índice

Página

Resumen.....	1
1. Introducción.....	3
Hipótesis y Objetivo.....	6
2. Antecedentes y Fundamentos	7
2.1 Cristalización de polímeros.....	7
2.1.1 Generalidades	7
2.1.2 Estructura esferulítica.....	9
2.1.3 Modelos de cristalización.....	11
2.1.3.1 Modelos de cristalización molecular	11
2.1.3.1.1 Teoría de Superficie Rugosa.....	11
2.1.3.1.2 Teoría de Nucleación Secundaria.....	12
2.1.3.2 Modelos de cristalización de la masa	14
2.1.3.2.1 Cristalización Isotérmica.....	14
2.1.3.2.2 Cristalización Dinámica.....	15
2.1.4 Los termoplásticos estudiados.....	18
2.1.4.1 Polipropileno Isotáctico.....	18
2.1.4.1.1 Generalidades	18
2.1.4.1.2 Cinética de cristalización de la masa	20
2.1.4.2 Poliamida 6	21
2.1.4.2.1 Generalidades	21
2.1.4.2.2 Cinética de cristalización de la masa	23
2.1.4.3 Politereftalato de etilenglicol.....	24
2.1.4.3.1 Generalidades	24
2.1.4.3.2 Cinética de cristalización de la masa	26
2.1.4.4 Poli naftalenato de etilenglicol	27
2.1.4.4.1 Generalidades	27
2.1.4.4.2 Cinética de cristalización de la masa	28
2.1.4.5 Poli (éter éter cetona).....	29
2.1.4.5.1 Generalidades	29
2.1.4.5.2 Cinética de cristalización de la masa	30

2.2 Geometría de Fractales.....	32
2.2.1 Generalidades.....	32
2.2.2 Método de Covarianza.	36
2.3 Técnicas.	37
2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	37
2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	38
2.4 Estado del Arte.....	41
3. Parte Experimental.	44
3.1 Materiales.....	44
3.2 Instrumentación.....	44
3.3 Metodología.	46
3.3.1 Preparación de muestras.....	46
3.3.2 Cinética de cristalización isotérmica.....	47
3.3.3 Topografía y análisis de autoafinidad.	50
4. Resultados y Discusión.	51
4.1 Caracterización de los materiales plásticos.....	51
4.2 Cinética de Cristalización.	53
4.2.1 Cinética de Cristalización del i-PP.....	53
4.2.2 Cinética de Cristalización de la poliamida 6.....	57
4.2.3 Cinética de Cristalización del PET.....	60
4.2.4 Cinética de Cristalización del PEN.	63
4.2.5 Cinética de Cristalización del PEEK.....	66
4.3 Análisis de superficies y autoafinidad.....	69
4.3.1 Superficies y autoafinidad del i-PP.....	69
4.3.2 Superficies y autoafinidad de la poliamida 6.	80
4.3.3 Superficies y autoafinidad del PET.....	87
4.3.4 Superficies y autoafinidad del PEN.	95
4.3.5 Superficies y autoafinidad del PEEK.....	103
5. Conclusiones.	113
Referencias Bibliográficas.	116
Índice de Tablas.	125
Índice de Figuras.	126

Resumen

Considerando la importancia que guardan las superficies en las propiedades, en general de los materiales y en particular de los termoplásticos y por lo tanto en sus posibles aplicaciones, conociendo también la complejidad morfológica de los polímeros cristalizables, su control posible mediante las condiciones de cristalización y el efecto de las morfologías en la topografía de superficie, se estableció como hipótesis que las condiciones de cristalización isotérmica representan un control de la morfología cristalina y su efecto sobre la topografía de superficie de los termoplásticos, que permite evaluar mediante geometría de fractales la relación entre morfología, topografía de superficie y la característica autoafín o de rugosidad de las superficies generadas, planteándose como objetivo su demostración en cinco termoplásticos de importancia comercial. Para lograr lo anterior, después de justificar el proyecto, se seleccionaron cinco polímeros: polipropileno isotáctico (*i*-PP), poliamida 6 (PA6), poli (tereftalato de etilenglicol) (PET), poli (naftalenato de etilen glicol) (PEN), y poli (éter éter cetona) (PEEK), se establecieron los antecedentes y fundamentación relativos a la cristalización de polímeros, en particular las características de cristalización de cada polímero utilizado, de las técnicas de análisis, el método de geometría de fractales utilizado para evaluar la rugosidad de la superficie libre y el comportamiento autoafín de polímeros cristalizados isotérmicamente.

La metodología consiste en el control estricto de las condiciones de cristalización isotérmica de cada polímero mediante calorimetría diferencial de barrido y asegurándose que se trabajó en el intervalo de temperaturas de cristalización controlada por la termodinámica de la nucleación. De las superficies formadas se determinaron las

topografías mediante microscopía de fuerza atómica en modo intermitente y se procesaron para el estudio de autoafinidad o rugosidad mediante el método de ancho de banda variable en su modalidad de co-varianza.

Los resultados del análisis de la cinética de cristalización guardaron relación con lo reportado en la literatura, asegurándose así el buen control de la cristalización, y el análisis estadístico de los exponentes de rugosidad demostró que si bien el *i*-PP, la PA6 y el PET forman superficies autoafines en todos los intervalos de temperatura a que fueron sometidos, el PEN y el PEEK forman superficies que presentan una clara desviación del comportamiento autoafin, dicho fenómeno se presentó en el PEN a altas temperaturas mientras que en el PEEK en todo el intervalo de temperaturas analizadas.

Se encontró una tendencia que apunta a la desviación del comportamiento autoafin y que el exponente de rugosidad tiende a disminuir entre menor efecto tengan las morfología cristalina generada sobre la superficie y que estas características son independientes del mecanismo de nucleación y crecimiento (estimado mediante el exponente de Avrami).

El orden en que los cristales poliméricos afectan a la topografía superficial fue el siguiente: *i*-PP ≈ PA6 > PET > PEN > PEEK, que es la misma tendencia en la disminución del exponente de rugosidad, además el rompimiento con el comportamiento autoafin tiene este mismo orden, lo que significa que es de esperarse que a mayor escala la superficie se aprecie como lisa. Esta última observación tendrá que corroborarse con instrumentos que analicen la topografía de superficie a mayores escalas.

1.-Introducción

En cualquier artículo, las características de la superficie determinan el éxito de esta, ya sea en el cumplimiento de las funciones para las que fue fabricado, como para su éxito comercial; así entre otros ejemplos, para el caso de los polímeros, podemos decir que; la resistencia a fluidos corporales y la baja fricción en sondas de aplicación médica son propiedades a evaluar en las superficies de estos artículos, generalmente construidos con termoplásticos. Por otra parte la posibilidad de imprimir publicidad y la permeabilidad a gases y vapores en la superficie de bolsas de super-mercado y otros contenedores son también indispensables.

Podemos establecer que las características de la topografía de superficie de los materiales plásticos obedecen a dos conjuntos de factores: los relacionados a la naturaleza y propiedades del material, y los relativos al proceso de transformación. Entre los primeros se puede destacar la existencia de dos o más fases con propiedades mecánicas diferentes como: cargas y refuerzos inorgánicos, dos o más polímeros (mezclas) y fases cristalinas embebidas en el polímero amorfico. En cuanto a la influencia del proceso de transformación, en particular de los termoplásticos, se puede establecer que algunos factores se relacionan a la calidad de las superficies de moldes y dados, pero también hay imperfecciones superficiales debido a la relación que existe entre las propiedades reológicas y las condiciones de esfuerzos y velocidades de corte, pudiendo presentarse fenómenos elásticos como fractura de fundido (“melt fracture”) y piel de tiburón (“shark skin”) que producen deformaciones periódicas de la superficie y, en el caso de los polímeros semicristalinos la

morfología adoptada por el polímero, esta estrechamente vinculada a las condiciones de su paso del estado fundido al estado amorfo.

Evaluar, entender y controlar la topografía de las superficies de los termoplásticos es por lo tanto una actividad científica y tecnológica importante. Para lograrlo, como en toda actividad científica, es necesario separar los factores que influyen en el resultado, conocer los antecedentes científicos, establecer una hipótesis, seleccionar las metodología de medición y realizar un diseño de experimentos que permitan probar la hipótesis y nos auxilie a entender la fenomenología involucrada entre las variables analizadas y los resultados observados.

En este trabajo se estudia en particular el efecto de las condiciones de cristalización isotérmica sobre la topografía de la superficie en termoplásticos, si bien estas condiciones extrañamente se darán en un proceso de transformación industrial, considerando los resultados de investigaciones anteriores^a sobre el efecto de las condiciones de temperatura dinámica, que han demostrado un efecto significativo de las condiciones de enfriamiento sobre la topografía de superficies y la utilidad de los métodos de geometría de fractales para la evaluación de rugosidad de dichas superficies, se propone el análisis de la cristalización isotérmica en la topografía de superficies, eliminando así la complejidad que representan los cambios de temperatura durante la formación y crecimiento de los cristales.

^aTres tesis de maestría sobre topografía de superficies y cristalización dinámica de termoplásticos, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL

- 1- Mayra Alanís Alanís, *i*-PP, 2002
- 2- Laura Ortiz Rivera, PET, 2002
- 3- Marcella Ivonne Olmos Alejo, PA6, 2006

Es importante destacar que los termoplásticos cristalizables tienen comportamientos de formación de morfologías muy diferentes entre si.

Aunque obedecen a los mismos modelos de cristalización; los tamaños, las cantidades y las rapideces de formación son substancialmente diferentes entre sí. Para este trabajo se seleccionaron cinco polímeros con las siguientes características: todos son comercialmente importantes, las propiedades de sus superficies son determinantes de su uso, todos cristalizan, los intervalos de temperaturas de cristalización difieren entre sí y la magnitud y rapidez de cristalización, también difieren entre ellos. Estos polímeros fueron: polipropileno isotáctico (*i*-PP), poliamida 6 (PA6), poli tereftalato de etilenglicol (PET), poli 2,6-naftalenato de etilenglicol (PEN) y poli éter éter cetona (PEEK).

Ya que el método de ancho de banda variable, en su modalidad de co-varianza ha demostrado su utilidad en el análisis de rugosidad de topografías de superficie, especialmente las determinadas mediante microscopía de fuerza atómica, se utiliza dicho método en este trabajo, manejando así la cristalización isotérmica de los polímeros involucrados, a diversas temperaturas en el intervalo de cristalización controlado por la termodinámica de formación de núcleos, cristalizados bajo condiciones instrumentalmente controladas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), analizados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), en su modalidad de intermitente y aplicando a las topografías obtenidas el análisis de autoafinidad mediante el método de co-varianza.

Hipótesis y Objetivo

Hipótesis

Las condiciones de cristalización isotérmica permiten controlar la morfología cristalina y a su vez tienen un efecto sobre la topografía de superficie de los termoplásticos, por lo que auxiliándose de la geometría de fractales puede establecerse una relación entre morfología, topografía de superficie y la característica autoafín o de rugosidad de las superficies generadas.

Objetivo

Determinar en cinco termoplásticos de propiedades de cristalización diferentes entre sí y de importancia comercial, el efecto de las condiciones de cristalización isotérmica, sobre la topografía de superficie y el efecto que dichas condiciones de cristalización tengan sobre la característica autoafín o de rugosidad de dichas superficies.

2.- Antecedentes y Fundamentos

2.1. Cristalización de polímeros.

2.1.1. Generalidades.

La cristalización de polímeros desde el estado fundido es un fenómeno que involucra dos procesos consecutivos: la formación de un núcleo y su subsecuente crecimiento¹. Los núcleos aparecen en el interior de la masa cuando el polímero se enfriá localmente a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión al equilibrio (T_m°), el núcleo puede crearse por fluctuaciones termodinámicas de la estructura local del polímero (nucleación homogénea) o sobre la superficie de partículas insolubles distribuidas aleatoriamente en el fundido (nucleación heterogénea). La nucleación que predomina normalmente es la heterogénea debido a que las fluctuaciones termodinámicas son muy pequeñas en magnitud mientras que las impurezas están siempre presentes en cantidades significativas en el polímero². Posteriormente, el crecimiento del núcleo puede llevarse a cabo en una dimensión dando como resultado una barra, en dos dimensiones formando un disco o en tres dando lugar a una esfera. La cristalización de polímeros toma lugar en un intervalo de temperaturas limitado por la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión al equilibrio(T_m°).

Cuando se analiza la rapidez de cristalización de un polímero ésta muestra una dependencia de la temperatura de cristalización, partiendo de la temperatura T_g , la rapidez incrementa con la temperatura hasta llegar a un máximo, disminuyendo después hasta llegar a cero a la T_m° , la gráfica parece una campana tal como lo muestra la Fig. 2.1. Este comportamiento característico es producto de la competencia por el control de la cristalización entre la

termodinámica de formación de los núcleos (predominante a altas temperaturas) y la cinética de difusión de segmentos moleculares (predominante a bajas temperaturas).

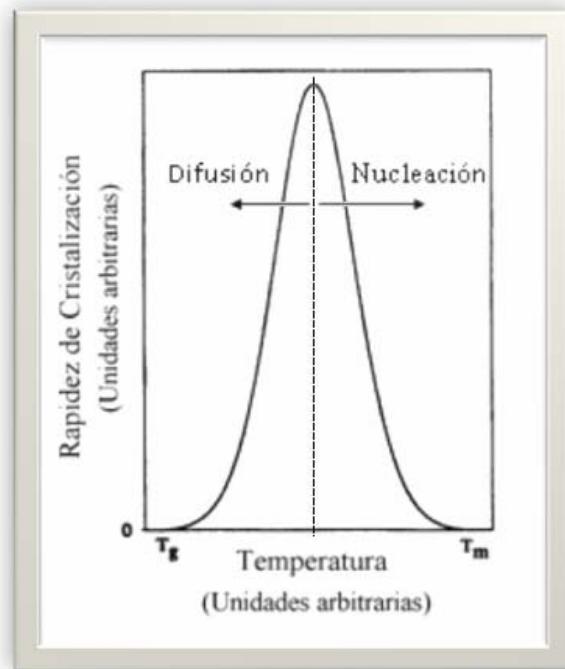


Figura 2.1. La rapidez de cristalización en función de la temperatura³

Tal curva puede describirse usando modelos simples de procesos de cristalización, los cuales producen la siguiente la ecuación 2.1.

$$G = G_0 \exp(-\Delta F^* / KT) \exp(-\Delta U^* / KT) \quad [2.1]$$

Donde: G es la rapidez de crecimiento a la temperatura T , G_0 es un factor pre-exponencial, ΔF^* es la energía de activación de difusión de segmentos moleculares, ΔU^* es la energía libre de formación del núcleo crítico y K es la constante de Boltzmann.

2.1.2. Estructura esferulítica.

Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen de la estructura química, la distribución de pesos moleculares y las condiciones de cristalización. El control de la cristalización da lugar a una amplia gama de morfologías entre las cuales el grado de cristalinidad, el tamaño de los cristales y su forma determinan las propiedades y por lo tanto afectan el uso industrial y tecnológico del material. La morfología que se genera más comúnmente al cristalizar un polímero desde el estado fundido es la esferulita¹, ésta es un conjunto de laminillas cristalinas ordenadas en forma radial y con simetría esférica que muestran una cruz de malta cuando se observan con polarizadores cruzados en microscopía óptica. Hasta antes de 1963 el estudio morfológico de las esferulitas fue esporádico, sin embargo en ese mismo año Keith y Padden establecieron que el proceso de cristalización en forma de esferulitas se divide en 2 partes: la primera llamada cristalización primaria en donde láminas alargadas crecen hacia el exterior hasta donde el crecimiento de éstas es impedido por el choque con otras esferulitas y una segunda etapa llamada cristalización secundaria en donde los espacios amorfos se llenan con cristales.

En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente la forma en que generalmente están constituidos los polímeros semicristalinos, los cristales tienen esferulitas constituidas de laminitas creciendo radialmente, las cuales a su vez están formadas por celdas unidad, ordenadas de tal suerte que las macromoléculas atraviesan perpendicularmente las laminitas.

La figura 2.3 muestra una imagen de microscopía óptica con luz polarizada de esferulitas de *i*-PP, apreciándose la cruz de malta.

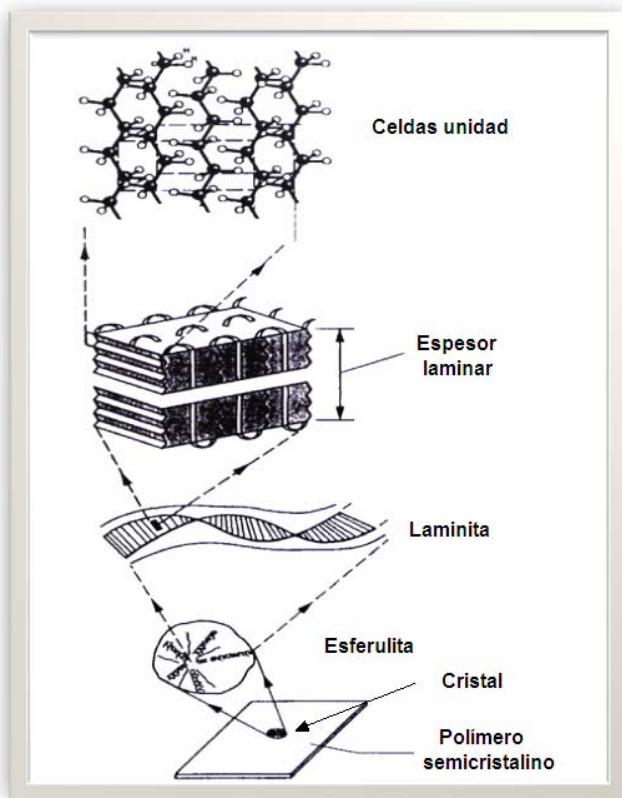


Figura 2.2. Representación esquemática de una estructura molecular y arreglo típico de un termoplástico³⁸



Figura 2.3. Esferulitos de *i*-PP cristalizado isotérmicamente a 179°C⁴

2.1.3. Modelos de cristalización.

Existen 2 puntos de vista para describir la cristalización de un polímero: cristalización molecular y cristalización de toda la masa⁵. Los modelos de la cristalización molecular y de toda la masa se encuentran enunciados en el esquema de la figura 2.4.

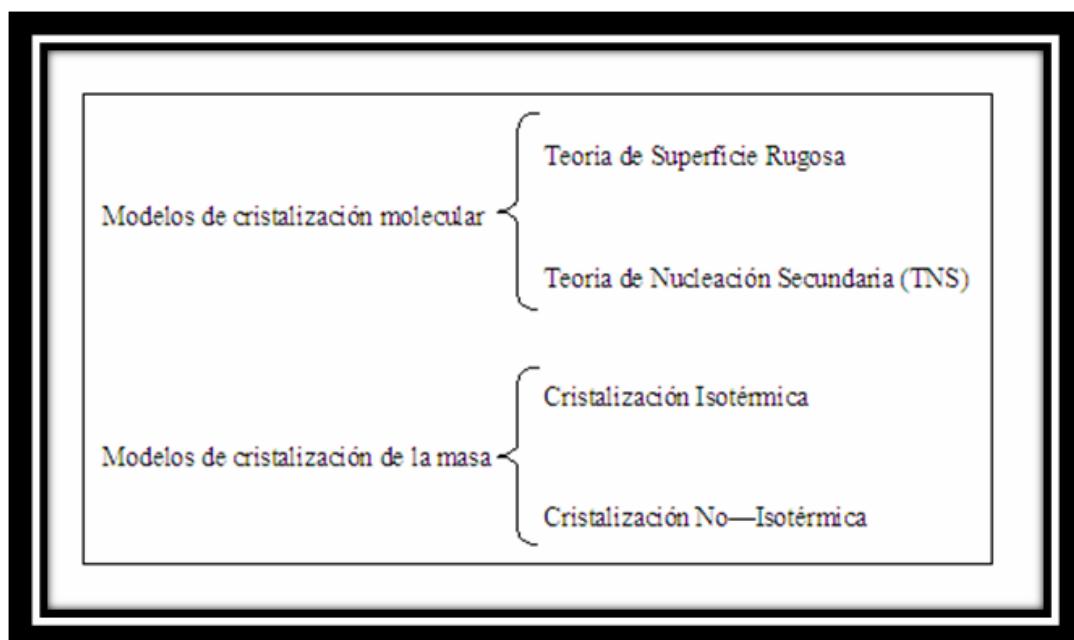


Figura 2.4. Esquema de los modelos de cristalización⁵

2.1.3.1. Modelos de cristalización molecular.

2.1.3.1.1. Teoría de superficie rugosa

Ésta teoría considera a la molécula polimérica como una secuencia de segmentos que pueden adherirse y removarse, estos segmentos se comportan como si fueran entidades independientes⁶. La figura 2.5 muestra como el frente de crecimiento solamente puede ocurrir mediante el flujo constante de adhesiones y desprendimientos de los segmentos, los

cuales eventualmente alcanzan conformaciones de cadena adecuados para incorporarse al cuerpo del cristal.

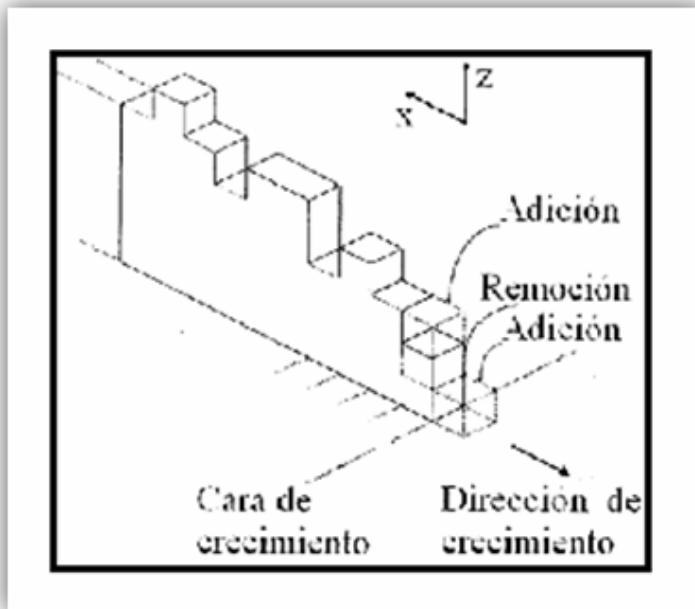


Figura 2.5 Representación esquemática de la teoría de Superficie Rugosa⁶

2.1.3.1.2. Teoría de nucleación secundaria

La Teoría de Nucleación Secundaria (TNS) describe el crecimiento del cristal basado en un proceso donde los segmentos moleculares nuclean continuamente sobre un núcleo primario formado previamente, la formación de un nuevo núcleo estable sobre la superficie de crecimiento está seguida por un crecimiento rápido lateral⁷. El modelo de la TNS describe a un núcleo formado por v partes de longitud l , espesor b y ancho a , formándose sobre el sustrato y dispersándose en la dirección g , (Fig. 2.6). Cuando el núcleo superficial completa una capa de espesor b al distribuirse a lo largo del cristal de ancho L_0 , causa que el cristal crezca en la dirección G , σ es la energía libre superficial lateral y σ_e es la energía libre superficial de doblez.

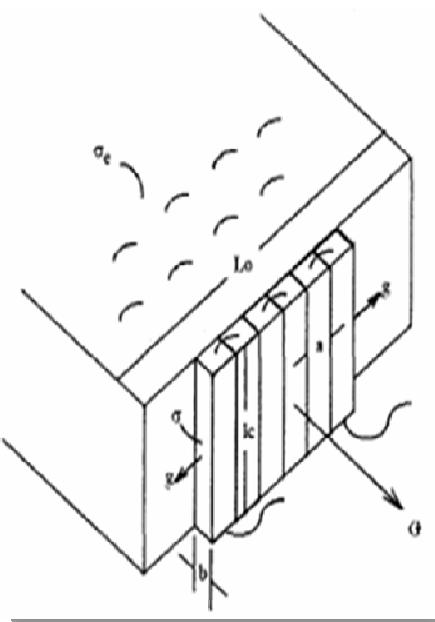


Figura 2.6. Modelo de la Teoría de Nucleación Secundaria⁷

En esta teoría se consideran 3 regímenes de crecimiento los cuales implican competencia entre la velocidad de nucleación (i) y la velocidad de crecimiento lateral (g) sobre un núcleo primario.

Régimen I: En este régimen se obtiene una superficie de crecimiento lisa, ya que la velocidad de crecimiento lateral es mucho mayor que la velocidad de nucleación ($g \gg i$) tal como se muestra en la figura 2.7.

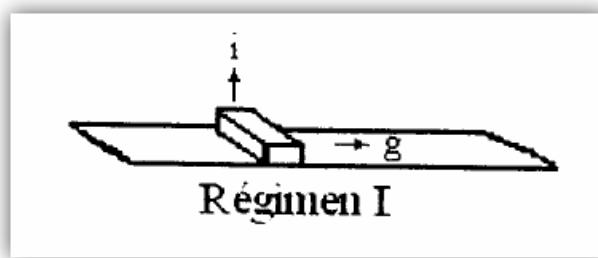


Figura 2.7. Régimen I según la TNS⁷

Régimen II: La superficie generada es rugosa ya que la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento lateral son semejantes ($i \approx g$) tal como se observa en la figura 2.8.

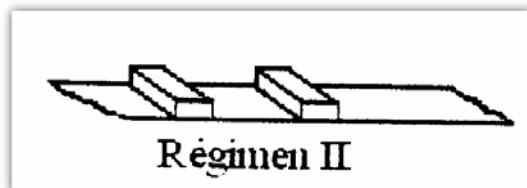


Figura 2.8. Régimen II según la TNS⁷

Régimen III: Se tiene una superficie muy rugosa como consecuencia de la alta velocidad de nucleación. La velocidad de crecimiento lateral es mucho menor que la velocidad de nucleación ($g \ll i$) como lo es descrito en la figura 2.9.

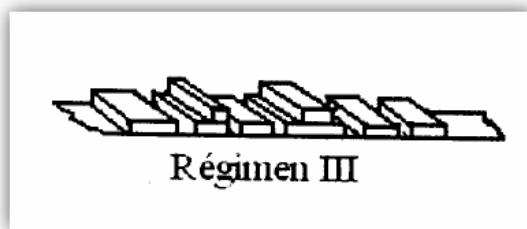


Figura 2.9. Régimen III según la TNS⁷

2.1.3.2 Modelos de cristalización de la masa

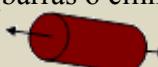
2.1.3.2.1 Cristalización Isotérmica.

Los estudios de la cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas⁸ generalmente están acompañados de la ecuación de Jonson Mehl Avrami, la cual permite calcular la fracción cristalina $\phi(t)$ en función del tiempo transcurrido, t .

$$\ln(1 - \phi(t)) = -Kt^n \quad [2.2]$$

K es una constante de rapidez dependiente de la temperatura, n es el exponente de Avrami, el cual se relaciona con la geometría de la nucleación y el crecimiento (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Valores de los parámetros de Avrami, K y n para diferentes morfologías y tipos de nucleación

Dimensionalidad del crecimiento	Modo de nucleación	Exponente de Avrami	Constante de Velocidad (K)
1D (barras o cilindros) 	Heterogéneo	1	$(A)\rho_n G_l$
	Homogéneo	2	$(A/2)G_n G_l$
2D (discos) 	Heterogéneo	2	$(\pi E)\rho_n G_l^2$
	Homogéneo	3	$(\pi E/3)G_n G_l^2$
3D (Ej. Esferas) 	Heterogéneo	3	$(4\pi/3)\rho_n G_l^3$
	Homogéneo	4	$(\pi/3)G_n G_l^3$

Donde: A es el área transversal de la barra en crecimiento, E el espesor del disco, ρ_n la densidad de nucleación, G_n la rapidez de nucleación, G_l la rapidez de crecimiento lineal de la morfología.

2.1.3.2.2 Cristalización Dinámica.

El procesamiento de polímeros involucra que el plástico se enfrie a partir del estado fundido generándose un proceso de cristalización no-isotérmica⁹. El mecanismo de cambio de fase depende de la rapidez de enfriamiento, por lo tanto cuando el polímero se enfria a una alta rapidez en relación al orden de la rapidez de cristalización, ésta ocurre a bajas temperaturas, predominando el control de la cristalización por la difusión, en cambio cuando es enfriado con una rapidez baja, la cristalización se presenta a altas temperaturas siendo la termodinámica de la nucleación la principal fuerza directriz de la cristalización. La mayoría de los modelos matemáticos encontrados en la literatura desarrollados para estudiar los parámetros cinéticos del proceso de cristalización no-isotérmico están basados en la ecuación de Avrami o en modificaciones de ésta. Ziabicki¹⁰ fue uno de los primeros en intentar describir la cinética de cristalización no-isotérmica, éste asumió que la cristalización de los polímeros se puede representar por una cinética de primer orden (Ec. 2.3).

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{(T)}(1-\theta) \quad [2.3]$$

Donde θ representa el contenido cristalino y $K_{(T)}$ es una constante de velocidad que depende de la temperatura.

En el año de 1971 Ozawa¹¹ enuncia que la cristalización a una velocidad de enfriamiento constante es originada a partir de núcleos que crecen como esferulitas con una velocidad de crecimiento radial constante a una temperatura dada, este modelo puede ser usado cuando la cristalización ocurre en condiciones de una rapidez de enfriamiento constante. De acuerdo con la teoría de Ozawa el grado de conversión a una temperatura T, $X_{(T)}$, puede ser calculado por:

$$-\ln[1 - X_{(T)}] = \frac{K_{(T)}^*}{X^n} \quad [2.4]$$

Donde X es la rapidez de enfriamiento, n es el exponente de Avrami y K es una función de cristalización por enfriamiento. K^* indica que tan rápida ocurre la cristalización.

La ecuación 2.4 permite la determinación del exponente de Avrami en términos de la velocidad de enfriamiento y la fracción del material cristalizado. De dicha ecuación se desprende:

$$\ln\{-\ln[1 - X_{(T)}]\} = \ln K_{(T)}^* - n \ln(X) \quad [2.5]$$

Los parámetros cinéticos n y K^{*} pueden obtenerse de la pendiente y la intersección respectivamente del gráfico de: log{-log[1-X_(T)] } vs log(X).

Nakamura y sus colaboradores^{12,13} derivaron la siguiente ecuación para describir el proceso de transformación que ocurre durante la cristalización no-isotérmica:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left[- \left(\int_{t'}^t K_{(T)} dt' \right)^n \right] \quad [2.6]$$

Donde $\theta(t)$ es la cristalinidad relativa a un tiempo t y t' es el tiempo de formación de un núcleo.

Tambien Dietz¹⁴ derivo una ecuación cinética para la cristalización no-isotérmica:

$$\theta t = \int nkt^{n-1} (1-\theta) \exp \left[\frac{-a\theta(t)}{1-\theta(t)} \right] dt \quad [2.7]$$

Donde k depende de la temperatura y el factor exponencial es introducido para corregir el efecto de la cristalización secundaria.

Harnisch y Muschick¹⁵ derivaron la siguiente ecuación para determinar el exponente de Avrami:

$$n = 1 + \frac{\left[\ln \left(\frac{d\theta_1}{1-\theta_1} \right) - \ln \left(\frac{d\theta_2}{1-\theta_2} \right) \right]}{\ln \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right)} \quad [2.8]$$

Donde $\theta_i(T)$ es calculada mediante la integración de áreas parciales de las exotérmicas de DSC para cada velocidad, $d\theta_i$ es la derivada de θ y representa el valor de dH/dT de la curva exotérmica y ϕ_i es la velocidad de enfriamiento o calentamiento usada en los experimentos.

Las ecuaciones anteriores se han utilizado para analizar datos experimentales obtenidos a partir de procesos de cristalización no-isotérmica estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), Microscopía Óptica de Luz Polarizada (POM) o Dilatometría y ninguno de estos modelos cinéticos puede ajustar o predecir los datos experimentales de manera enteramente satisfactoria, por lo anterior considerandolo como un campo de multiples oportunidades de investigación, este trabajo fundamenta los estudios de la cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas en la ecuación de Jonson Mehl Avrami.

2.1.4. Los termoplásticos estudiados.

2.1.4.1 Polipropileno Isotáctico

2.1.4.1.1 Generalidades

El polipropileno (PP) es un termoplástico muy versátil, es uno de los polímeros de mayor producción, se procesa por extrusión, moldeo, compresión y termoformado para fabricar películas, fibras y una gran variedad de artículos que requieren una mayor resistencia térmica que los polietilenos¹⁶. La unidad repetitiva es la que se muestra en la figura 2.10.

Modificando las condiciones de polimerización es posible obtener tres formas geométricas de la cadena polimérica, las cuales se muestran en la siguiente figura 2.11.

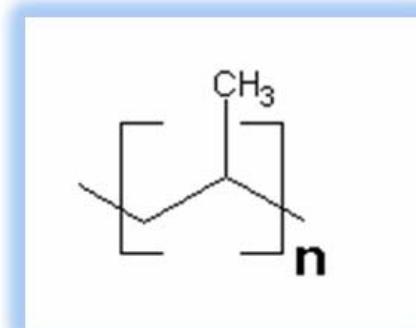


Figura 2.10. Unidad repetitiva del PP

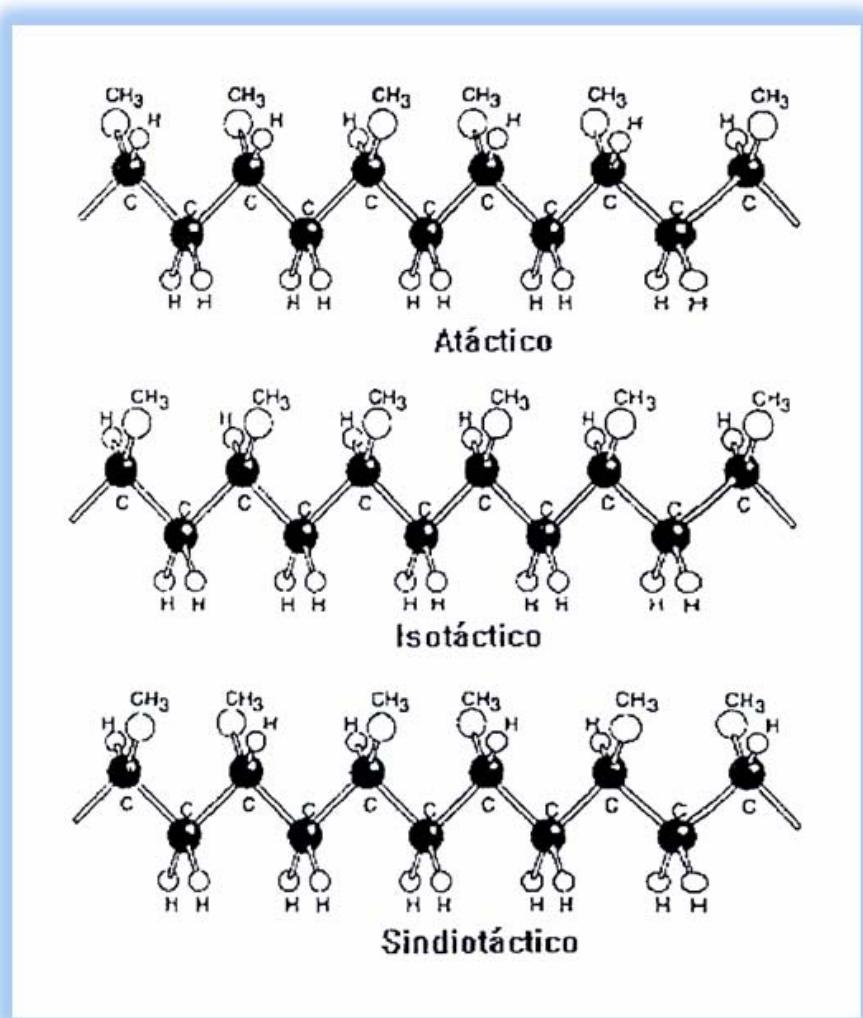


Fig. 2.11. Estructura del PP: a) atáctico, b) isotáctico, c) sindiotáctico¹⁶

- a) **Isotáctico (*i*-PP):** Los grupos metilo se encuentran alineados en un solo lado de la cadena.
- b) **Sindiotáctico (*s*-PP):** Los grupos metilo se encuentran alternados a lo largo de la cadena.
- c) **Atáctico (*a*-PP):** Los grupos metilo se presentan en forma desordenada.

El *i*-PP es un material rígido debido a su alta cristalinidad, la Tg está entre los -10 y -18°C, su Tm alrededor de los 165°C y la Tm° es de 180°C. Es un material polimórfico con 5 modificaciones cristalinas dependientes de las condiciones de cristalización: α, β, γ, δ y una modificación metaestable llamada fase sméctica. A alta rapidez de cristalización solo se forma la fase sméctica compuesta de agregados de escala nanométrica, a baja rapidez (10-20 °C/s) sólo aparece la fase α- monoclinica compuesta de una mezcla de esferulitas, cerca de los 200 °C/s sólo se forma una fase metaestable y entre los 20 y 200 °C/s la fase sméctica y la α-monoclinica coexisten. Por debajo de 10 °C/s sólo la forma α esta presente, se observan esferulitas cuyo tamaño es mayor a los 50 μm.

2.1.4.1.2. Cinética de cristalización de la masa

La mayoría de las fuentes de información proveen valores de n del orden de 3 para un crecimiento esferulítico partiendo de un núcleo preexistente, n con valores entre 2 y 4 que describen la cristalización primaria del *i*-PP. Janimak⁹ sugiere que n puede ser menor que 3 debido al amplio intervalo de variación de valores de n ($2 \leq n \leq 4$) para la información acumulada de los diferentes autores¹⁷ que reportan estudios de la cinética de cristalización isotérmica del *i*-PP.

Monasse y Haudin⁹ estudiaron la dependencia de la nucleación y de la rapidez de crecimiento en el propileno isotáctico, los intervalos de rapidez de enfriamiento seleccionados fueron desde 0.31 hasta 80 °C/min. Los datos experimentales fueron analizados con la teoría de Ozawa y muestran una transición entre la nucleación heterogénea y la homogénea cerca de los 122°C, entre los 107 y 116°C el exponente de Avrami resultó cercano a 4 lo que corresponde a una nucleación homogénea, mientras que entre 122 y 129 °C se encontró cercano a 3 atribuido a una nucleación heterogénea y finalmente entre 117 y 121°C n varió entre 4 y 3. Hammami y sus colaboradores encontraron un valor de n del orden de 3. Recientemente Garza Mendez y González¹⁸⁻¹⁹ analizaron la cristalización isotérmica de *i*-PP, encontrando un valor de n=2.4 a una temperatura de 135°C, los datos experimentales fueron tratados con la teoría de Avrami.

2.1.4.2 Poliamida 6

2.1.4.2.1. Generalidades

La poliamida 6 (PA6), conocida como Nylon 6, tiene grandes aplicaciones en la industria, es considerada como plástico de ingeniería gracias a sus propiedades de alta resistencia térmica y mecánica²⁰⁻²⁴, y comúnmente es obtenida a partir de la condensación del ácido 6- aminohexanoico o mediante una reacción de apertura de ciclo de la ε-caprolactama, tal y como se muestra en la figura 2.12. En la figura 2.13 se muestra la unidad repetitiva de la PA6.

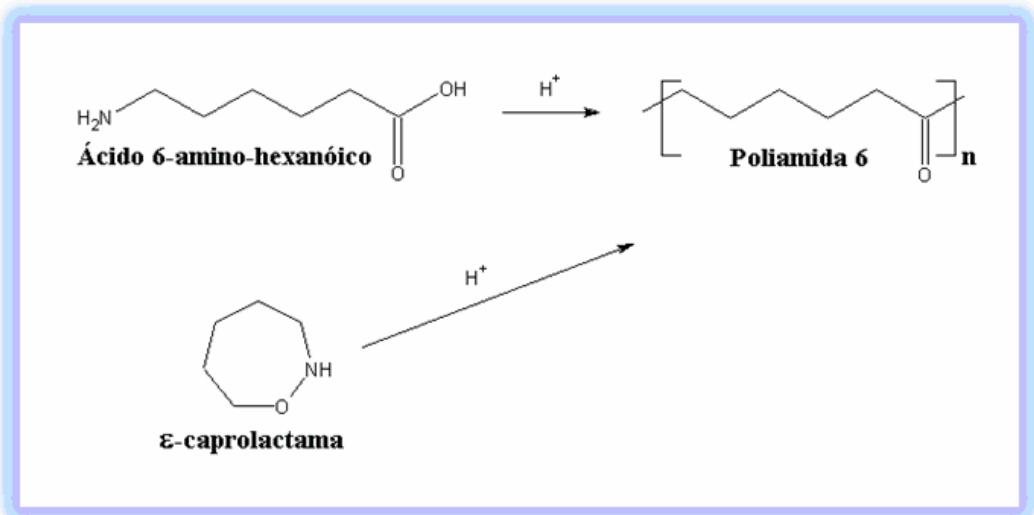


Figura 2.12. La poliamida 6 y sus dos principales vías de obtención.

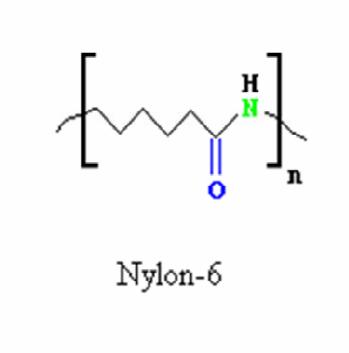


Figura 2.13. Unidad repetitiva de la poliamida 6,6.

La PA6 cristaliza, ya sea a partir de disoluciones o desde el estado fundido, en forma de esferulitas y ambas presentan polimorfismos que dependen de las condiciones de cristalización. En la tabla 2.2 se muestran las dimensiones de las celdas reportadas por diversos autores²⁵⁻²⁷.

Tabla 2.2. Estructuras cristalinas y dimensiones de la celda unidad en la PA6

Celda Unidad	α -monoclínica	β -monoclínica	γ -monoclínica
a (Å)	9.65	4.8	9.14
b (Å)	8.11	3.6 – 4.1	4.84
c(Å)	17.2	-	-
γ (grados)	66.3	-	121

De estas morfologías la propuesta como forma cristalina a temperatura ambiente es la α - monoclínica. Las propiedades que se muestran en la Tabla 2.3 son las que le dan las características de plástico de ingeniería:

Tabla 2.3 Principales propiedades térmicas y mecánicas de la PA6

Tg (°C)	40-52	Módulo (MPa)	3000
Tm° (°C)	260	Tensión máxima (MPa)	80
Tm (°C)	220	Dureza Rockwell ASTM D785	M100

Donde Tg :Temperatura de Transición Vitrea, Tm : Temperatura de Fusión y Tm° : Temperatura de Fusión al equilibrio.

2.1.4.2.2. Cinética de cristalización de la masa

*Brucato*²⁸ y sus colaboradores discutieron la morfología y la estructura del cristal de la PA6 en relación con la historia térmica: Si la rapidez de enfriamiento partiendo del fundido es relativamente baja el nylon debe cristalizar en la forma α (a altas temperaturas) y en la solidificación en la forma γ .

*Patel y Spruiell*²⁹ analizaron la cristalización no isotérmica de la PA6 con el modelo de *Nakamura*, pero los datos experimentales resultaron muy por debajo de los predichos por dicho modelo.

*Chan e Isayev*³⁰ modificaron el modelo de *Nakamura* y fue posible obtener una mejor descripción de la cristalización no- isotérmica de la cinética de cristalización de la PA6 basados en datos isotérmicos.

*Zapata-Espinoza, Medellín-Rodriguez*³¹ y sus colaboradores analizaron el comportamiento de la cristalización isotérmica de la poliamida 6 y 2 compósitos híbridos con distintas

concentraciones de montmorillonita, encontrando la presencia de una morfología γ y una formación incompleta de α y γ , como resultado de la presencia de la nanoarcilla.

2.1.4.3 Politereftalato de etilen glicol

2.1.4.3.1 Generalidades

En el año de 1941 J.R. Whinfield y J.T. Dickson patentaron como un polímero para fibra al poli tereftalato de etilenglicol conocido como PET. El PET es uno de los polímeros ingenieriles de mayor uso, es utilizado como fibra, película para empaque y componentes ingenieriles. Sin embargo su mayor aplicación se encuentra en la fabricación de botellas para bebidas carbonatadas, licores, etc., en los Estados Unidos la nueva modalidad dentro de los envases de PET es utilizarlo para envasar café soluble, y en Europa para envasar yogur y leche. Este polímero semicristalino alterna dos regiones: una cristalina y otra amorfa. Variando las condiciones de cristalización se puede obtener una gran variedad de microestructuras. Los productos finales de PET a partir del fundido se pueden obtener transformándolo en un producto semicristalino o enfriándolo súbitamente para convertirlo en un material amorfo. Posee una temperatura de fusión al equilibrio T_m^0 de 280°C, un punto de fusión T_m aproximado de 225°C, una temperatura de transición vítrea T_g aproximada de 70 °C y mantiene excelentes propiedades mecánicas aún y por encima de los 175°C, se ha reportado que las constantes de su celda unitaria son $a = 4.56$ nm, $b = 5.94$ nm, $c = 10.75$ nm, $\alpha = 98.5$, $\beta = 118$ y $\gamma = 112^\circ$ y que corresponden a una estructura triclinica. Por sus características³² y su versatilidad el PET es uno de los plásticos más atractivos para la elaboración de partes ingenieriles de alta tecnología.

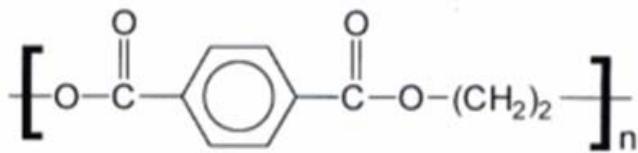


Figura 2.14. Unidad repetitiva del PET

El PET, cuya estructura se muestra en la figura 2.14, se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo, como lo son el etileno y el paraxileno, a su vez los derivados de éstos, etilenglicol y ácido tereftálico, respectivamente, son puestos a reaccionar para obtener la resina PET. La obtención del PET se logra mediante la reacción directa de esterificación ya sea del ácido tereftálico (TPA) o el tereftalato de dimetilo (DMT) con el etilenglicol (figura 2.15) formando un monómero que se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga. Durante la reacción se libera agua o metanol como subproducto conforme la cadena se alarga una unidad repetitiva. Cuando la longitud de la cadena es lo suficientemente larga, el PET es extruído con el objetivo de obtener un filamento que se enfriá en agua, para posteriormente, cortarlo semisólido en un peletizador y obtener el granulado cuyas características tales como presentar un bajo peso molecular y poseer un alto contenido de acetaldehído en el caso de que se use DMT en la síntesis, le impide ser usado en la fabricación de botellas, por tal motivo es pasado a una fase conocida como fase de polimerización sólida que consiste en calentar el granulado en una atmósfera inerte mejorando sus propiedades. La fase de polimerización sólida hace más eficiente el secado y moldeo de la preforma y la calidad de la botella misma. La figura 2.15 muestra los métodos de síntesis del PET.

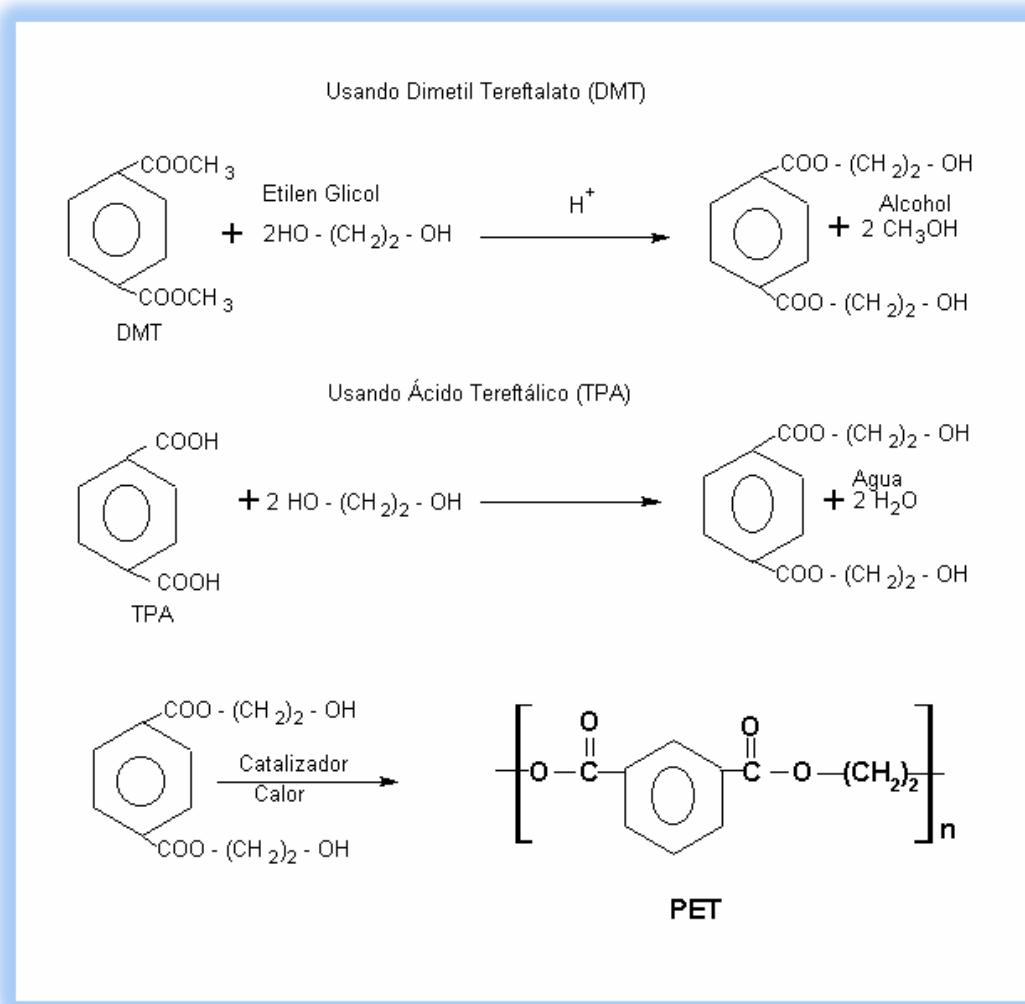


Figura 2.15. Métodos de síntesis del PET⁷²

2.1.4.3.2 Cinética de cristalización de la masa

Los estudios de la cinética de cristalización de la masa de PET están basados en la determinación del índice de Avrami debido a que este proporciona la morfología y el proceso que controla la cristalización.

Jabarin encontró que el exponente de Avrami de diferentes resinas de PET se encontraba entre 2 y 3. Nguyen y Prevost encontraron que el índice de Avrami se aproxima a 2 cuando la temperatura de cristalización es igual o mayor que 150°C, para temperaturas mayores de

150°C se observó un exponente cercano a 2.5 para un proceso lento que involucra un crecimiento esferulítico controlado por la difusión y otro exponenete de 1.25 para un proceso que involucra el crecimiento de cristales tipo cilindro. Kim y Kim usando una ecuación de Avrami modificada (se introdujo la variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo) encontró un exponente de Avrami de 2.4 el cual no mostraba dependencia con la temperatura de cristalización. Oui y Lin reportaron un índice de Avrami con un valor promedio de 2.5 independiente de la temperatura. Una comparación de estos estudios sugiere que $n = 2.5$ es un buen valor representativo para el PET.

Ozawa estudio la cinética de cristalización no- isotérmica del PET encontrando exponentes de Avrami entre 3.4 y 3.6 para velocidades de cristalización menores a 5 °C/min. Jabarin encontró valores entre 2.5 y 2.8. Douillard encontró exponentes entre 2 y 3 tanto para cristalización isotérmica como no-isotérmica. Lambrigger usando datos de Chan e Isayev determinó un exponente de Avrami de 2.4 para la cristalización no-isotérmica de PET en frío y a partir del estado fundido^{5,32}.

2.1.4.4 Poli Naftalenato de etilenglicol

2.1.4.4.1 Generalidades

El poli (2,6-naftalenato de etilenglicol) o PEN, es relativamente un nuevo poliéster aromático que difiere del PET en el doble anillo aromático del grupo naftalenato. Este polímero se caracteriza³³⁻³⁷ por un punto de fusión (Tm) de 267°C (10°C más alto que el PET), una temperatura de transición vítrea (Tg) de 122°C (50°C más alto que en el PET) y exhibe una estabilidad térmica superior así como mejores propiedades mecánicas que los otros poliésteres. El PEN ha encontrado una variedad de aplicaciones tales como la

fabricación de tiras en las llantas de automóviles así como la fabricación de película base en los videotapes. Wan Duk y sus colaboradores reportan una temperatura de fusión al equilibrio de 296°C. Para el PEN han sido reportadas dos celdas cristalinas: triclínicas dependiendo de las condiciones de cristalización. La celda unitaria α fue reportada por Mencik, la otra celda cristalina β fue reportada por Zachmann y sus colaboradores con los parámetros de red reportados en la tabla 2.4. La estructura química del PEN se muestra en la figura 2.16.

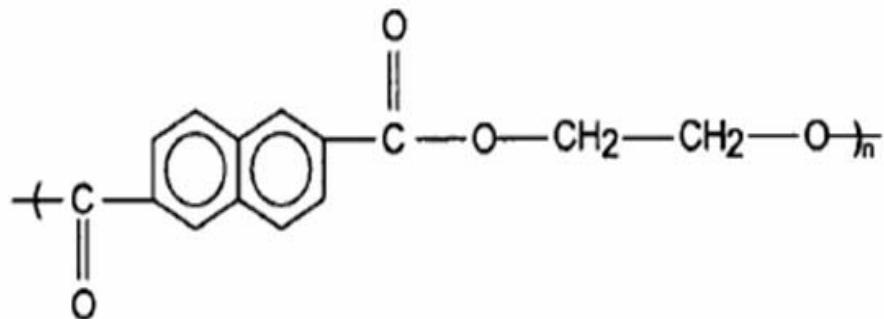


Figura 2.16. Unidad repetitiva del PEN.

Tabla 2.4. Dimensiones de las celdas unidad del PEN

α Triclinica ³¹	β Triclinica ³⁷
a = 0.651 nm	a = 0.926 nm
b = 0.575 nm	b = 01.559 nm
c = 1.32 nm	c = 1.273 nm
α = 81.33°	α = 121.6°
β = 144°	β = 95.57°
γ = 100°	γ = 122.52°

2.1.4.4.2 Cinética de cristalización de la masa

La cinética de la cristalización isotérmica del PEN^{9,33} fue analizada por Wan Duk Lee y sus colaboradores utilizando la teoría de Avrami, dichos resultados arrojaron que el valor de n disminuye de 3 hasta 2.8 en el intervalo de 200- 240 °C.

El proceso de cristalización no- isotérmico del PEN fue investigado por Lee y Cakmak, enfriando PEN a diferentes rapideces de enfriamiento comprendidos entre 1 y 50 °C/min. El modelo propuesto por Ozawa y Nakamura fue usado para describir la cristalización no-isotérmica y arrojo valores de n cercanos a 4, muy por encima que el valor reportado por ellos de 2.5 para la cristalización isotérmica del PEN.

2.1.4.5 Poli (éter éter cetona)

2.1.4.5.1 Generalidades

La poly (éter éter cetona) o PEEK³⁸⁻⁴⁰, es un polímero termoplástico considerado como un polímero de alto desempeño debido a sus propiedades físicas y mecánicas. Se comenzó a producir a partir de 1978 por los laboratorios Imperial Chemical Industries en Inglaterra y fue concebido para satisfacer los requerimientos de la industria de los conductores eléctricos, debido a su alta resistencia y estabilidad a la temperatura, sin embargo gracias a su excelente resistencia a solventes, buenas propiedades mecánicas y facilidad de procesado se volvió atractivo como polímero de ingeniería y sus aplicaciones se diversificaron a la industria automotriz en la fabricación de cojinetes y sellos de pistones, en la industria aeroespacial en componentes estructurales, y en la industria química en la fabricación de pHímetros y platos de válvulas para compresores.

El PEEK puede obtenerse de la polimerización de 4,4 diflourbenzofenona e hidroquinona condensadas a una temperatura superior a 320°C, en presencia de difenil sulfata y carbonato de potasio anhidro. La cristalinidad promedio es de 35 %, su temperatura de transición vítrea es del orden de 143°C y la temperatura de fusión al equilibrio es de 395°. La unidad repetitiva del PEEK se muestra en la figura 2.17.

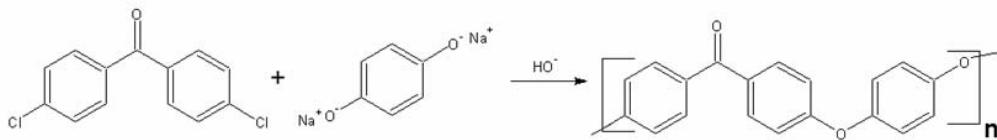


Figura 2.17. Unidad repetitiva del PEEK.

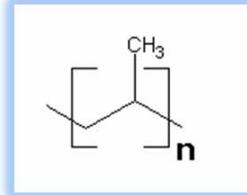
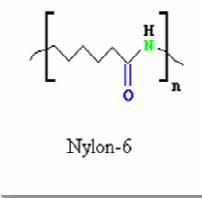
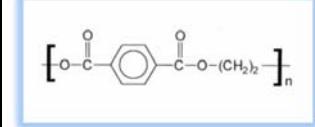
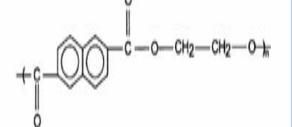
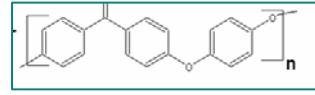
Las dimensiones de celda unitaria son las siguientes: $a=7.75$, $b=5.86$, $c=10\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, correspondientes a una estructura de tipo ortorrómica, con un grupo espacial del tipo D2h-14, con densidad que va desde $\rho \approx 1.26 \text{ g/cm}^3$ para la fase amorfa a $\rho \approx 1.41 \text{ g/cm}^3$ para la fase cristalina.⁴¹

2.1.4.5.2 Cinética de cristalización de la masa

Youngchul Lee y Roger S. Porter analizaron la cristalización isotérmica del PEEK en función de la historia térmica, reportando que n aumentaba con el incremento de la temperatura de fusión. En esta investigación se cristalizó PEEK a 315°C partiendo de la fusión a temperaturas de 370 , 380 , 390 , 400 y 410°C encontrando valores de n de 3.4 , 3.6 , 3.6 , 3.6 y 3.8 , respectivamente. Por otra parte, Chen and Cheng asumen que el método de Ozawa no es apropiado para describir la cinética de solidificación dinámica del PEEK, sin embargo Wang y sus colaboradores reportan un exponente de Avrami de 3 , más alto que el determinado por medidas isotérmicas, y que son reportadas en éste mismo trabajo.^{9,42}

En base a que el objetivo de este trabajo de tesis es evaluar el efecto de las condiciones de cristalización sobre los aspectos geométricos de la superficie libre de los polímeros estudiados, en la siguiente sección se describen los aspectos más importantes de la Geometría Fractal que es la herramienta de base utilizada en este estudio. La tabla 2.5 muestra un resumen de la estructura – propiedades de los cinco termoplásticos considerados.

Tabla 2.5. Resumen de la estructura – propiedades de los cinco termoplásticos considerados

	i-PP	PA6	PET	PEN	PEEK
<i>Unidad repetitiva</i>					
<i>Estructura cristalina</i>	α-Monoclínico	α-Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Ortorrómbica
<i>T_g</i>	-10-18°C	40-52 °C	70°C	122°C	143°C
<i>T_m</i>	165°C	220°C	225°C	267°C	350°C
<i>T_m°</i>	180°C	260°C	280°C	296°C	395°C
<i>Cinética de cristalización</i>	-----	2-4	2-3	2-3	3-4

2.2 Geometría de Fractales.

2.2.1 Generalidades.

La geometría tradicional⁴³ (Eucladiana) establece que la dimensión de un punto, una línea, un plano y de un cubo son 0, 1, 2 y 3 respectivamente; es decir, que éstas se describen mediante valores numéricos enteros. Si bien esta geometría la conocemos hace más de 2000 años, no es la más adecuada para describir las formas complejas generadas por la naturaleza, más bien es una herramienta facultada para describir objetos y geometrías simples como lo son conos, esferas, círculos etc. Con el paso de los años, los científicos han encontrado aspectos geométricos de diversos fenómenos. Dichas geometrías por lo general no se pueden describir mediante la geometría Eucladiana, por tal motivo el hombre en su afán de comprender a estos fenómenos ha llegado en su búsqueda hasta lo que hoy en día se conoce como Geometría Fractal. La Geometría Fractal fue desarrollada por el polaco Benoit Mandelbrot.⁴⁴⁻⁴⁵ Hoy en día se sabe que la Geometría Fractal permite describir de forma concisa y apropiada fenómenos naturales y geometrías antes imposibles de describir por la ciencia. La Geometría Fractal es una rama de las matemáticas relativamente nueva que permite ampliar el concepto que tenemos de nuestro entorno y a la cual se le ha dado aplicación hace no más de 30 años en áreas tan diversas como la medicina en fenómenos complejos como lo es el latir del corazón⁴⁶, en la economía analizando el comportamiento de las finanzas⁴⁷, en las ciencias de la tierra modelando la capacidad de retención del agua del suelo como cuerpo poroso⁴⁸, en geofísica determinando las fallas y fracturas de la costa del Estado Guerrero⁴⁹, en ciencia de materiales aplicado a superficies de fractura y estructuras de los materiales,⁵⁰⁻⁵⁴ entre otras. Mandelbrot⁵⁵ denominó fractales al conjunto de formas que, generadas normalmente por un proceso de repetición, se caracterizan por tener la misma morfología a toda escala, por tener longitud infinita, por no ser

diferenciables y por exhibir dimensión fraccional. Es importante mencionar que a pesar del gran número de aplicaciones que tiene la Geometría Fractal no existe una definición matemáticamente correcta de lo que es un Fractal. Sin embargo para efecto de los objetivos planteados en este trabajo podemos considerar como FRACTALES⁵⁶ al conjunto de formas geométricas que cuando son separadas en partes, cada una de ellas es una versión reducida de toda la geometría. Estas estructuras poseen y pueden ser caracterizadas mediante la dimensión fractal o de Hausdorff- Besicovitch.⁵⁷. En un sentido más estricto la dimensión fractal se puede interpretar como una propiedad del objeto que indica en qué eficiencia se llena el espacio que lo contiene, por consiguiente ésta puede adquirir valores continuos entre el 0 y 3 dentro de los números reales y se representa mediante la siguiente ecuación:

$$M_d = \sum [\gamma(d)] \delta^d \quad [2.9]$$

Donde:

M_d : es una medida.

γ_d : es el factor geométrico de la unidad de medición δ .

d: es la dimensión de la medida en cuestión.

Los fractales se clasifican como fractales autosimilares y fractales autoafines. Los fractales autosimilares⁵⁸⁻⁵⁹ son objetos cuya forma es independiente de la escala de observación, es decir, la apariencia de cada una de sus partes es igual al todo analizado a cualquier escala. Un ejemplo representativo de estas características es la curva de Von Koch, cuya dimensión fractal es de $d=1.2618$, note que esta dimensión es fraccionaria y mayor a la dimensión topológica de una línea ($D_T = 1$): $d > D_T$. ésta se construye a partir de una línea recta que llamaremos iniciador, el cual es dividido en tres partes iguales, posteriormente la parte

central es sustituida por un triángulo equilátero sin su base, el cual es conocido como generador del objeto fractal. Esto nos genera un objeto con cuatro partes de rectas; ahora bien, si a cada una de las partes se le repite indefinidamente este proceso como a la recta original (iniciador), se obtendrá un perfil como el de la figura 2.18. Si unimos tres curvas de Von Koch obtendremos el fractal autosimilar conocido como copo de nieve mostrado en la figura 2.19.

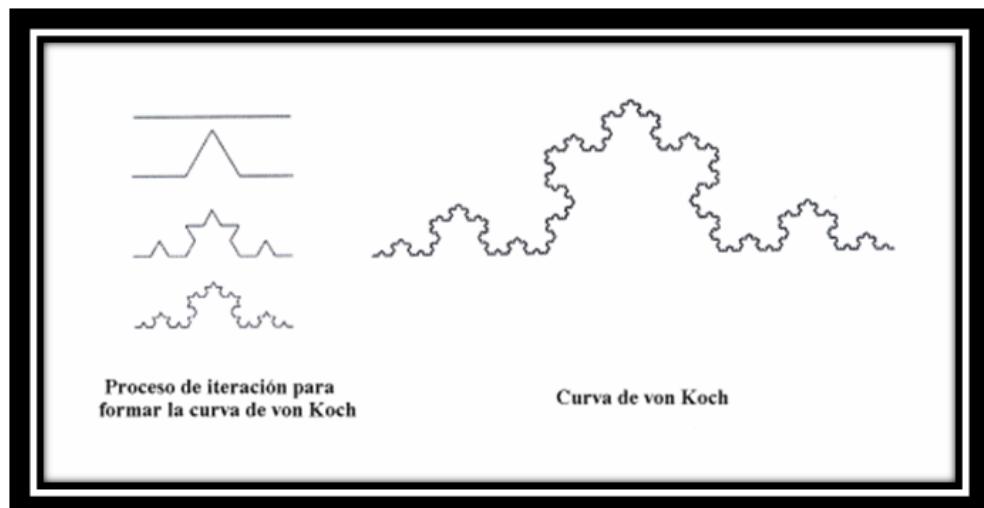


Figura 2.18. Proceso para formar la curva de von Koch⁷²

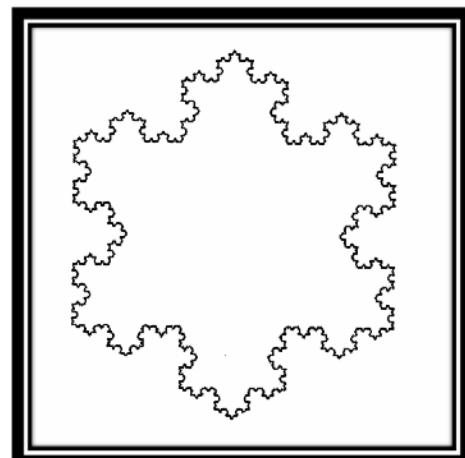


Figura 2.19. Copo de nieve⁷²

Los objetos naturales con características fractales como por ejemplo las nubes o la superficie de los materiales que encontramos abundantemente en la naturaleza tienden a ser muy irregulares y la autosimilitud se da en sentido estadístico, es decir presentan

autosimilitud solamente en cierto intervalo de escala, además, son objetos que para mantener la similitud, deben ser re-escalados mediante una transformación que involucra cambios de escala diferentes según la dirección, conociéndose como objetos autoafines. Todos los fractales autoafines⁶⁰, tal como algunas superficies rugosas, obedecen a un escalamiento o transformación autoafín como la que se muestra a continuación:

$$(x, y, z) \rightarrow (\lambda_x X, \lambda_y Y, \lambda_z^\zeta Z) \quad [2.10]$$

Donde: $\lambda_x = \lambda_y \neq \lambda_z^\zeta$, Z es la altura de cada punto en la superficie y (X, Y) son las coordenadas correspondientes a un plano perpendicular a la dirección Z y ζ es el exponente de autoafinidad o de rugosidad. Ahora bien, cualquier superficie autoafín implica que la altura $h(r)$ en un punto $r = (X^2 + Y^2)^{1/2}$ obedece la ecuación 2.11⁶¹⁻⁶², donde los símbolos $\langle \rangle$ indican el promedio

$$h(r) = \left\langle (z(r_0 + r) - z(x))^2 \right\rangle_x^{1/2} \equiv r^{2\zeta} \quad [2.11]$$

El exponente de rugosidad está relacionado con la dimensión fractal mediante la ecuación 2.12.

$$D = 3 - \zeta \quad [2.12]$$

En la ecuación anterior el exponente de rugosidad puede adoptar valores entre 0 y 1, siendo la superficie cada vez más lisa a medida que el exponente tiende a 1; por el contrario, si tiende a cero la superficie será más irregular o rugosa.

2.2.2 Método de Covarianza.

El método descrito y utilizado en esta investigación es el de covarianza, ya que es el más recomendado para el análisis autoafín⁶³⁻⁶⁶. Este método consiste en dividir cada perfil de longitud L en bandas de ancho (r), calculando la desviación estándar de todas las bandas $\sigma(i)$ y obteniendo su promedio $W(r)$ según la ecuación 2.13.

$$W(r) = 1/Nd \sum_{i=1}^{Nd} \sigma(i) \quad [2.13]$$

Donde Nd corresponde al número de ventanas. El análisis se repite para todos los posibles anchos de banda y posteriormente según la ecuación: $W(r) = kr^\zeta$ se obtiene el exponente de rugosidad partiendo de una gráfica logarítmica de $W(r)$ -vs- r como se observa en la figura 2.20. Donde la longitud de correlación ξ es un parámetro de longitud por encima del cual las superficies autoafines se consideran como objetos planos.

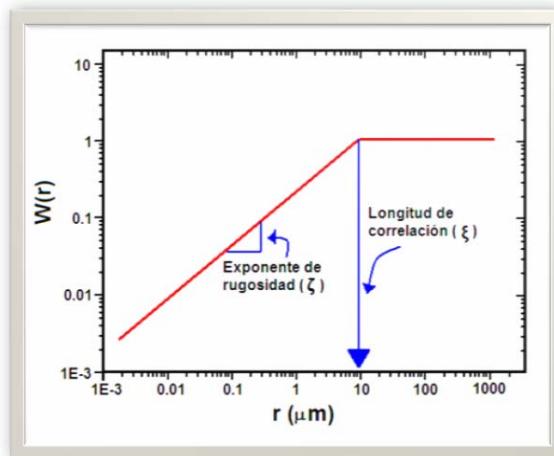


Figura 2.20 Gráfica de autoafinidad ideal ilustrando ζ y ξ

2.3 Técnicas

2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido⁶⁷ conocida como DSC por sus siglas en inglés es una de las técnicas frecuentemente utilizadas para analizar las transiciones térmicas de un polímero cuando éste se calienta o enfriá. La técnica consiste en monitorear la diferencia de temperaturas entre la cazuela de la muestra y la de referencia con la finalidad de suministrar o dejar de suministrar energía eléctrica a las resistencias encargadas de calentar las posiciones de la muestra y referencia; logrando mantener constante e igual a cero la diferencia de temperaturas. La muestra polimérica debe oscilar en un peso entre 2 y 30 mg.

El diagrama del equipo DSC es mostrado en la figura 2.21.

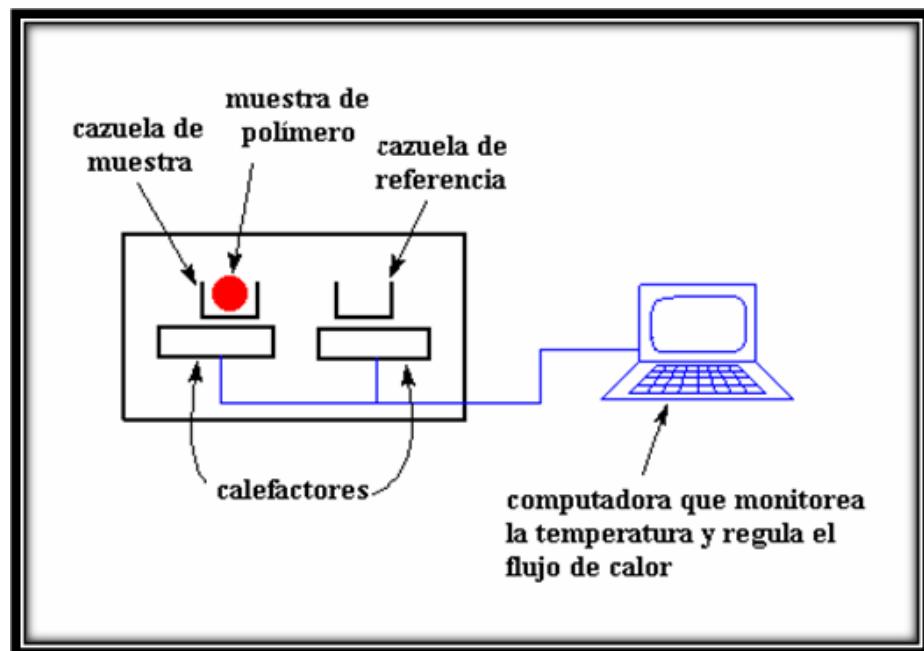


Figura 2.21 Diagrama esquemático de un equipo DSC

2.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (MFA) es una técnica utilizada en análisis de superficies⁶⁸⁻⁶⁹, con la ventaja de que puede ser usado para analizar materiales aislantes, conductores y semiconductores eléctricos. Su principio se basa en las fuerzas de atracción o repulsión entre una punta y una muestra. La punta de un par de micrómetros de largo y frecuentemente menos de 100Å de diámetro sondea la superficie de la muestra a analizar. La punta está localizada en el extremo de una viga flexible o cantilever de entre 100 y 200 μm de longitud. Las fuerzas generadas entre la superficie de la muestra y la punta, fuerzas de Van der Waals, provocan una deflexión del cantilever, la cual es registrada por un detector mientras que la superficie de la muestra es barrida por la punta. Dichas deflexiones permiten a una computadora construir un mapa topográfico de la superficie. Dependiendo de la distancia de separación entre la punta y la superficie de la muestra será el tipo de fuerza presente, pudiendo ésta ser repulsiva o atractiva, debido a esto el AFM puede ser operado en el modo de contacto(fuerza de repulsión), intermitente(combinación de fuerzas de repulsión y atracción) y el de no-contacto(fuerza de atracción) como lo muestra la figura 2.22.

Las flexiones del cantilever provocadas por la topografía de la muestra son detectadas a través de un haz de láser que se hace incidir sobre la punta, en donde el laser es reflejado hacia el fotodetector sensitivo de posición, la posición de éste haz indica cuanto es flexionado el cantilever. Para mantener constante la flexión, el escáner cumple la función de desplazar la muestra verticalmente lo cual coincide con la topografía de la muestra, finalmente la señal obtenida se digitaliza para que la imagen sea construida (Fig.2.23)

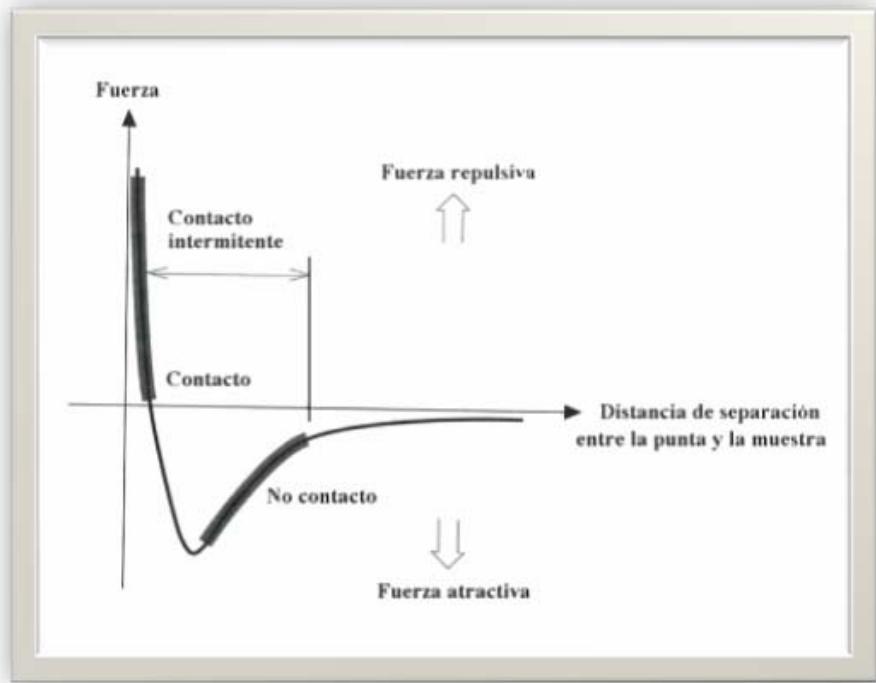


Figura 2.22 Fuerzas interatómicas vs distancia de separación entre la punta y la muestra⁶¹.

En la tabla 2.5 se muestran los modos en los que opera el microscopio de fuerza atómica.

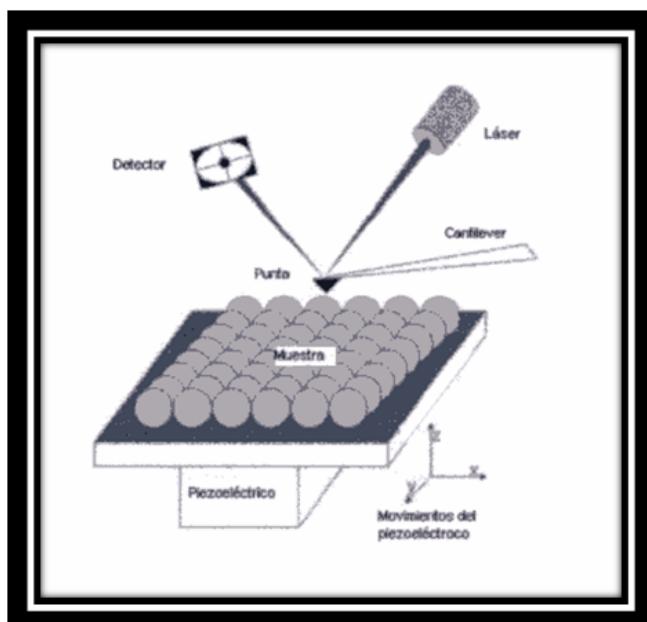


Figura 2.23. Esquema del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica⁶¹

Tabla 2.6 Tipos de modos del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica⁸¹.

Modo de operación	Esquema	Descripción
CONTACTO		Se miden las fuerzas repulsivas entre los átomos de la punta y los de la superficie de la muestra. Se utiliza principalmente en materiales duros, la distancia de trabajo es de entre 2 y 3 Å.
INTERMITENTE		Se utilizan tanto fuerzas repulsivas como atractivas, es similar al de contacto solo que la punta golpea a la muestra con una amplitud de vibración máxima. Es usado tanto en materiales duros como suaves. La distancia de trabajo es de entre 8 y 10 Å.
NO CONTACTO		Utiliza las fuerzas de atracción entre la punta y la muestra, se utiliza principalmente en materiales blandos, la distancia de trabajo es de alrededor de 10 Å.

2.4 Estado del Arte

Entender el comportamiento de la cristalización de los polímeros termoplásticos semicristalinos se ha convertido en una meta científica en las últimas décadas, lo que ha generado un tópico de gran controversia.⁷⁰ Tal y como lo muestran los antecedentes presentados en esta investigación, la mayoría de los estudios de la cinética de cristalización de los polímeros han sido realizados bajo condiciones isotérmicas basándose en la determinación del exponente de Avrami debido a que se relaciona con la morfología y el proceso que controla la cristalización. De forma alternativa al estudio directo de la cristalización, el análisis de la rugosidad de las superficies de polímeros termoplásticos cristalizados dinámica e isotérmicamente aplicando los conceptos de la geometría de fractales ha dado lugar a algunas hipótesis, una de ellas es que existe una estrecha relación entre la morfología (cristalina y/o amorfá) y la topografía superficial generada y un tema de discusión reciente es comó varía el exponente de rugosidad en función de las condiciones de cristalización. Tal discusión ha generado una serie de trabajos como lo son los reportados en el 2001 por Alanís, González y Guerrero⁷¹ quienes analizando el efecto de las condiciones de cristalización dinámica sobre las superficies de polipropileno isotáctico (*i*-PP) mediante el uso de la Geometría de Fractales, encontraron que el exponente de rugosidad de las superficies se incrementaba de $\zeta = 0.68$ a $\zeta = 0.82$ conforme aumentaba la rapidez de enfriamiento usada para cristalizar el polímero, en el 2002 Ortiz⁷² reportó que las superficies de PET enfriadas dinámicamente muestran un comportamiento autoafin cuyo exponente de rugosidad $\zeta = 0.70$, fue invariante ante las diferentes condiciones de cristalización dinámica, recientemente Olmos⁷³ en su trabajo “Análisis de autoafinidad de superficies de la poliamida 6 cristalizada dinámicamente, reportó que el exponente de rugosidad disminuye al aumentar la rapidez de enfriamiento.

Pocos son los autores que analizan la rugosidad de superficies plásticas haciendo uso la Geometría de Fractales, sin embargo la mayoría de los trabajos reportados que hacen uso de la Geometría de Fractales, se enfocan en la determinación de exponentes de rugosidad de superficies de fractura. Mandelbrot, es el precursor al introducir el concepto de Dimensión Fractal para caracterizar cuantitativamente superficies de fractura, E. Bouchaud⁷⁴ encontró un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en la superficie de fractura de una aleación comercial de aluminio 7475, McAnulty⁷⁵ encontró un valor de exponente de rugosidad de $\zeta = 0.6$ en superficies de acero obtenida mediante fatiga, M. Hinojosa y sus colaboradores⁷⁶⁻⁷⁷ obtuvieron un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en superficies de fractura de una superaleación base níquel (N18) y en una aleación de aluminio tipo A319, X. Guerrero⁷⁸ reportó un exponente de rugosidad de $\zeta = 0.6$ analizando el perfil de fractura de una hoja de aluminio, J.Niño⁷⁸ obtuvo un exponente de rugosidad $\zeta = 0.82$ analizando una superficie de fractura de un acero SAE 1018. Recientemente Guerra, Hinojosa, Reyes y González⁷⁹⁻⁸¹ quien analizando la autoafinidad de superficies de fractura lenta en vidrio sódico-cálcico encontró un exponente de rugosidad de 0.5 característico para la propagación de una fractura lenta y 0.8 para la propagación de una fractura rápida. Así mismo Garza Mendez⁸² encontró un exponente de autoafinidad de 0.8 analizando superficies de fractura en vidrio tratado con intercambio iónico. Guerrero y Reyes⁸³ encontraron un exponente de rugosidad $\zeta = 0.8$ en superficies de fractura de materiales plásticos.

Hasta el momento no se han reportado estudios que analicen el efecto de la cristalización isotérmica sobre la rugosidad generada en polímeros termoplásticos semicristalinos mediante el cálculo del exponente de rugosidad.

En base a lo reportado anteriormente y con el fin de profundizar en el conocimiento de la cristalización de polímeros y la geometría de fractales no sólo se convierte innovador analizar la variación del exponente de rugosidad de superficies plásticas de *i*-PP, PA6, PET, PEN y PEEK en función de la cristalización isotérmica, sino relevante, ya que los resultados obtenidos pudieran generar las bases de futuros desarrollos tecnológicos en el control de las propiedades de los termoplásticos.

3.- Parte Experimental.

3.1 Materiales

Los polímeros, todos grados comercial y utilizados tal como se recibieron (sin tratamientos previos), fueron los siguientes: 1- Polipropileno isotáctico de IDELPRO S.A, grado extrusión, (*i*-PP). 2-La Poliamida 6 fue Ultramid 60 de Celanese grado fibra en forma de pellet, (PA6). 3- Poli (tereftalato de etilen glicol) de COSA. S.A de C.V, (PET). 4- Poli (naftalenato de etilen glicol) proporcionado por la Dupont de Nemours en forma de películas de entre 45 y 70 μm de espesor (PEN), 5- Poli[-oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene-] o Polieteretercetona de VITREX 150P (PEEK). Los polímeros fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC).

3.2 Instrumentación

Para las muestras de PA6, i-PP, se utilizó un FTIR de Perkin Elmer, modelo Spectrum (Fig. 3.1) calibrado con poliestireno, y el PEEK, PEN y el PET se analizaron en el Laboratorio de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Paul Sabatier. Los análisis de SEC se llevaron a cabo en cromatógrafos waters, los análisis del PET y del PEN en la Universidad Paul Sabatier, del i-PP y de la PA6 en el Centro de Investigación en Química Aplicada y del PEEK se reportan los datos de la hoja técnica.

Para las determinaciones calorimétricas y el acondicionamiento de muestras se utilizó un equipo Perkin Elmer DSC 7D (Figs. 3.2 y 3.3), previamente calibrado con estándares de

Indio (In) y estaño (Sn). Para el análisis topográfico de las muestras acondicionadas se empleó un microscopio de fuerza atómica Quesant Q- Scope 250 en modo intermitente.



Figura 3.1. Espectroscopio de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum



Figura 3.2. Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC 7D



Figura 3.3. Detalle de la celda del calorímetro Perkin Elmer DSC 7D mostrando los porta muestras

3.3 Metodología

3.3.1 Preparación de muestras

Se prepararon películas delgadas de 1 mm de espesor aproximadamente por prensado con una plancha de calentamiento, entre placas aluminio o de teflón (Fig. 3.4), a temperaturas superiores a la de fusión al equilibrio de los respectivos materiales, esto es *i*-PP a 200 °C, PA6 a 280 °C, el PET a 285°C y el PEEK a 300°C. Con respecto al PEN ya que su presentación es en hojas delgadas, estas se utilizaron sin formado por termo-prensado, de las muestras se recortaban discos de diámetros menores al tamaño de los portamuestras del calorímetro (Fig. 3.3), es decir menores a 5 mm y de peso fuese entre 5 y 10 mg.



Figura 3.4. Plancha de calentamiento con placas de aluminio y termopar para la preparación de las muestras.

3.3.2 Cinética de cristalización isotérmica.

Las muestras se colocaban en el DSC con atmósferas de nitrógeno (100 ml/min), dejando la cara superior de las muestras sin hacer contacto con el porta muestras, éstas se calentaban a una temperatura (T_t), aproximadamente entre 5-20°C por encima de la temperatura de fusión al equilibrio del polímero, durante 3 minutos. Inmediatamente después se enfriaba súbitamente hasta la temperatura de cristalización (T_c), a partir del momento en que se llegaba a la T_c deseada, se comenzaba a registrar la isotermia de cristalización durante el tiempo necesario para completarla. En la Tabla 3.1 se reportan las temperaturas T_t y T_c para cada polímero.

Tabla 3.1 Temperatura de tratamiento (T_t) y temperaturas de cristalización para los polímeros analizados.

Muestra	T_t (°C)	T_c (°C)
<i>i</i> -PP	200	115, 119, 123, 127, 129, 131, 133
PA6	280	187, 195, 197, 201, 205, 207, 211
PET	285	213, 217, 221, 223, 225
PEN	300	200, 210, 220, 230, 240
PEEK	395	303, 305, 307, 309, 311, 315, 317, 319, 321

Las curvas de las exotermas de cristalización se corrigieron restando las líneas base, las cuales se construyeron mediante aproximaciones sucesivas, de acuerdo al método reportado previamente⁶⁶, utilizando para ello un programa en Excel, a manera de ejemplo en la Fig. 3.5 se muestra la exoterma de cristalización del PA6 a $T_c = 197$ °C tal y como la reporta el software del DSC así como la construcción de la línea base.

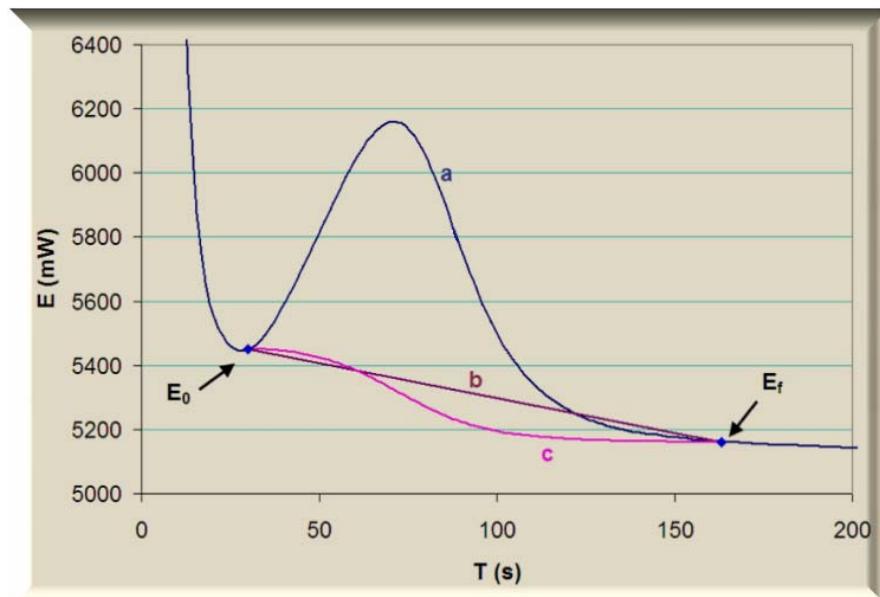


Figura 3.5 Exotérma de cristalización de la PA6 cristalizada a $T_c = 197$ °C y la construcción de su línea base

Donde:

a : es la curva DSC original.

b : es la 1^a aproximación de la línea base.

c : es la aproximación final de la línea base.

La figura 3.6 muestra la exoterma corregida, la figura 3.7 la integración correspondiente que representa el grado de conversión en función del tiempo indicando la determinación del tiempo medio de cristalización, cuyo valor inverso representa la rapidez de cristalización.

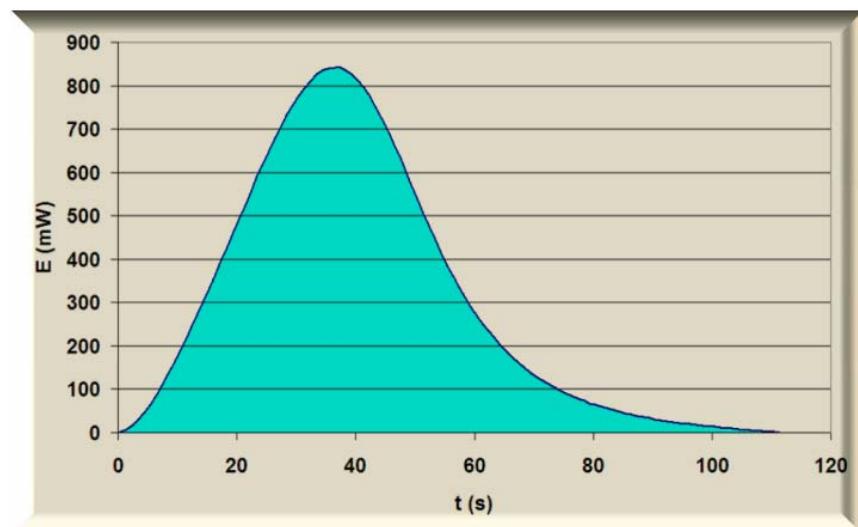


Figura 3.6. Exotérmica de cristalización corregida del PA6 que corresponde a la figura 3.5.

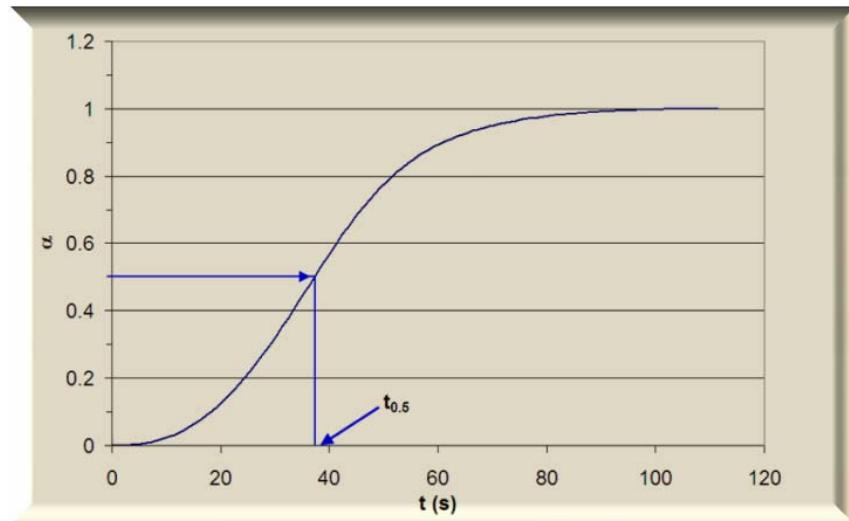


Figura 3.7 Grado de conversión del PA6 cristalizado a $T_c = 197 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3.3.3 Topografía y análisis de autoafinidad

La determinación de la topografía se efectuó sobre las superficies libres de las muestras cristalizadas isotérmicamente en el DSC, para cada muestra de diferente polímero y a diferente T_c , se obtuvieron entre 5 y 9 imágenes de AFM en modo intermitente, a una frecuencia de entre 1 y 2.5 Hz con una resolución de 512 x 512 datos de altura y con tamaños de barrido de entre 5 y 100 μm .

La autoafinidad de las superficies se determinó analizando los datos topográficos de las imágenes mediante el método de ancho de banda variable utilizando la covarianza con el tratamiento estadístico sugerido en trabajos previos⁵⁴ y que fueron descritos en el apartado 2.2.2 de esta tesis.

4.- Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los materiales plásticos

De la caracterización por espectroscopia de infrarrojo se identificaron las principales bandas de los grupos funcionales que deberían constituir cada uno de los cinco polímeros bajo estudio (Tablas 4.1 a 4.5), y además se compararon los espectros con otros reportados en la literatura, las referencias se indican en seguida: Polipropileno⁸⁴, poliamida 6⁸⁵, poli(tereftalato de etilenglicol)⁸⁶, poli (naftalenato de etilen glicol)⁸⁷ y Poli eter éter cetona³⁸.

En los cinco casos se pudo tener seguridad de que la estructura química es la esperada.

Tabla 4.1 Bandas características encontradas en el espectro FTIR del i-PP

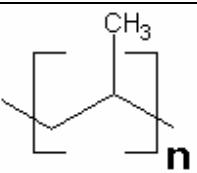
	
Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)
CH ₂ , CH ₃	2720 – 2954 (Bandas múltiples)
CH ₂ Tijereteo	1450
Balanceo simétrico CH ₃	1370

Tabla 4.2 Bandas características encontradas en el espectro FTIR de la PA6

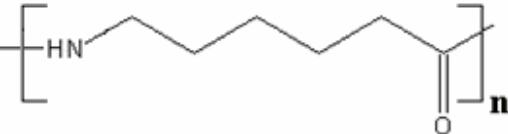
	
Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento N-H	3300
Estiramiento C=O, (Amida I)	1635
Balanceo N-H (Amida II)	1545
Estiramiento asimétrico CH ₂	2941
Estiramiento simétrico CH ₂	2874

Tabla 4.3 Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PET

Asignacion	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento O-C-C	1125
Estiramiento C-C(=O)-O	1244
Estiramiento C=O	1727
Estiramiento Aromático C-H	3050
CH ₂ Tijereteo	1462

Tabla 4.4 Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PEN

Asignacion	Número de onda (cm ⁻¹)
CH ₂ Tijereteo	1477
Estiramiento Aromático C-H	3045
Estiramiento C-C(=O)-O	1200
Estiramiento O-C-C	1075
Estiramiento C=O	1800

Tabla 4.5 Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PEEK

Asignacion	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento C-H aromático	3050
Estiramiento C=O	1660
Estiramiento asimétrico C-O-C	1228

También se tiene la certeza de que todos los polímeros tienen un alto peso molecular, primero por su consistencia termoplástica y segundo porque a aquellos en los que el proveedor no reporta en las hojas técnicas y que el análisis fuese viable, se les determinó sus peso molecular mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC o GPC). En la tabla 4.6 se reportan sus características de peso molecular.

Tabla 4.6 Pesos moleculares de los polímeros bajo estudio

Muestra	Pesos moleculares g/mol		Indice de Polidispersidad MWD
	Mn	Mw	
i-PP	45,117	232,066	5.1
PA6	34,313	69,882	2
PET	9,557	22,654	2.4
PEN	-	-	-
PEEK	14,000	-	-

4.2 Cinética de cristalización

Considerando que se desea analizar el efecto de las condiciones de cristalización sobre la rugosidad de la superficie en los cinco polímeros estudiados, fue necesario determinar los intervalos de temperatura en donde se tuvieran rapideces de cristalización suficientemente altas como para hacer viable el estudio, que los diferenciales de rapidez fueran suficientemente notorios como para hacer la diferenciación entre diferentes temperaturas de cristalización y considerando que la morfología cristalina pudiera ser determinante de la rugosidad de superficie, y que puede ser estimada mediante el exponente de Avrami, se llevó a cabo el análisis cinético mediante calorimetría diferencial de barrido.

4.2.1. Cinética de cristalización del i-PP.

Después de una serie de experimentos exploratorios, se determinó el intervalo de temperaturas de entre 115 °C y 133 °C, escogiéndose siete temperaturas de cristalización que fueron: 115, 119, 123, 127, 129, 131 y 133°C. En la figura 4.1 se reportan las isotermas de cristalización correspondientes, después de haberles borrado la historia térmico – mecánica al calentar las muestras por 3 min. a 200 °C (20°C por encima de su temperatura de fusión al equilibrio), y de haberlas corregido por línea base.

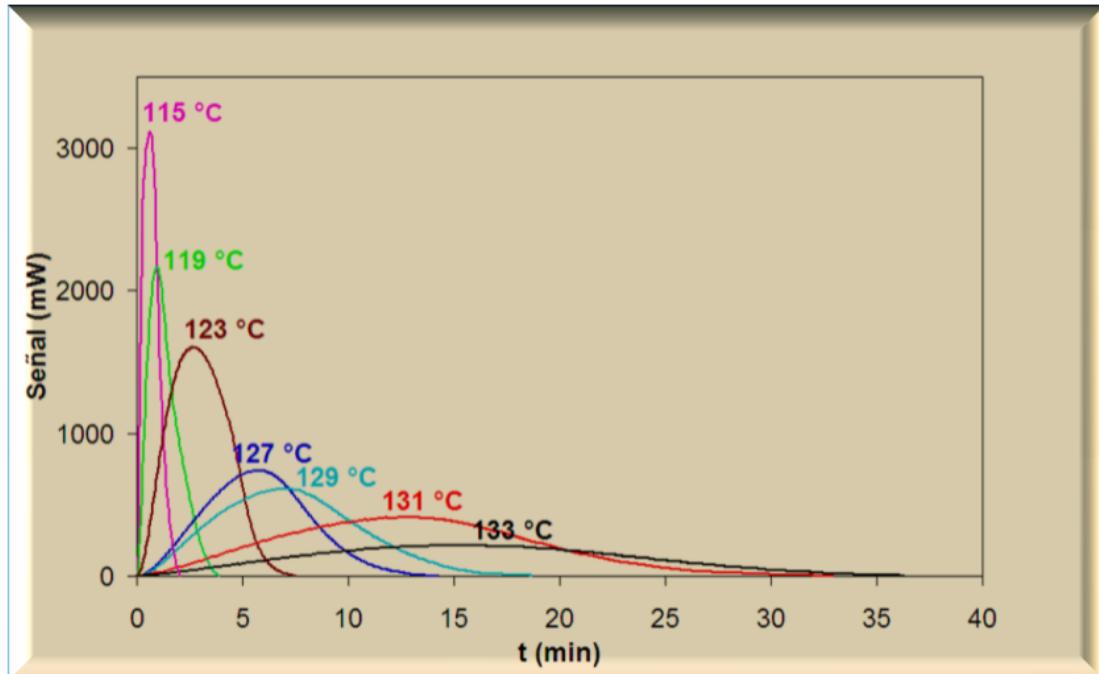


Figura 4.1. Isotermas de cristalización del *i*-PP, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterma.

Como se puede apreciar, además de la información mencionada en el párrafo anterior, se determina también el tiempo necesario para que la cristalización sea completa, tiempo que, como se esperaba incrementa con la temperatura de cristalización.

Como paso intermedio en la determinación de las integrales estandarizadas de las curvas de la figura 4.1, estas gráficas representan la cristalinidad relativa (α), o grado de cristalinidad con respecto al máximo alcanzable por el polímero. En la figura 4.2 se representan las gráficas de α contra el tiempo de cristalización (t), observándose la forma sigmoidal típica de este tipo de curvas.

Las correspondientes gráficas de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ Vs. t , o gráficas de Avrami se muestran en la figura 4.3, observándose un buen ajuste al modelo, de la pendiente se obtiene el llamado exponente de Avrami (n) y de la ordenada al origen la constante de velocidad, estos datos se reportan en la tabla 4.7, donde también se reportan las rapideces de cristalización como

el inverso del tiempo medio de cristalización. Los valores de n obtenidos, coinciden con datos reportados en la literatura^{9,17} y mostrados en la sección 2.1.4.1.2.

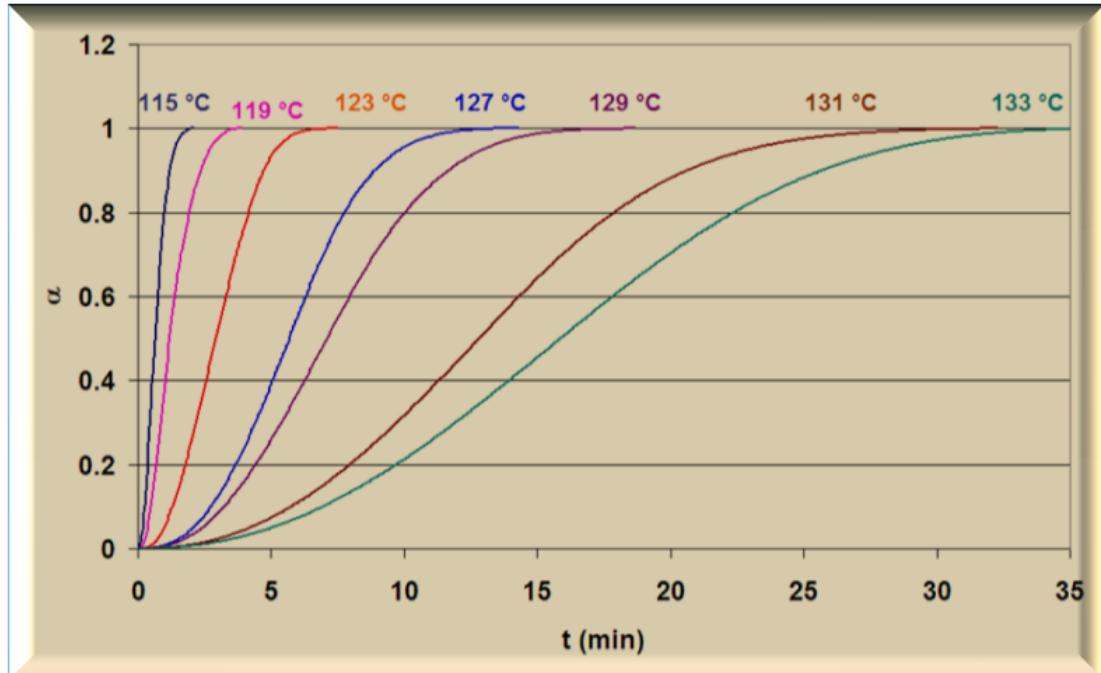


Figura 4.2. Cristalinidad relativa vs. tiempo del i-PP, se indican las temperaturas de cristalización

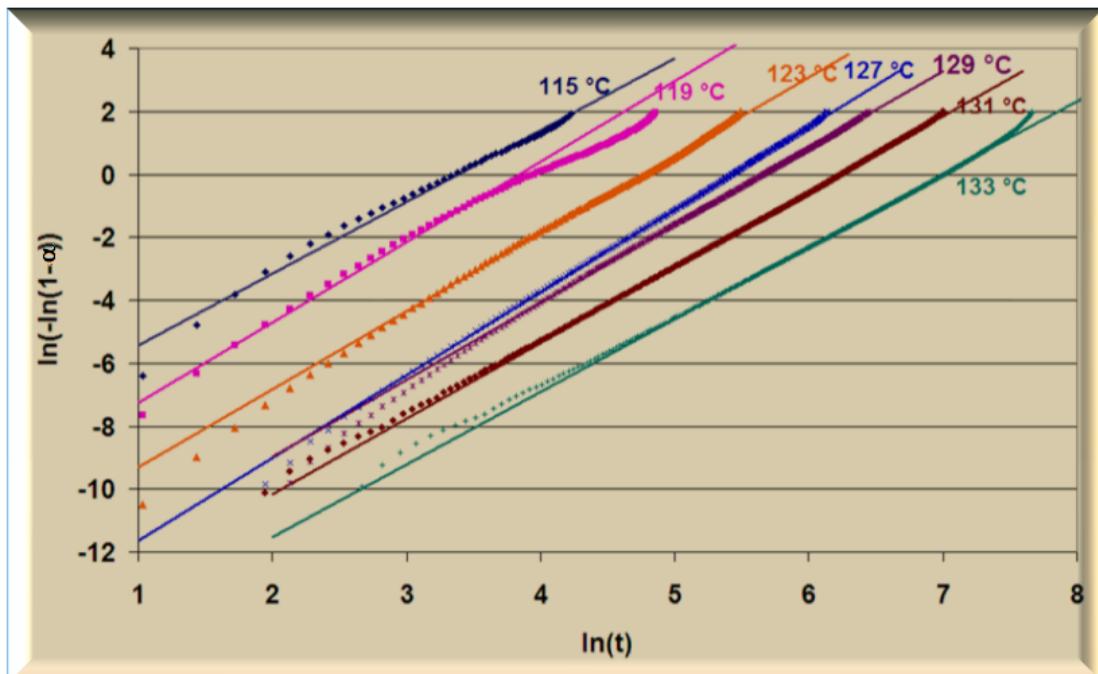


Figura 4.3. Gráfico de Avrami para las isotermas de cristalización del *i*-PP, se indican las temperaturas de cristalización

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del *i*-PP.

Tc (°C)	n	K (s ⁻ⁿ) X10 ⁷	1/t _{0.5} (s ⁻¹) X10 ²
115	2.2	9357	4.43
119	2.6	1762	2.42
123	2.5	76.9	0.98
127	2.6	6.4	0.50
129	2.5	9.1	0.40
131	2.4	3.2	0.22
133	2.3	0.9	0.11

Como se observa en la tabla anterior, tanto el exponente de Avrami como la rapidez de cristalización parecen ser función de la Tc, por lo que se construyeron gráficas con estas dos variables en función de la temperatura de cristalización (Fig. 4.4). Aquí podemos apreciar que $1/t_{0.5}$ es función inversa de Tc, indicando que se trabajó en el rango de temperaturas donde el proceso de cristalización es determinado por la nucleación.

El exponente de Avrami, que está alrededor de 2.5, parece decrecer a bajas temperaturas, aunque dicha disminución no es posible de ser interpretada ya que el modelo de Avrami solo considera valores enteros de n.

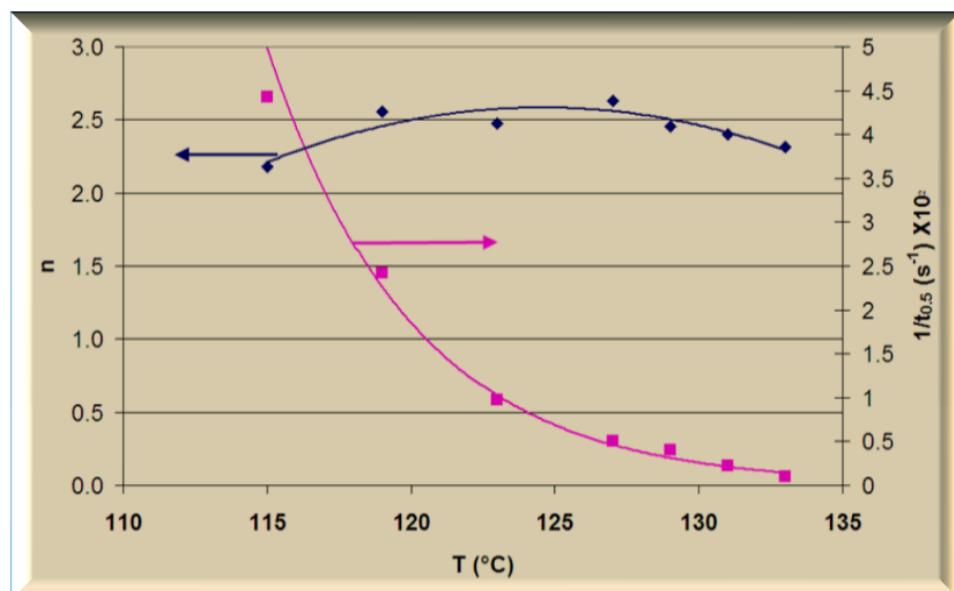


Figura 4.4. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del *i*-PP

4.2.2. Cinética de cristalización de la poliamida 6.

En la figura 4.5 se muestran las isotermas de cristalización de 7 muestras de poliamida 6 a temperaturas en el intervalo de entre 187 y 211 °C a las que se les borró previamente las historias térmicas y mecánica por calentamiento durante 3 minutos a 20 °C por encima de la temperatura de fusión al equilibrio ($T_m^o = 260^{\circ}\text{C}$). Como se puede apreciar la tendencia de las curvas, al igual que en el i-PP, sigue el comportamiento esperado, se desplazan hacia mayores tiempos y tardan más en completar la cristalización. Igualmente la cristalinidad relativa en función del tiempo para cada temperatura de cristalización se reporta en la figura 4.6, teniendo también un comportamiento sigmoidal esperado.

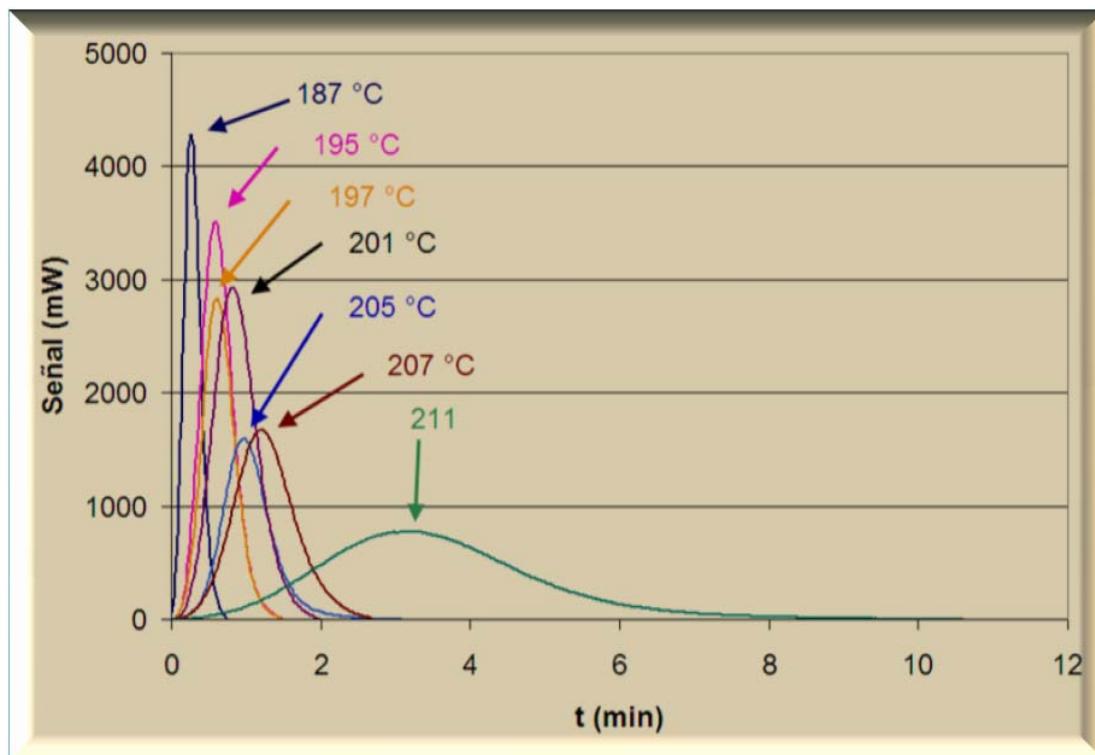


Figura 4.5. Isotermas de cristalización de la poliamida 6, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterma.

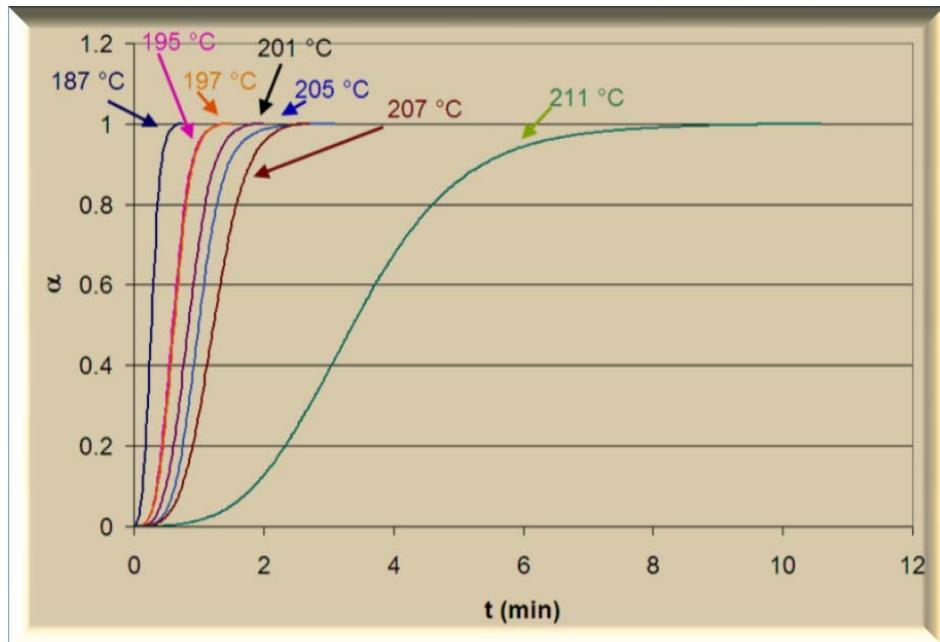


Figura 4.6. Cristalinidad relativa vs. Tiempo de la poliamida 6, se indican las temperaturas de cristalización

En la Figura 4.7 se grafican las funciones de Avrami para cada isoterma, se aprecia un buen ajuste a las líneas rectas que predice el modelo, teniendo de nuevo variaciones que ameritan su análisis mediante graficado.

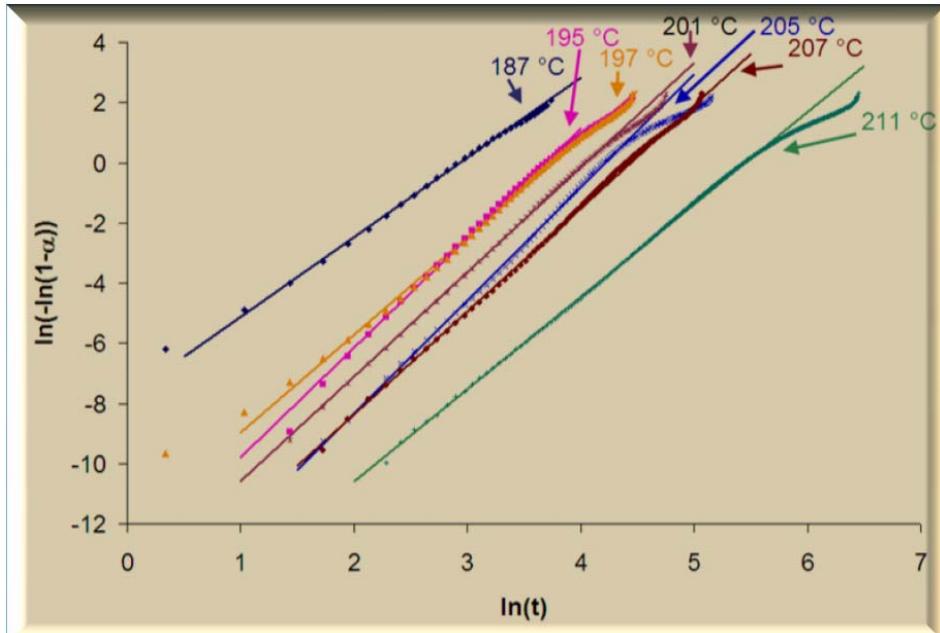


Figura 4.7. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización de la poliamida 6

En la tabla 4.8 se presentan estos datos, junto con las constantes de velocidad (K) y la rapidez de cristalización, las gráficas correspondientes están en la figura 4.8, se puede concluir también que todas las isoterma, están a temperaturas en el intervalo de control de la cristalización por la nucleación y además podemos observar de nuevo que a excepción de la isoterma 211 °C, todas distan de ser números enteros, el comportamiento de “ n ” parece disminuir en los extremos de la curva (altas y bajas temperaturas, el promedio es de $n = 3.3$.

Tabla 4.8. Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica de la PA6

T(°C)	n	$K(s^{-n}) \times 10^7$	$1/t_{0.5} (s^{-1}) \times 10^3$
187	2.65	4194.80	61.80
195	3.66	13.99	27.84
197	3.25	48.57	26.88
201	3.76	1.28	16.71
205	3.48	7.70	19.84
207	3.42	2.50	13.58
211	3.07	0.55	4.94

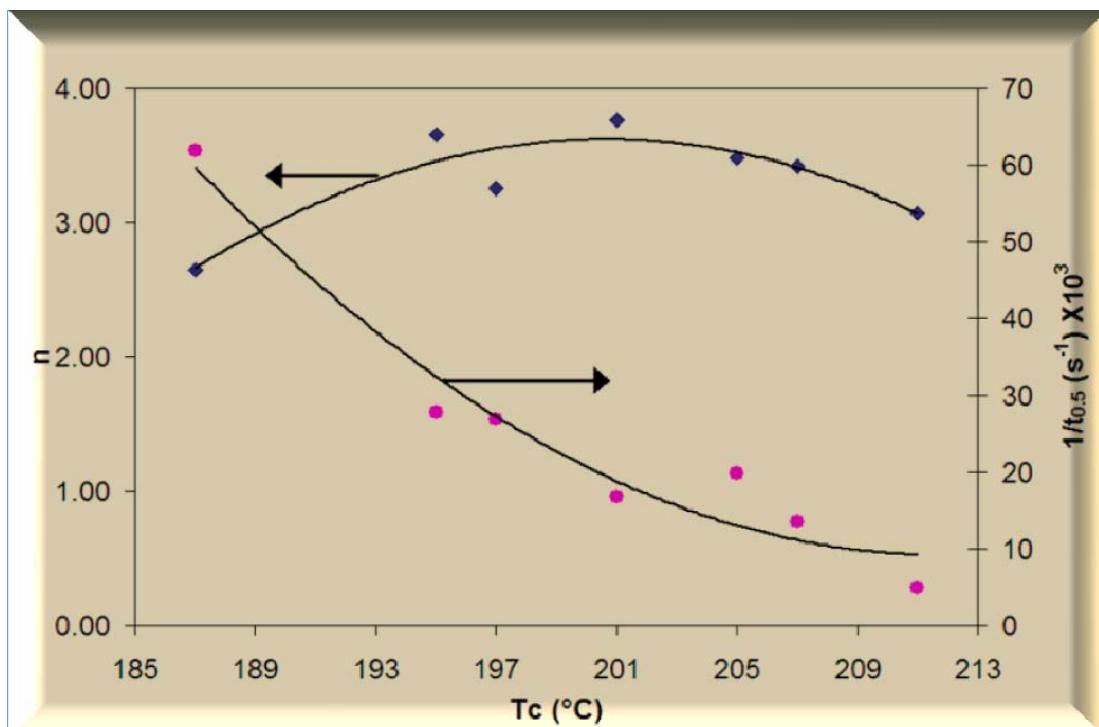


Figura 4.8. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización de la poliamida 6

4.2.3. Cinética de cristalización del PET.

Las isoterma de cristalización del PET, en el intervalo de 213 a 225 °C, después de ser tratadas a 285°C por 3 minutos, se muestran en la figura 4.9, en estos experimentos se encontró que a altas temperaturas, (223 y 225 °C), las isoterma parecen tener carácter bimodal, lo que puede indicar que sucede la cristalización secundaria, la cual se refiere a la formación de laminitas más delgadas en el interior de las esferulitas.

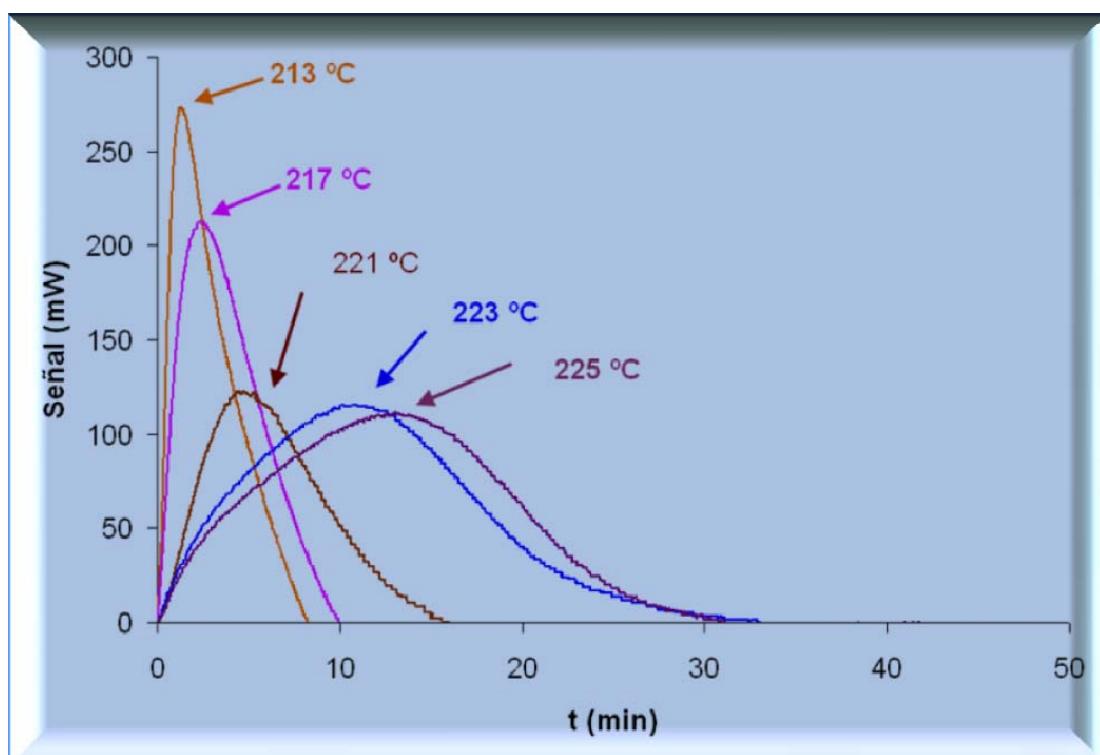


Figura 4.9. Isoterma de cristalización del PET, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterma.

Las gráficas de la cristalinidad relativa en función de la temperatura se presentan en la figura 4.10, como era de esperarse las gráficas tienen forma de “S” y las correspondientes a las temperaturas de 223 y 225 °C son similares entre sí y se diferencian de las de menor temperatura.

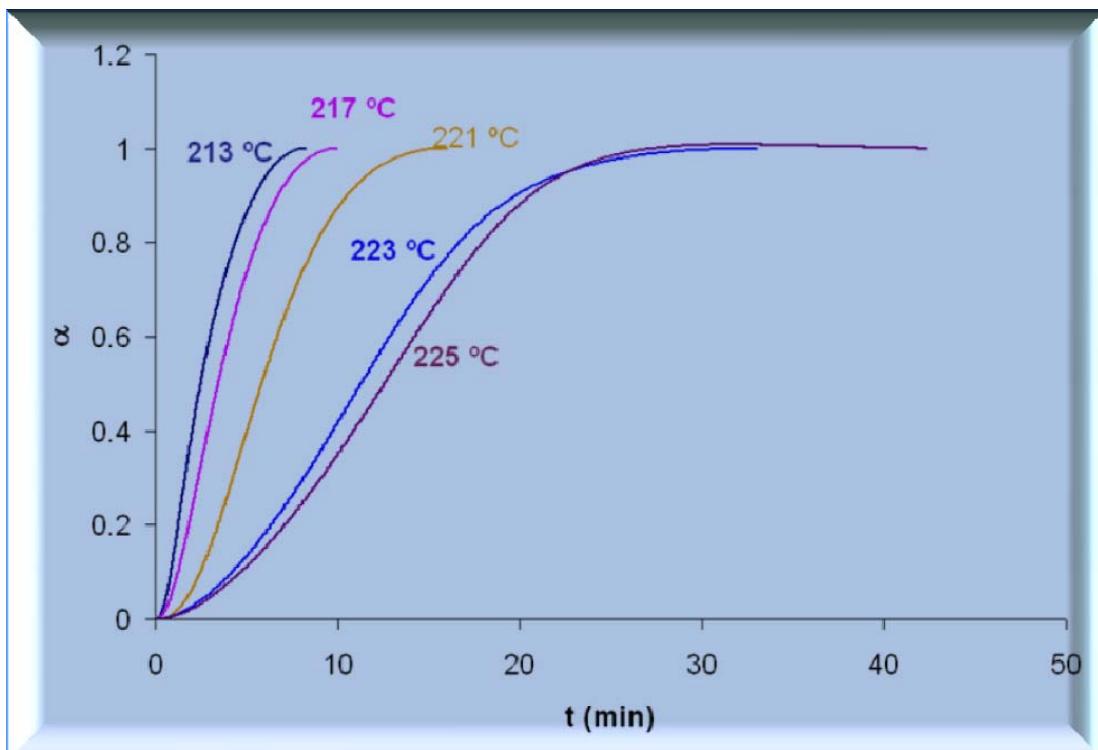


Figura 4.10. Cristalinidad relativa vs. tiempo del PET, se indican las temperaturas de cristalización

Las gráficas de Avrami se muestran en la figura 4.11, estos datos coinciden con lo reportado en la literatura^{5,32} y mostrados en la sección 2.1.4.3.2, encontramos que las gráficas de las isotermas a 223 y 225 °C son muy similares entre sí, y la isotermia a 221 °C parece indicar una transición entre bajas y altas temperaturas, para justificar o negar estas observaciones se requiere de más trabajo experimental fuera del alcance de este proyecto.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PET

T(°C)	n	K(s ⁻ⁿ)X10 ⁷	1/t _{0.5} (s ⁻¹) X10 ³
213	2.3	119	6.7
217	2.1	123	4.83
221	2.5	4.06	2.85
223	2.0	17.2	1.48
225	2.0	10.9	1.33

Los datos cinéticos obtenidos de las gráficas de la figura 4.11, se reportan en la tabla 4.9, y se grafican en la figura 4.12, aquí encontramos que “n” varía poco alrededor de 2.2 y que también en este caso estamos en el intervalo de temperaturas donde la cristalización está controlada por la formación de los núcleos secundarios termodinámicamente estables

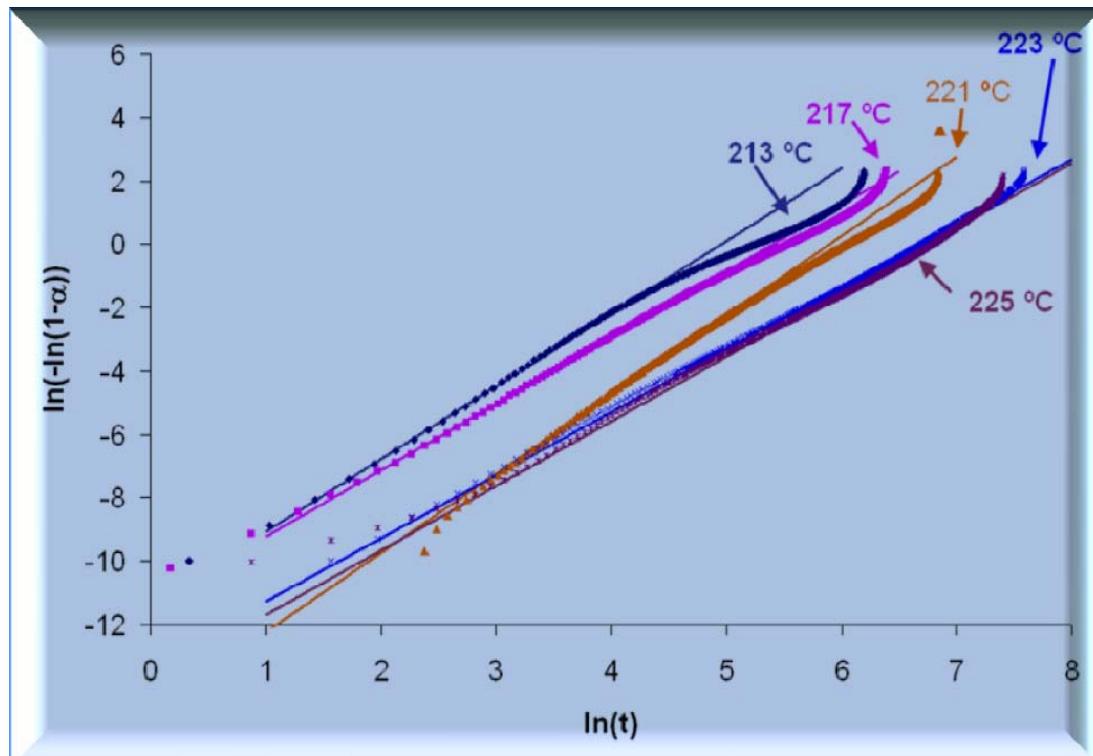


Figura 4.11. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PET

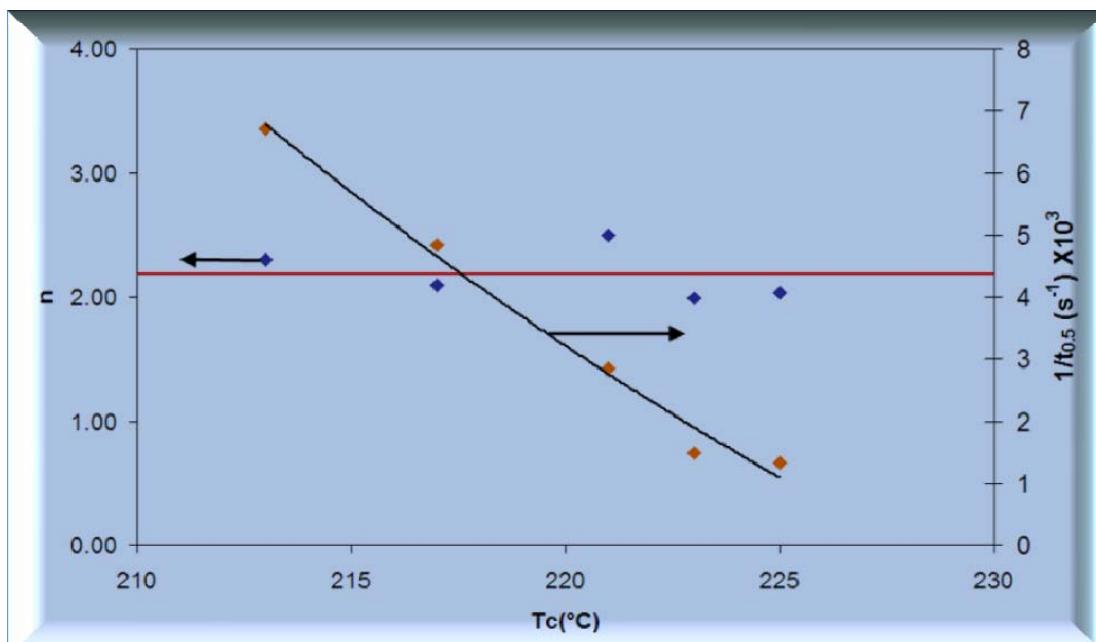


Figura 4.12. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PET

4.2.4. Cinética de cristalización del PEN.

En las figuras 4.13 y 4.14 se muestran las isotermas de cristalización y las gráficas de cristalinidad relativa en función del tiempo del PEN en el intervalo de temperaturas de entre 200 a 240 °C, las muestras fueron acondicionadas previamente por 3 minutos a 395 °C. Las isotermas como el grado relativo de cristalización tienen un comportamiento “normal”, semejante al *i*-PP y la poliamida 6, no apreciándose ninguna “anomalía” que pudiese indicar cristalización secundaria u otro fenómeno que cambie la forma de las isotermas y sus integrales, sin embargo al construir las gráficas de Avrami, (Fig. 4.15), se observa, sobretodo a una temperatura de cristalización de 240 °C, una desviación substancial del modelo de Avrami, a tiempos cortos parece haber diferencias en el fenómeno de nucleación y crecimiento. Es decir, o cambia la dimensionalidad del crecimiento de los cristales o se modifica el carácter de homogeneidad o heterogeneidad de la nucleación.

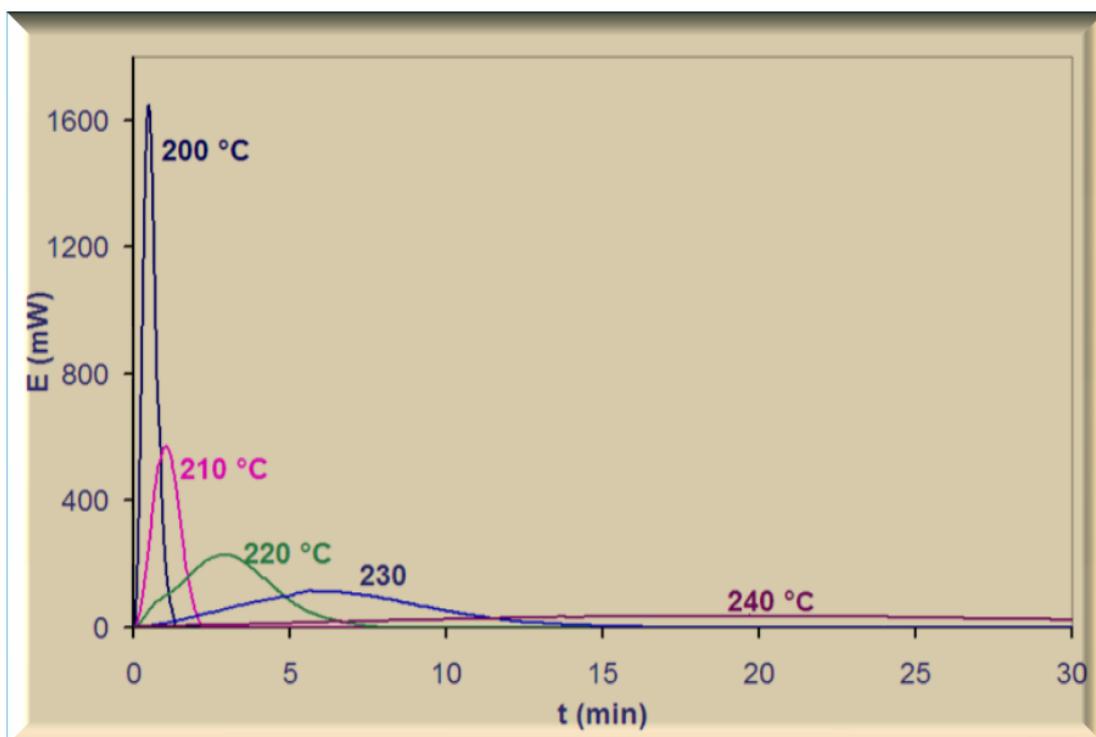


Figura 4.13. Isotermas de cristalización del PEN, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterma.

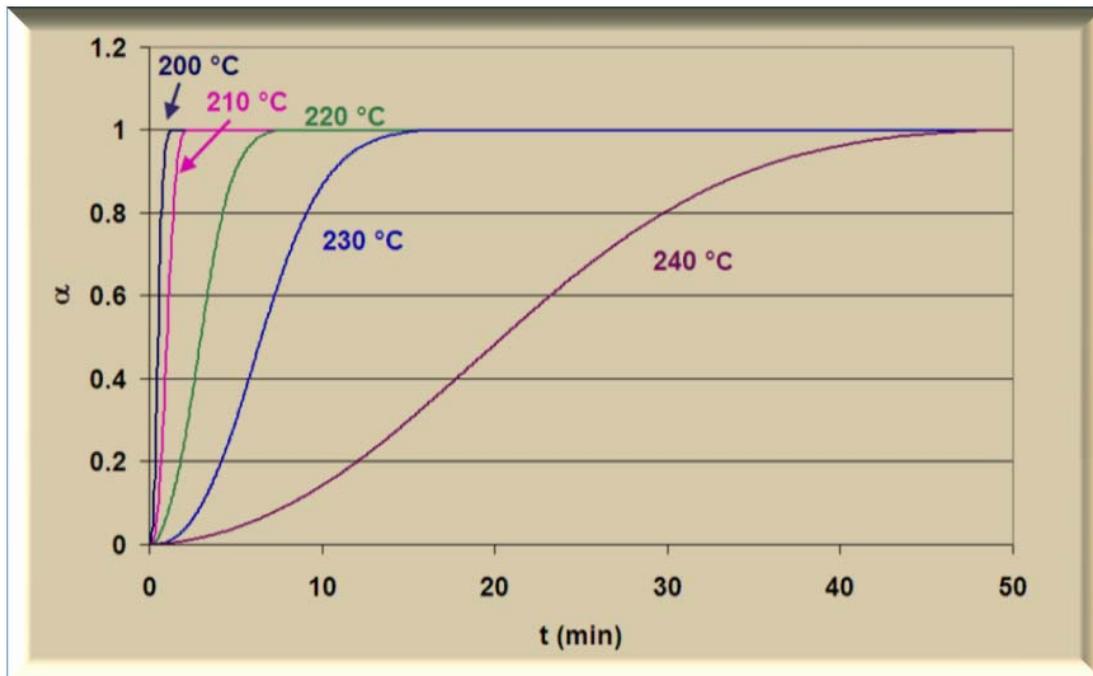


Figura 4.14. Cristalinidad relativa vs. Tiempo del PEN, se indican las temperaturas de cristalización

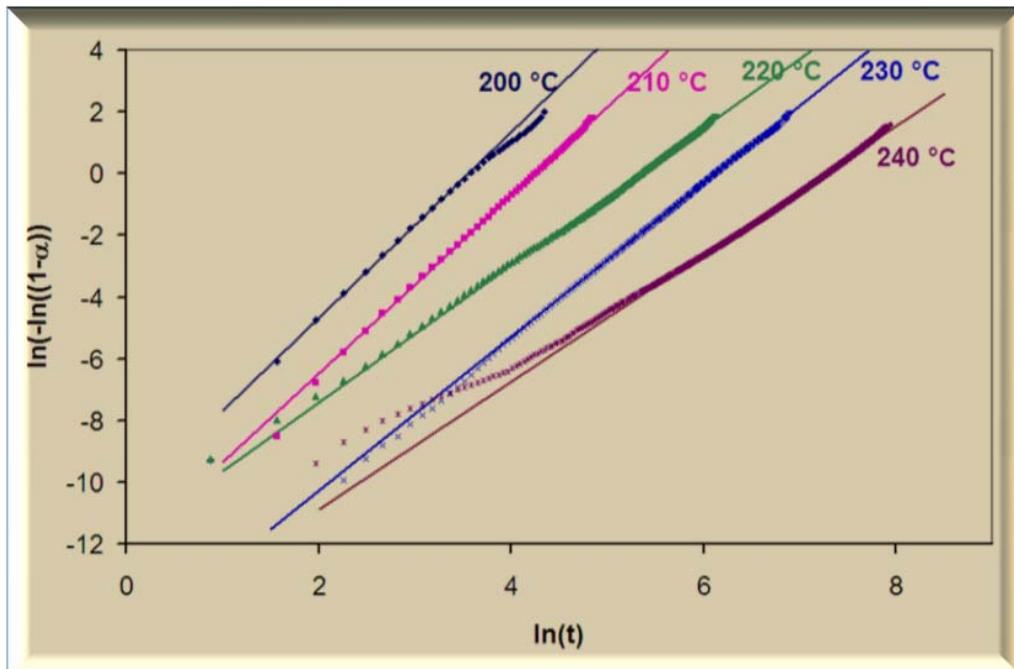


Figura 4.15. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEN

En la tabla 4.10 y figura 4.16 se muestra el comportamiento de los parámetros cinéticos de la ecuación de Avrami y la rapidez de cristalización, el intervalo de temperatura de cristalización está en donde el proceso está determinado por la nucleación, y además el exponente de Avrami se va reduciendo de 3 a 2 conforme aumenta la temperatura, estos valores y la tendencia a disminuir con la temperatura coinciden con lo reportado en la literatura^{9,33} y mostrado en la sección 2.1.4.4.2, esta tendencia es indicativa de un cambio en las características del fenómeno de nucleación y crecimiento. El valor de 2 implica nucleación homogénea y crecimiento unidimensional o nucleación heterogénea con crecimiento bidimensional.

Tabla 4.10. Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PEN

Tc (°C)	n	K(s ⁻ⁿ)X10 ⁶	1/t _{0.5} (s) X10 ²
200	3.01	22.2	3.21
210	2.88	4.86	1.61
220	2.22	7.11	0.56
230	2.49	0.23	0.26
240	2.07	0.30	0.08

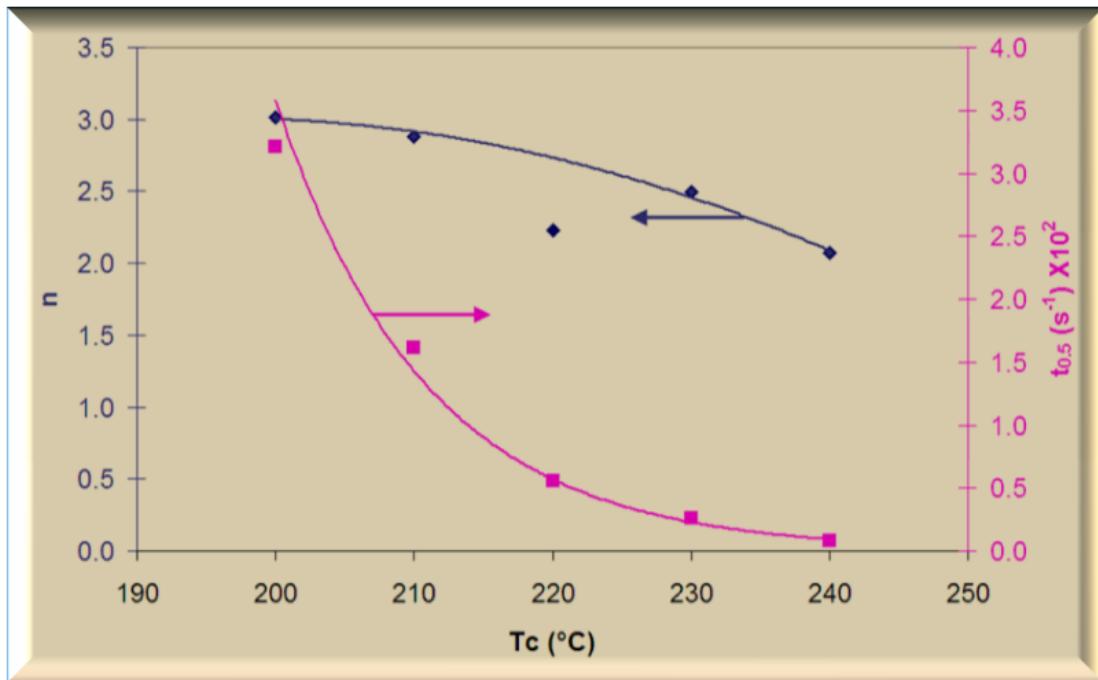


Figura 4.16. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEN

4.2.5. Cinética de cristalización del PEEK

El PEEK fue cristalizado a 7 temperaturas entre 303 °C y 321 °C, partiendo de muestras tratadas a 395 °C para eliminar toda orientación remanente del proceso de preparación de las muestras. En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las isotermas y el grado de cristalización relativo en función de la temperatura. Al igual que para el i-PP, la poliamida 6 y el PEN, las gráficas no muestran perturbaciones que pudiesen indicar fenómenos como la cristalización secundaria .

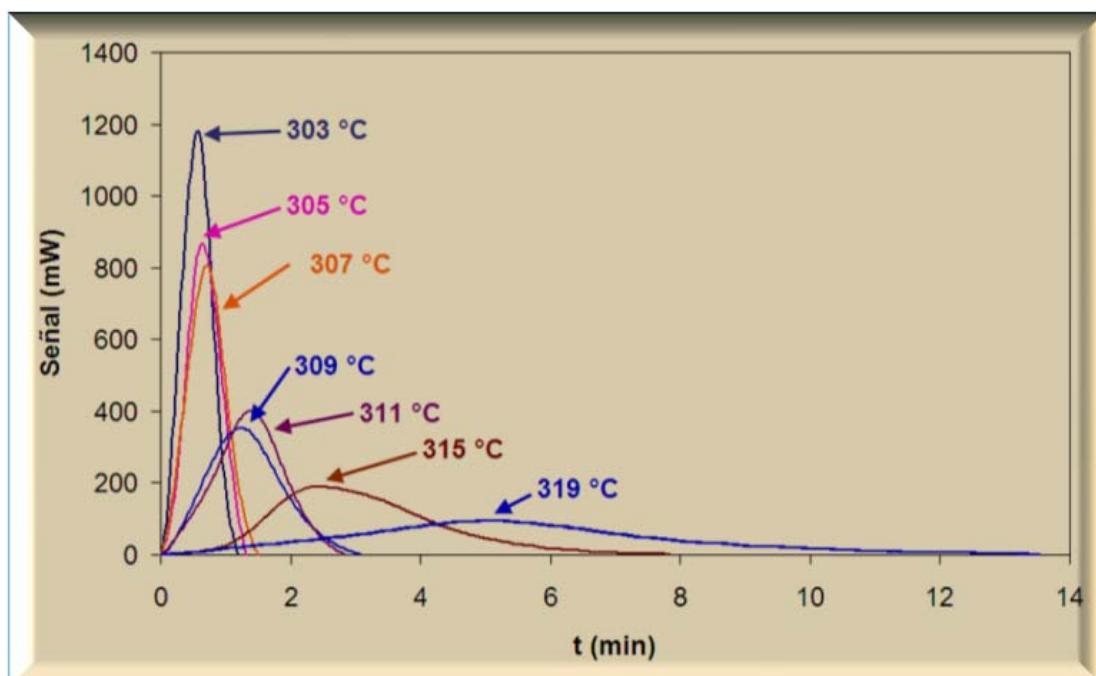


Figura 4.17. Isotermas de cristalización del PEEK, se indican las temperaturas de cristalización para cada isotermia.

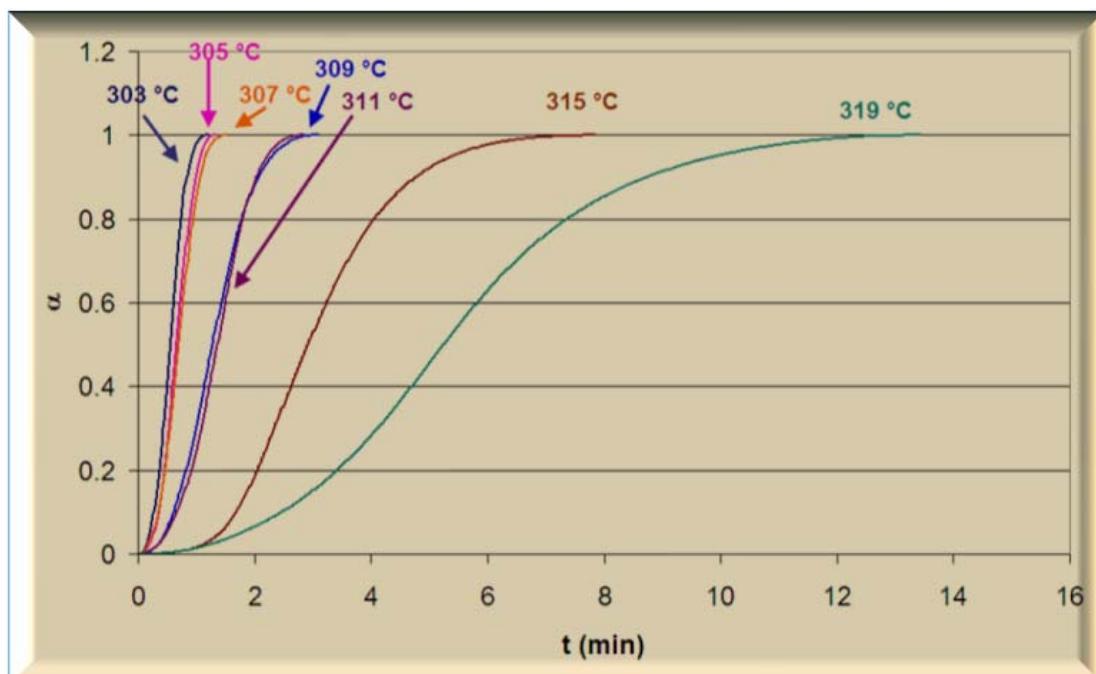


Figura 4.18. Cristalinidad relativa vs. Tiempo del PEEK, se indican las temperaturas de cristalización

En la figura 4.19 se aprecia que las gráficas se ajustan al modelo de Avrami, con excepción a la curva correspondiente a la cristalización a 315 °C. El exponente de Avrami no cambia con la temperatura y resulta fraccionario, $n \sim 2.4$, lo cual no coincide con reportes en la literatura^{9,42} y mostrados en la sección 2.1.4.5.2, aunque hay que considerar que los valores de n reportados son para temperaturas de cristalización muy superiores a las de los experimentos realizados en este proyecto. El intervalo de temperaturas está en la región donde el crecimiento está controlado por la nucleación.

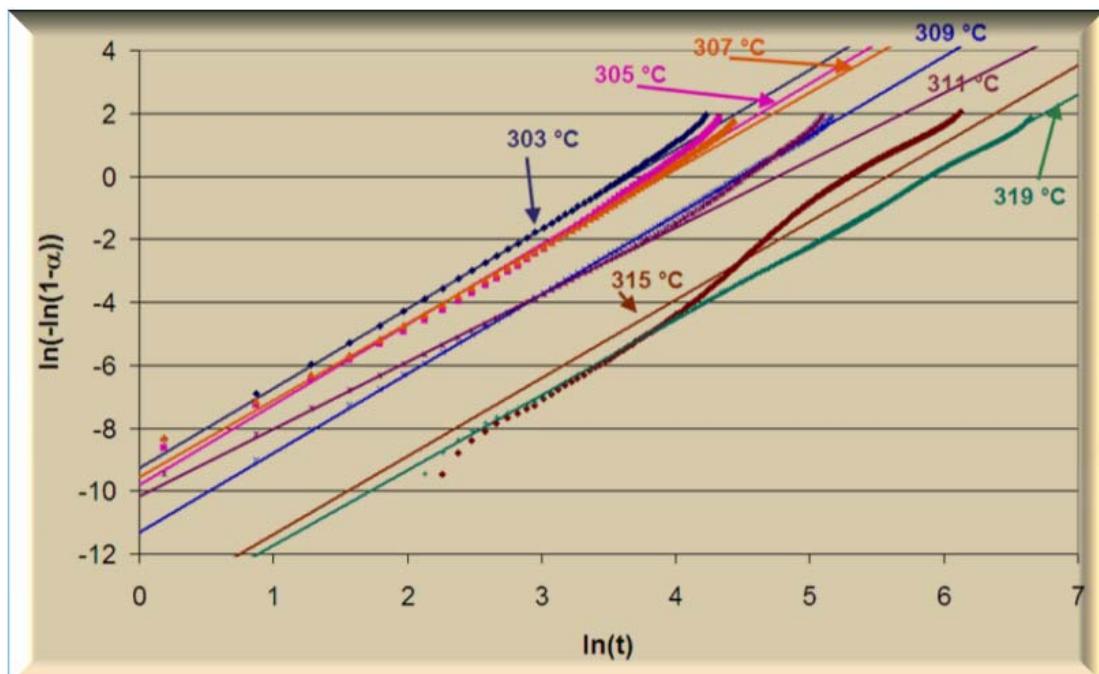


Figura 4.19. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEEK

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PEEK

Tc	n	K(s^{-n})X10 ⁷	1/t _{0.5} (s) X10 ³
303	2.5	94.01	30.31
305	2.6	18.90	25.43
307	2.4	69.96	23.97
309	2.5	12.23	13.03
311	2.1	37.71	12.24
315	2.5	0.12	5.71
319	2.4	0.73	3.18

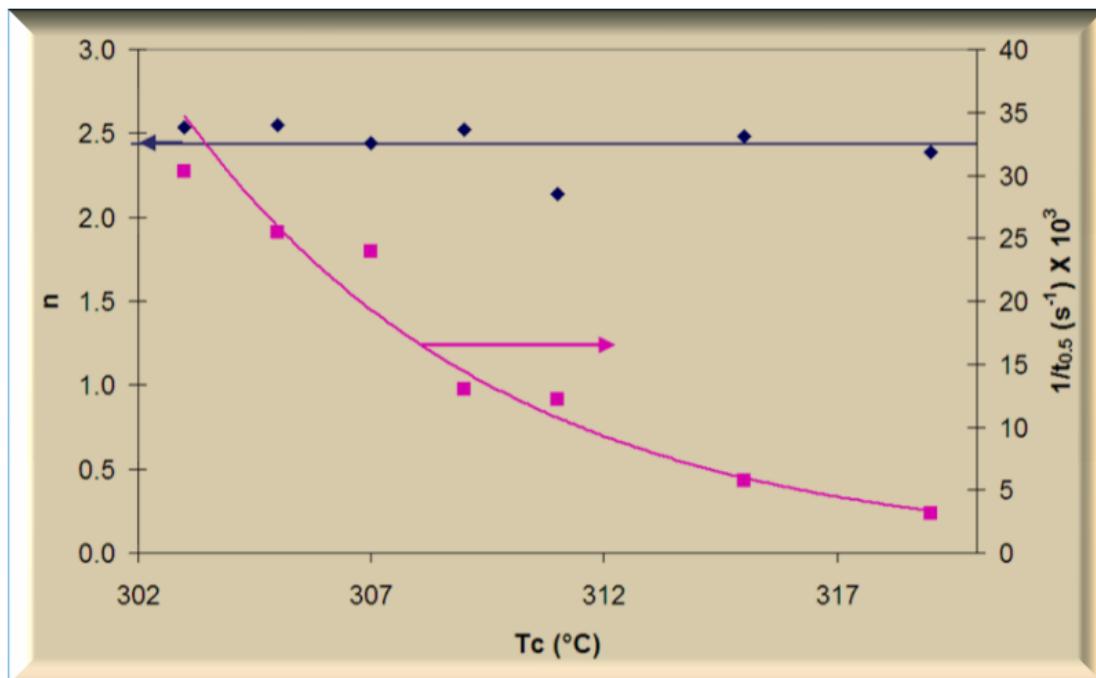


Figura 4.20. Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEEK

4.3 Análisis de superficies y autoafinidad

4.3.1. Superficies y autoafinidad del *i*-PP

En las figuras 4.21 a 4.23 se muestran algunas imágenes de las topografías, obtenidas mediante AFM de muestras de *i*-PP cristalizado a 115 °C, a esta temperatura de cristalización, la rapidez de cambio de estado es la mayor, encontrando aún así los dominios esferulíticos bien definidos, apreciándose también la dirección de crecimiento de las laminitas. El diámetro promedio aproximado de las partes esferulíticas que componen la superficie analizada, el cual fue obtenido a partir de todas las imágenes de cristalización a esta temperatura, fue de 15 μm. Estas topografías de superficie ya se habían reportado anteriormente¹⁶ en muestras de i-PP cristalizado dinámicamente entre 1 y 100 °C/min.

La cristalización a 119 °C muestra topografías donde también se observan claramente las esferulitas, (Figs. 4.24 a 4.26), pero nos encontramos que los tamaños estimados son de mayor diámetro, aproximadamente de 45 µm, y además se aprecia con mayor claridad la dirección de crecimiento de las laminitas que en las muestras cristalizadas a 115 °.

Así la topografía de las muestras cristalizadas a mayores temperaturas (123, 127, 131 y 133 °C), muestran, como se observa en las figuras de 4.27 a 4.35, diámetros crecientes con la temperatura de cristalización, los cuales no fueron posible medir debido a que por lo general exceden el tamaño del barrido por parte del AFM. Se puede observar que las esferulitas de las muestras cristalizadas a 123 °C son mayores a 60 µm, y que las demás son mayores a los 100 µm. También se observa que al aumentar la Tc, se definen mejor las líneas relacionadas a las laminitas. Esta última observación puede explicarse suponiendo que entre mayor temperatura, las laminitas son más gruesas, la viscosidad del fundido es menor y el tiempo requerido para la cristalización a esta temperatura es mayor, permitiéndole adquirir dicha morfología de los cristales inmersos en la fase amorfa.

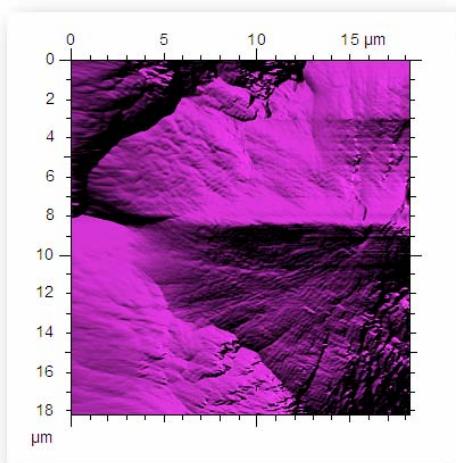


Figura 4.21. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C, Barrido de 18.23 µm.

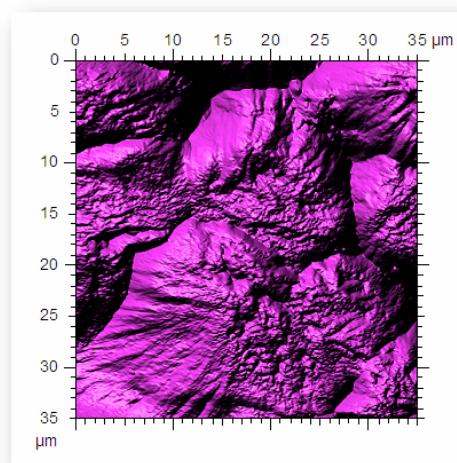


Figura 4.22. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C, Barrido de 35µm.

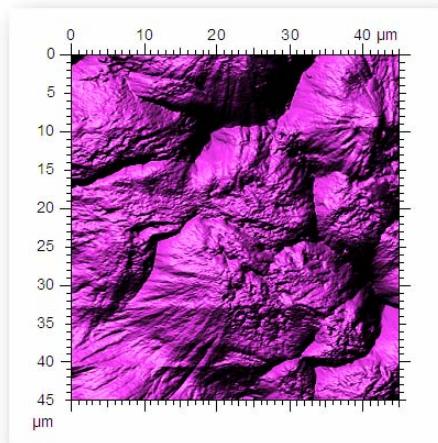


Figura 4.23. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C. Barrido de 45 μm.

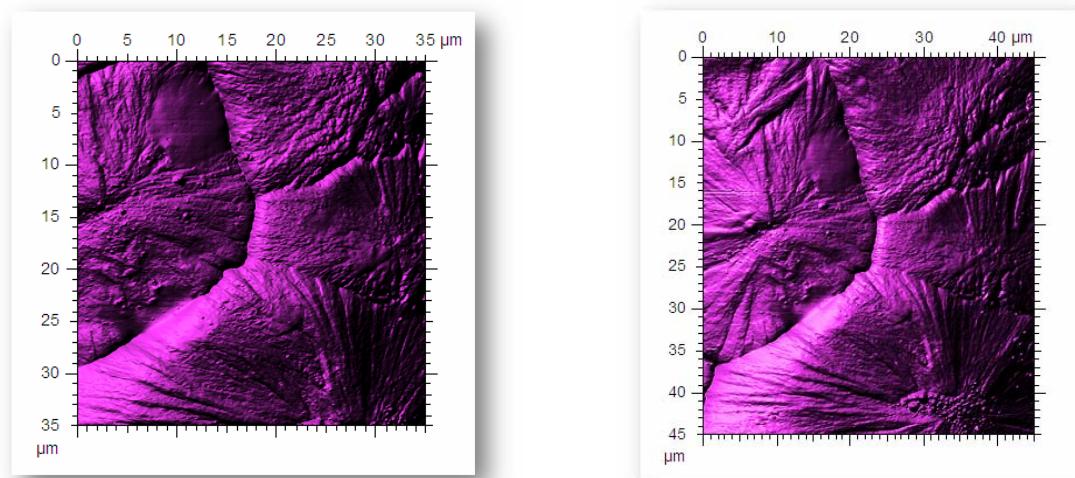


Figura 4.24. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C. Barrido de 35 μm.

Figura 4.25. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C, Barrido de 45 μm

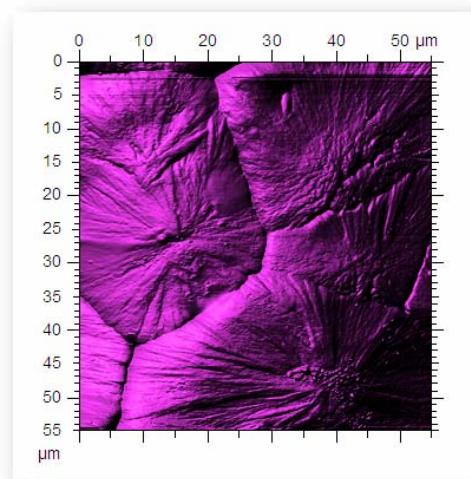


Figura 4.26. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C, Barrido de 55 μm.

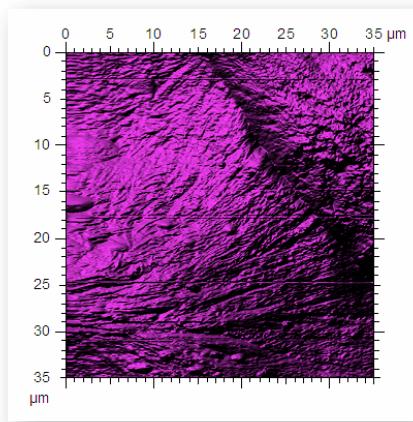


Figura 4.27. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 123°C. Barrido de 35 μm .

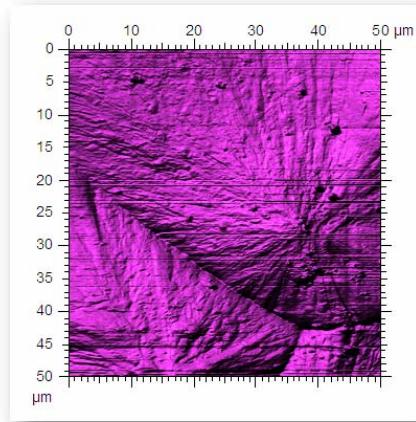


Figura 4.28. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 127°C, Barrido de 50 μm

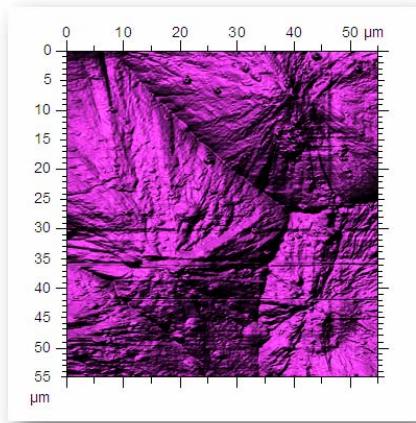


Figura 4.29. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 127°C, Barrido de 55 μm .

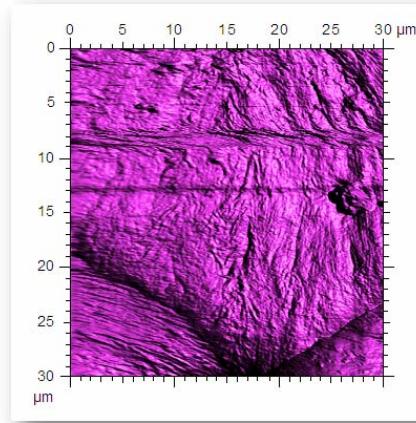


Figura 4.30. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 129°C, Barrido de 30 μm .

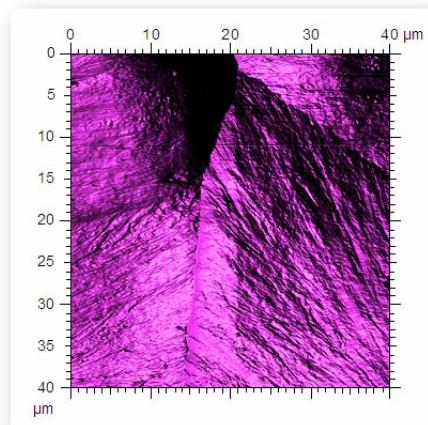


Figura 4.31. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 40 μm .

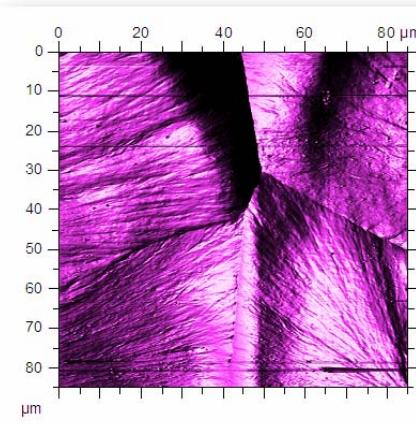


Figura 4.32. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 85 μm .

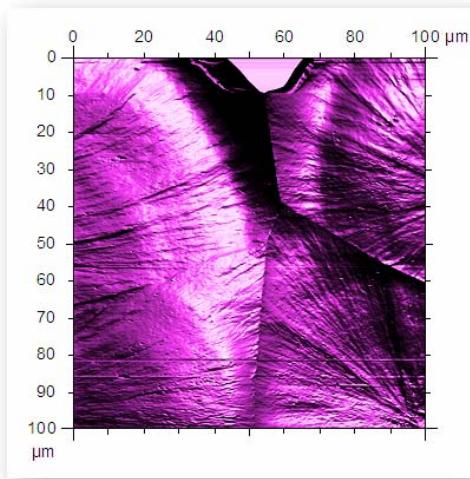


Figura 4.33. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 100 μm .

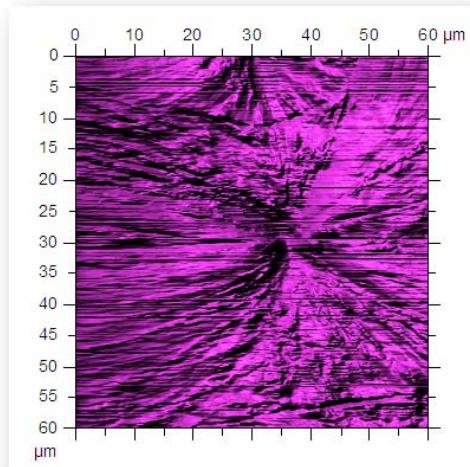


Figura 4.34. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 133°C, Barrido de 60 μm .

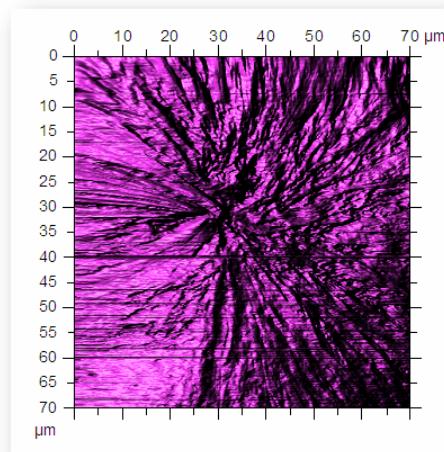


Figura 4.35. Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 133°C, Barrido de 70 μm .

Como es fácilmente observable, la calidad de las imágenes es decreciente conforme aumenta la temperatura de cristalización, por lo que se requiere hacer un análisis estadístico de los valores del exponente de autoafinidad, para esto de cada imagen se determinaron los ζ para 250 perfiles de cada imagen, estos datos se ajustan a una distribución Gaussiana y además se comparó cualquier tendencia en relación a la posición en la imagen. En la figura 4.36 se ejemplifica con las 250 curvas de autoafinidad y la media correspondiente, de la topografía de un barrido de 18.23 μm del termoplástico cristalizado a 115 °C y que

corresponde a la Fig. 4.21, en la figura 4.37 se muestra la distribución de exponentes y en la 4.38 se relaciona el valor de ζ de cada perfil con la posición en la imagen topográfica correspondiente.

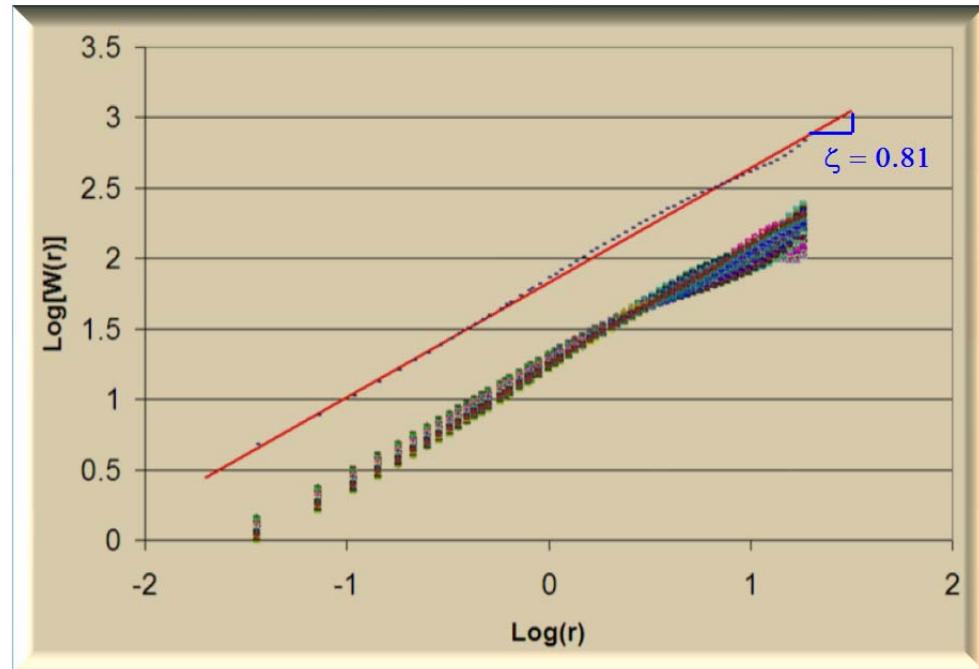


Fig. 4.36 Gráficas de autoafinidad de 250 perfiles y la media, correspondientes a la imagen de la figura 4.21.

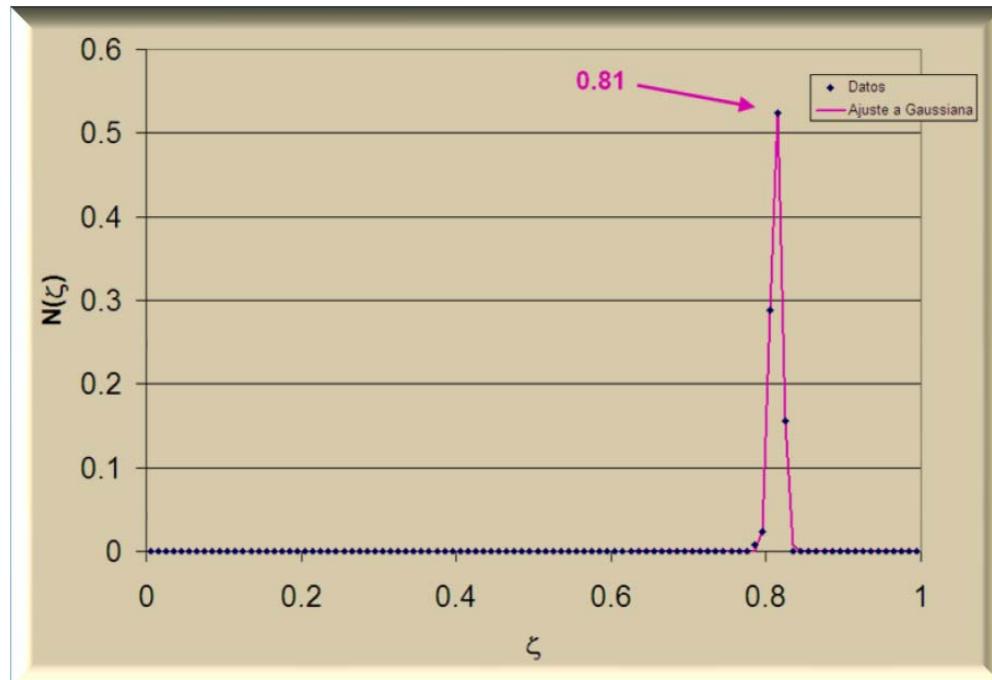


Fig. 4.37 Distribución de los exponentes de rugosidad calculados para la topografía de la Fig. 4.21 y su ajuste a una Gaussiana.

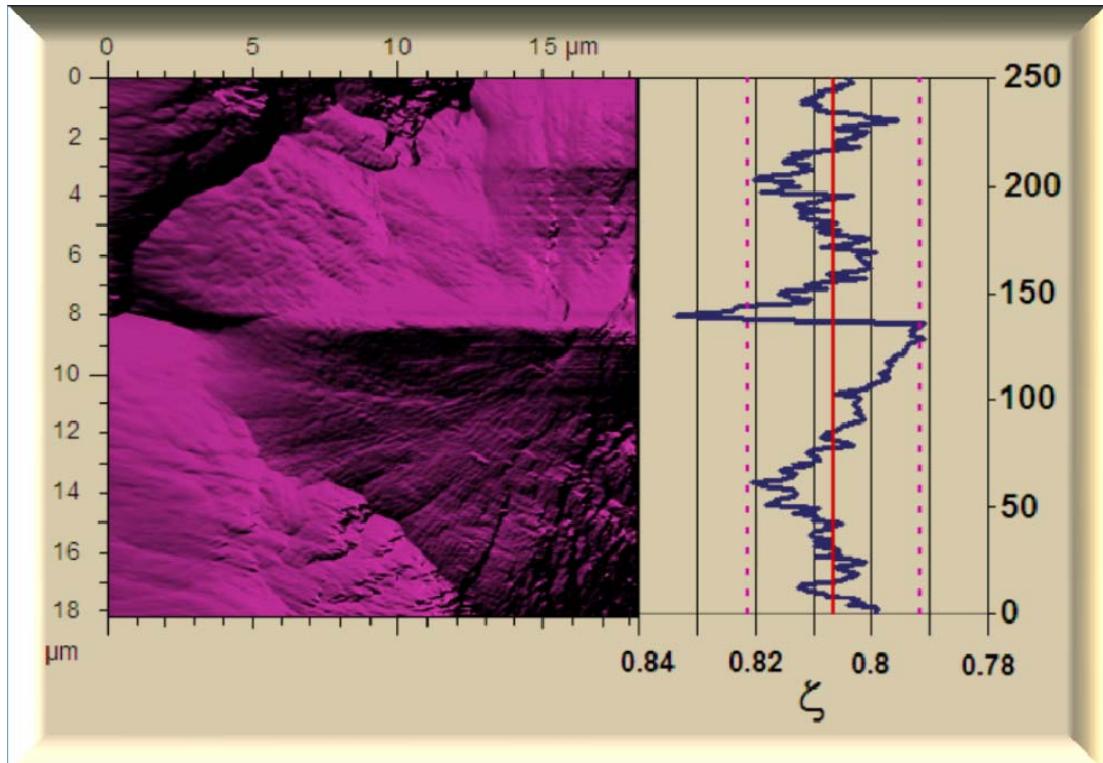


Figura 4.38. Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía para i-PP cristalizado a 115 °C.

Como se aprecia al hacer los análisis de las figuras 4.36 a 4.38, podemos asegurar que tanto las curvas como los datos de autoafinidad son confiables, en la Fig. 4.38 apreciamos un cambio abrupto en los valores de ζ en los perfiles cercanos al centro de la imagen y los podemos identificar fácilmente con una protuberancia cuya perturbación no altera los resultados del análisis. En seguida se presentan las curvas de autoafinidad promedio para las topografías obtenidas en i-PP cristalizado a 115 °C y de todos los tamaños de barrido, Fig. 4.39, en donde encontramos que todas las funciones de correlación se ajustan en casi todo el intervalo de escalas a un exponente de $\zeta = 0.83$, para cerrar el análisis se construyó la distribución de los 1500 exponentes de autoafinidad, correspondientes a los perfiles de las 6 imágenes con diferentes tamaños de barrido, (Fig. 4.40), encontrando también un buen ajuste a una función Gaussiana con media en $\zeta = 0.83$

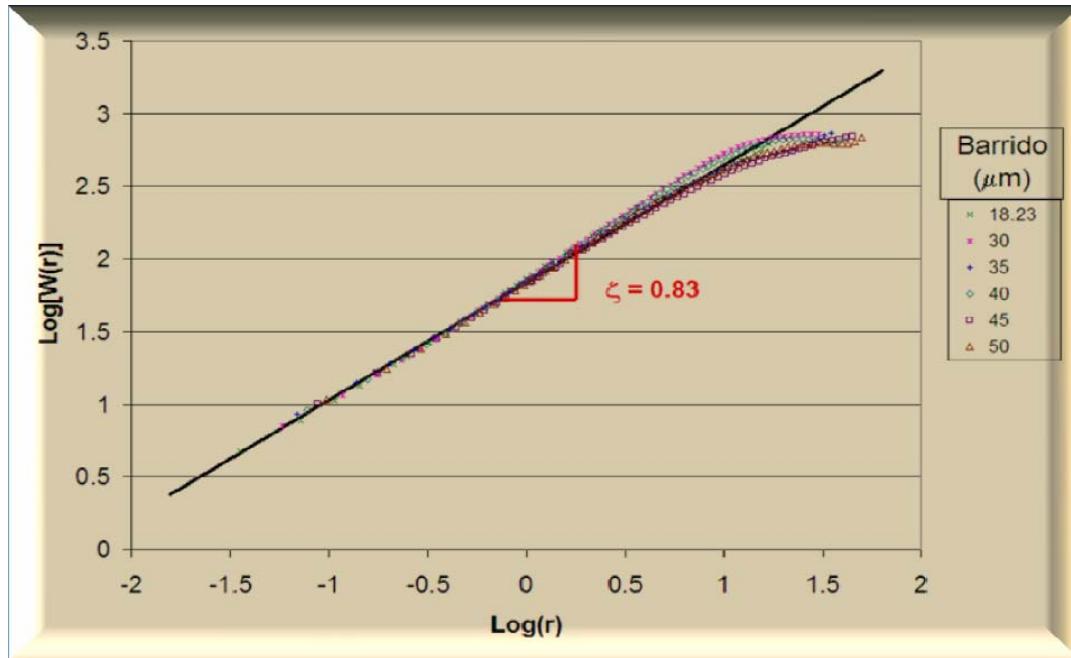


Figura 4.39. Gráficas de autoafinidad para todas las topografías de i-PP cristalizado a 115 °C, se indica el tamaño de los barridos de cada curva, el ajuste a la función de correlación y el exponente calculado.

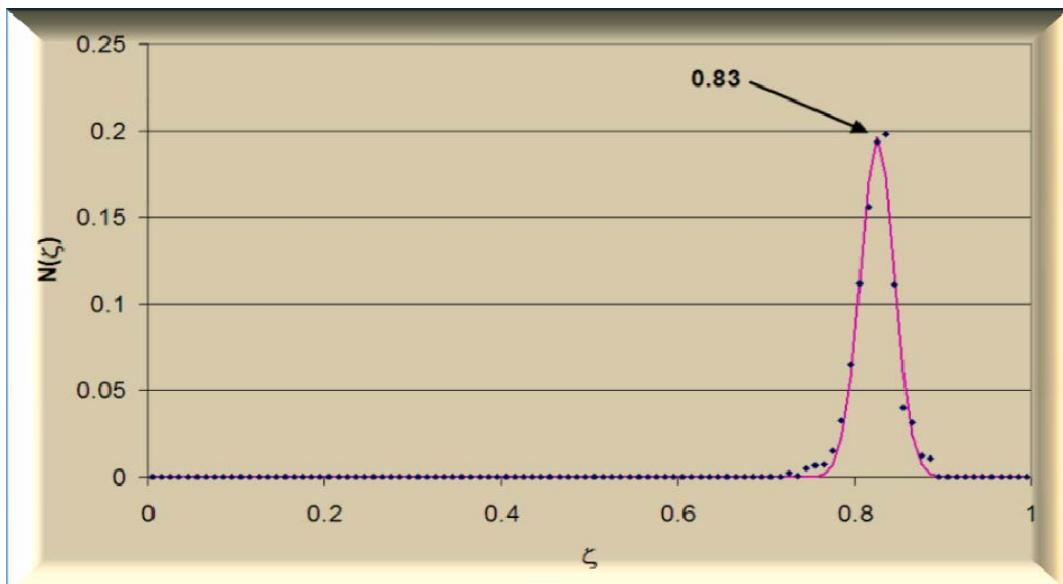


Fig. 4.40. Distribución de exponentes de rugosidad de 1500 perfiles correspondientes a 6 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 115°C.

En las figuras 4.41 a 4.45 se muestran las gráficas de la distribución de los exponentes de autoafinidad de las topografías, resultado de los análisis de los grupos de topografías por temperatura de cristalización. Hay que destacar, que en el caso de las muestras cristalizadas a 123 °C fue prácticamente imposible obtener imágenes de una calidad aceptable, por lo

que solo se reporta una imagen de topografía con el correspondiente análisis de distribución de exponentes de autoafinidad, sin embargo es necesario reconocer que este resultado es poco confiable.

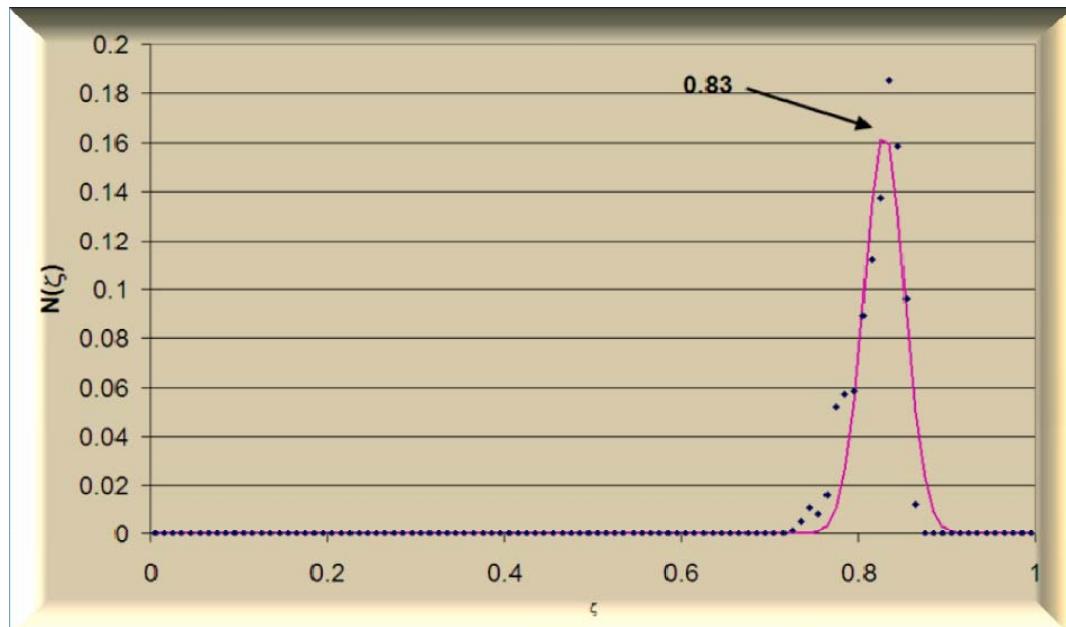


Fig. 4.41. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 119°C.

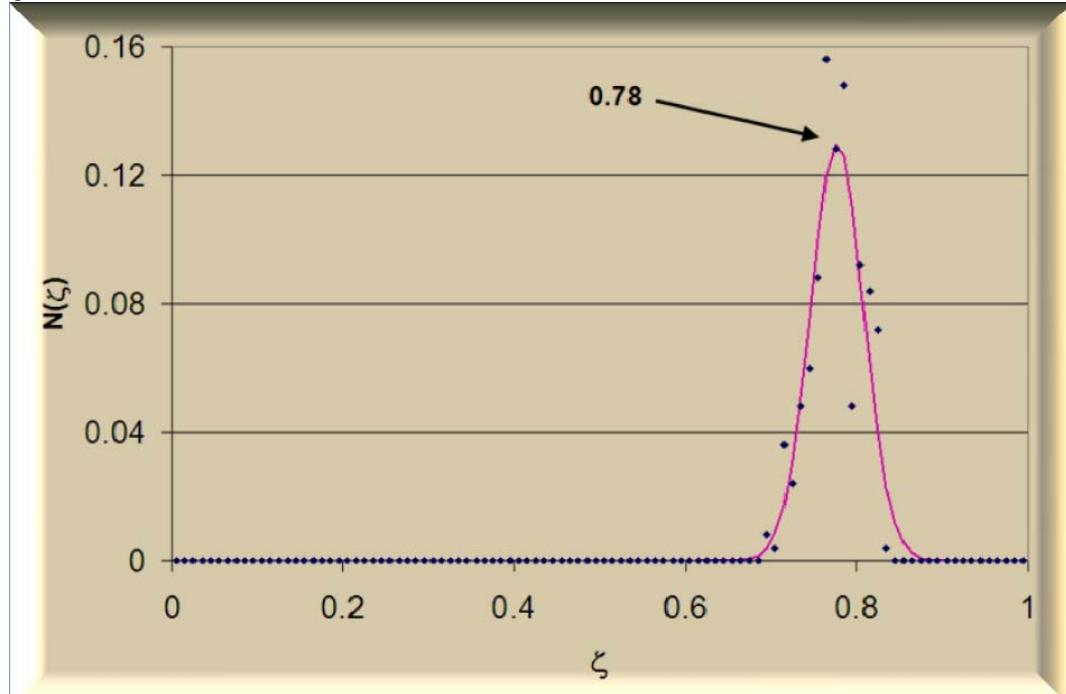


Fig. 4.42. Distribución de exponentes de rugosidad de 250 perfiles correspondientes a una imagen de la topografía de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 123 °C.

Como se aprecia en las figuras 4.41 a 4.45, el exponente de autoafinidad del *i*-PP cristalizado isotérmicamente en el intervalo de entre 115 y 131 °C es prácticamente una constante con media en $\zeta = 0.82$, (Tabla 4.12).

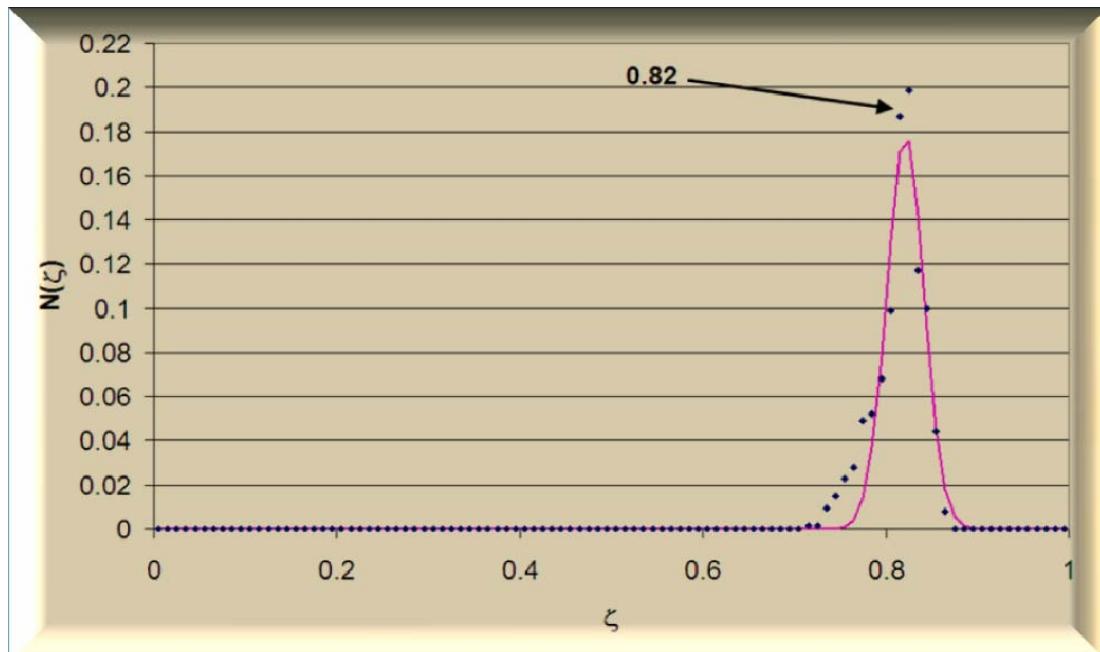


Fig. 4.43. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 127 °C.

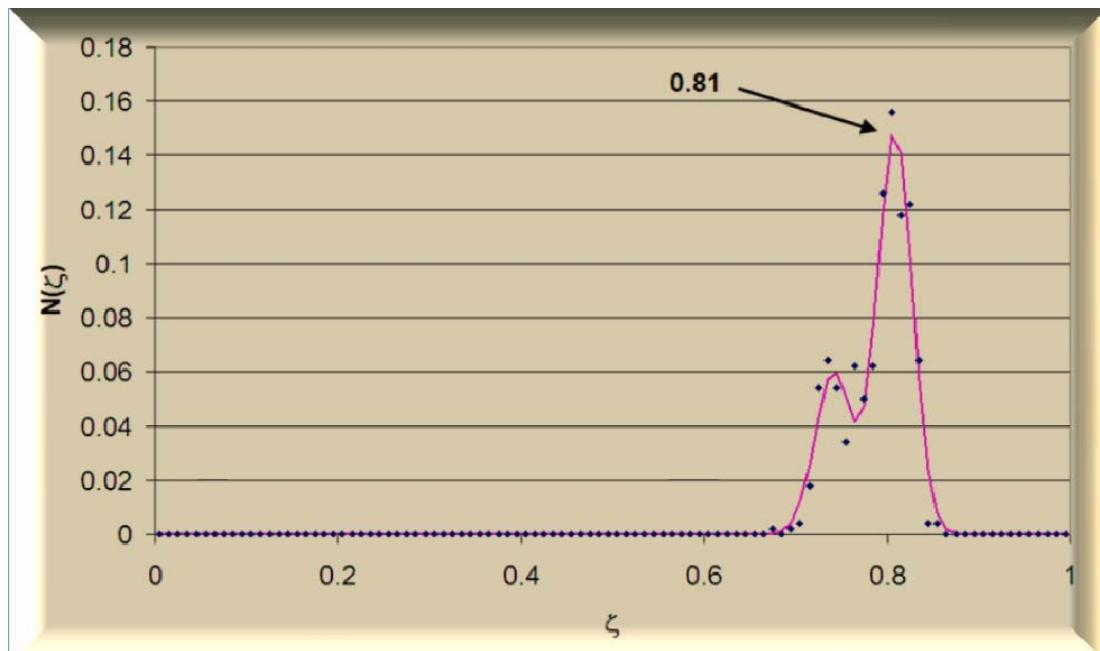


Fig. 4.44. Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 129 °C.

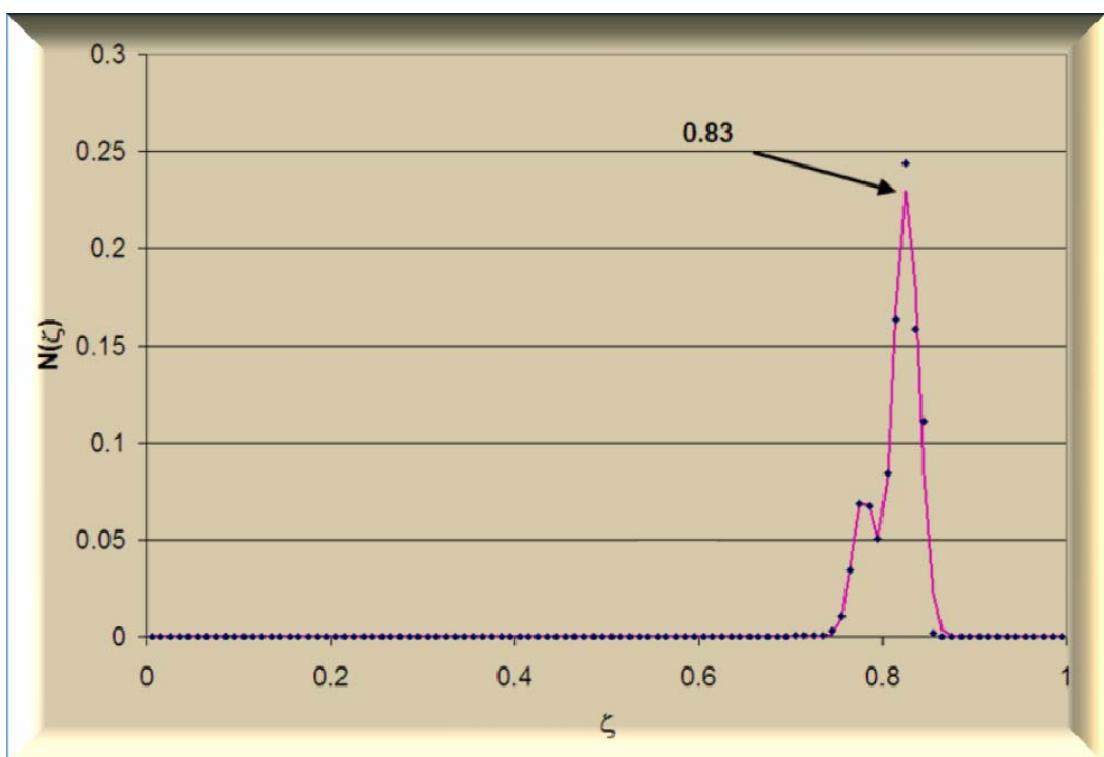


Fig. 4.45. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 131 °C.

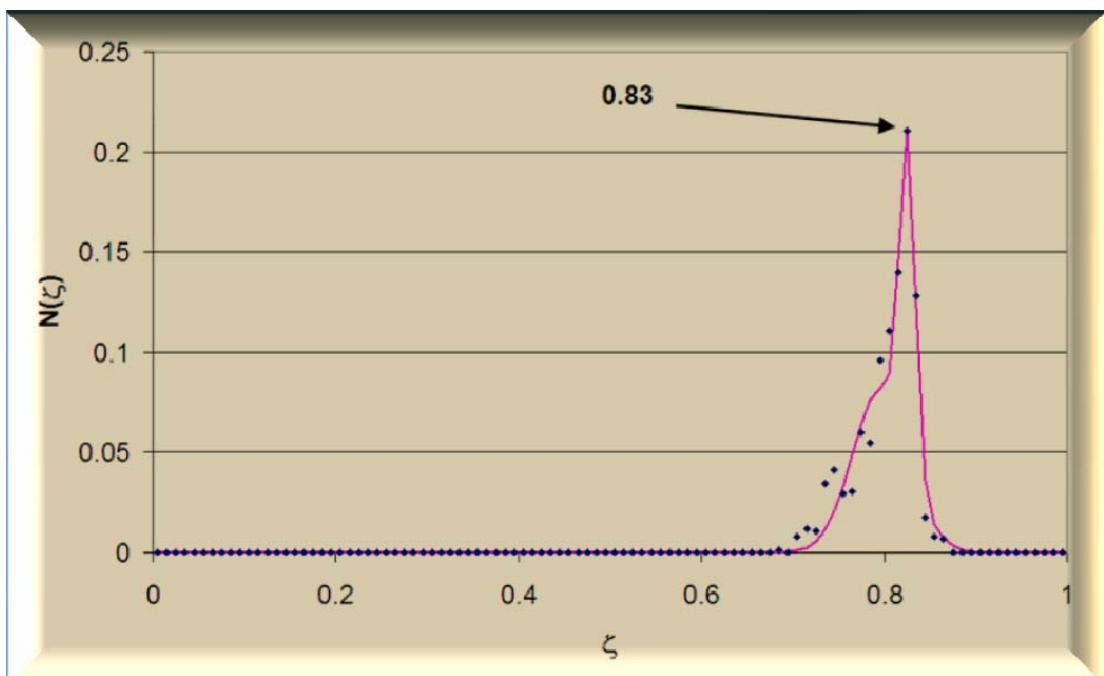


Fig. 4.46. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de *i*-PP cristalizadas a 133 °C.

Tabla 4.12. Temperatura de cristalización y exponente de rugosidad de superficies de *i*-PP cristalizado isotérmicamente

<i>Temp. de Cristalización (°C)</i>	<i>Exponente de rugosidad (ζ)</i>
115	0.83
119	0.83
123	0.78
127	0.82
129	0.81
131	0.83
133	0.83
<i>Promedio</i>	0.82

4.3.2. Superficies y autoafinidad de la poliamida 6

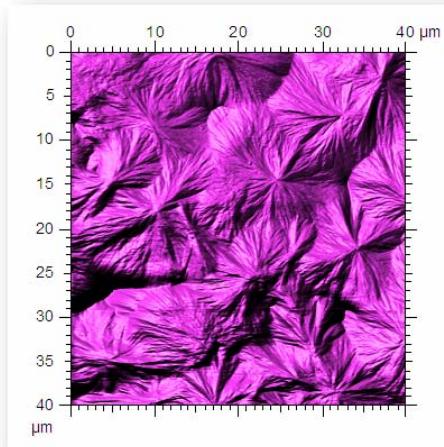


Figura 4.47. Imagen AFM de superficie de la PA 6 cristalizado a 187°C. Barrido de 40 μm .

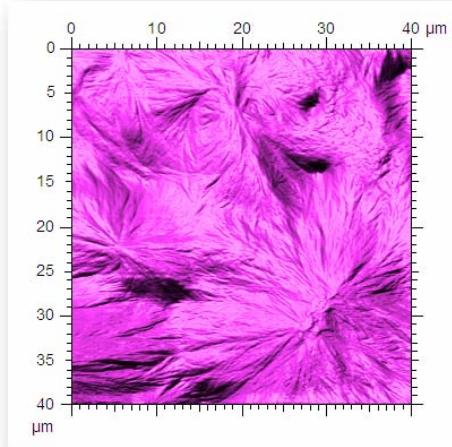


Figura 4.48. Imagen AFM de superficie de la PA6 cristalizado a 195°C. Barrido de 40 μm .

Observando las superficies de poliamida 6, cristalizada isotérmicamente a diferentes temperaturas, (Figs. 4.47 a 4.52), encontramos que es difícil asegurar el incremento del tamaño esferulítico al aumentar la temperatura de cristalización, pues en todos los casos están en el intervalo de 10 a 20 μm , pero es importante apuntar que en las muestras cristalizadas a bajas temperaturas se distinguen muy bien, inclusive mejor que en el *i*-PP, las líneas radiales correspondientes al crecimiento de las laminitas, mientras que al ir

aumentando la temperatura de cristalización, estas tienden a desvanecerse, posiblemente debido a que entre más tiempo, la parte amorfá con más movilidad debido a que la cristalización se lleva a cabo a mayor temperatura, tiene mayor oportunidad de ocupar los intersticios entre las laminitas en la superficie.

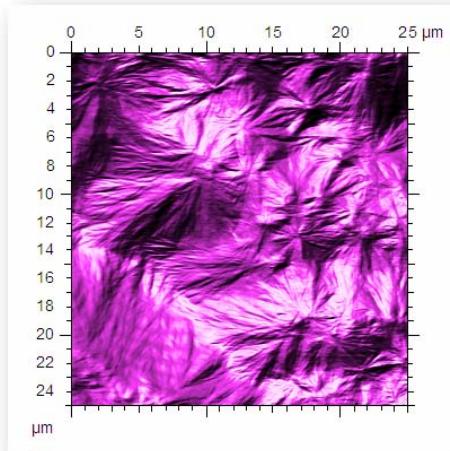


Figura 4.49. Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 201°C. Barrido de 25 μm

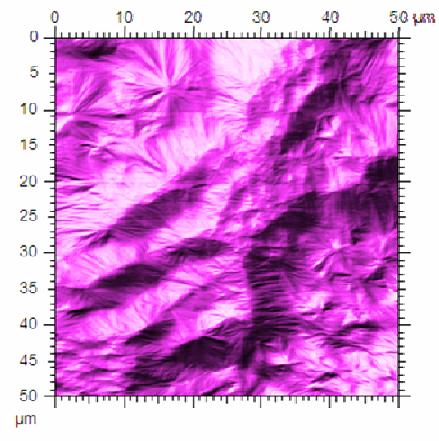


Figura 4.50. Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 205°C. Barrido de 50 μm

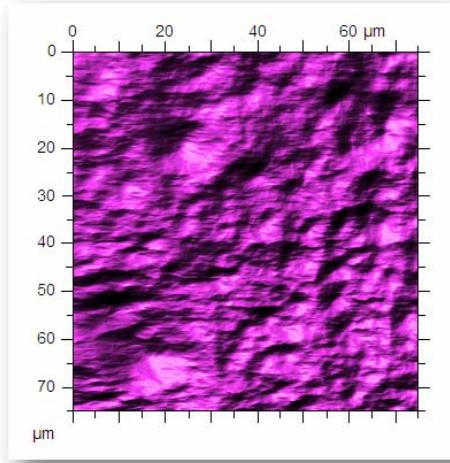


Figura 4.51. Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 207°C. Barrido de 100 μm

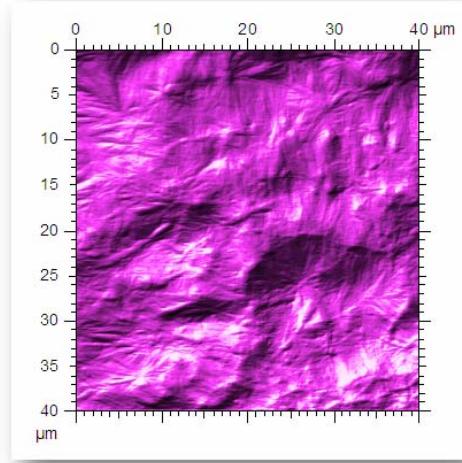


Figura 4.52. Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 211°C. Barrido de 40 μm

La figura 4.53 muestra la correspondencia de los valores del exponente de autoafinidad en relación a la posición del perfil analizado en la topografía de la muestra de poliamida 6

cristalizada a 201 °C y correspondiente a la figura 4.49, observándose una buena uniformidad de las magnitudes de ζ ,

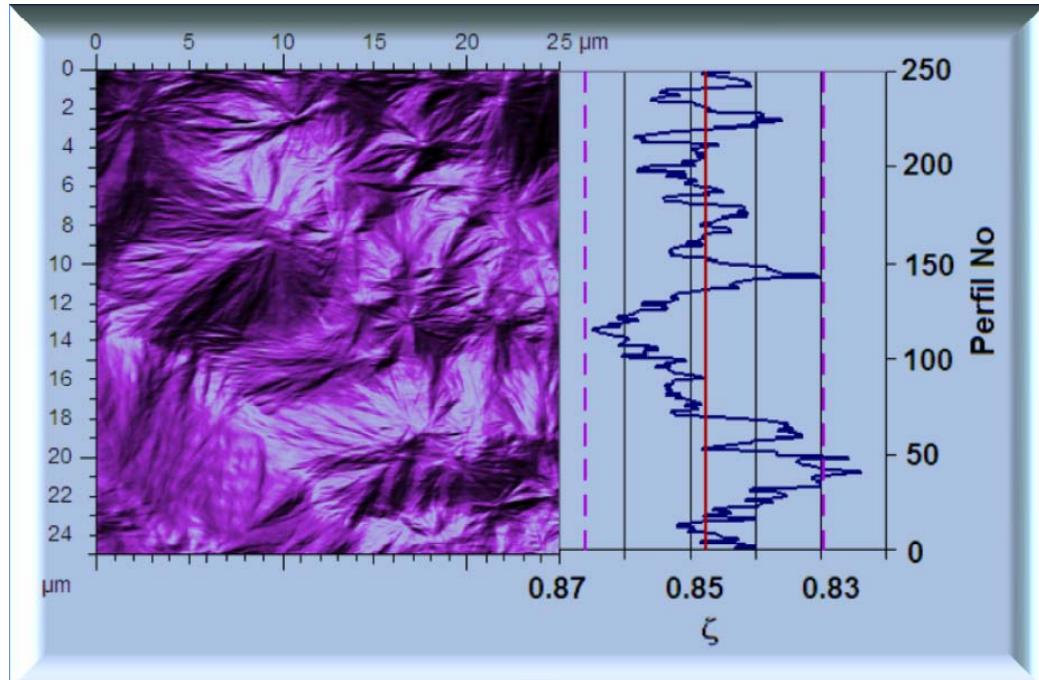


Figura 4.53. Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía para la poliamida 6 cristalizado a 201 °C.

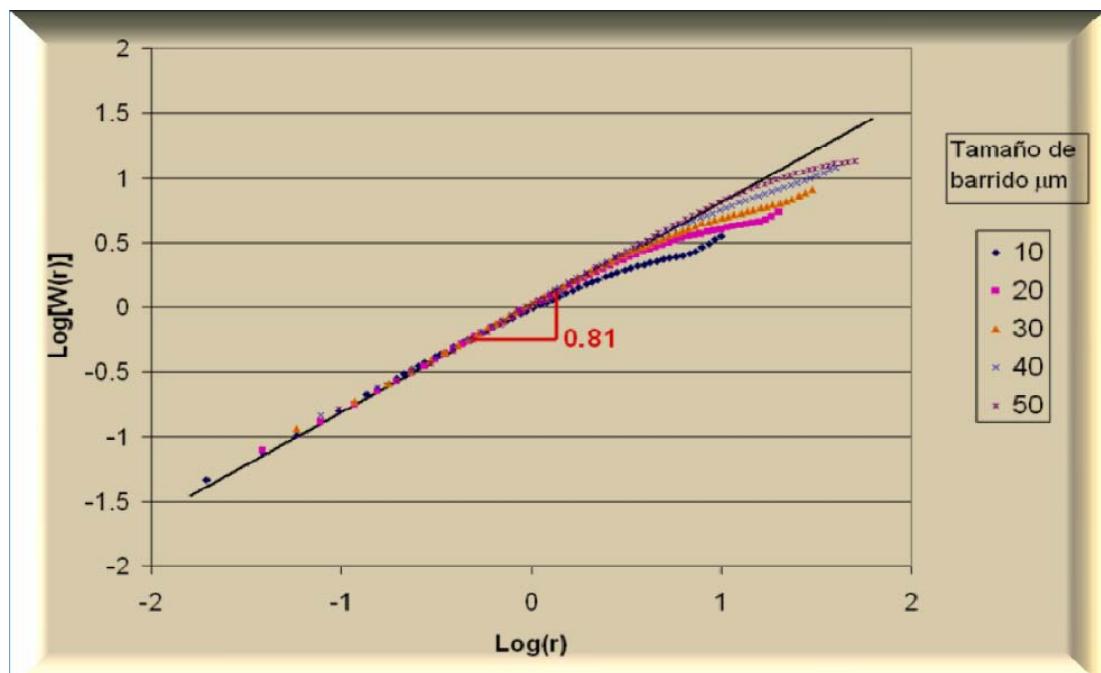


Figura 4.54. Gráficas de autoafinidad promedio de las curvas promedio a cada tamaño de barrido para las topografías de la poliamida 6 cristalizadas a 187 °C

En la Fig. 4.54 se muestran las gráficas de las curvas promedio, de autoafinidad de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 187 °C, cada curva representa la gráfica promedio de 250 perfiles, es decir en la figura están representados 1250 perfiles. Se aprecia una buena representatividad de la pendiente que da por resultado $\zeta = 0.81$. La distribución de los valores de ζ para cada conjunto de muestras cristalizadas a una temperatura, se muestran en las figuras 4.55 a 4.61, encontrando en todos los casos un buen ajuste a curvas Gaussianas con valores medios como los reportados en las mismas figuras y representados gráficamente en la figura 4.62.

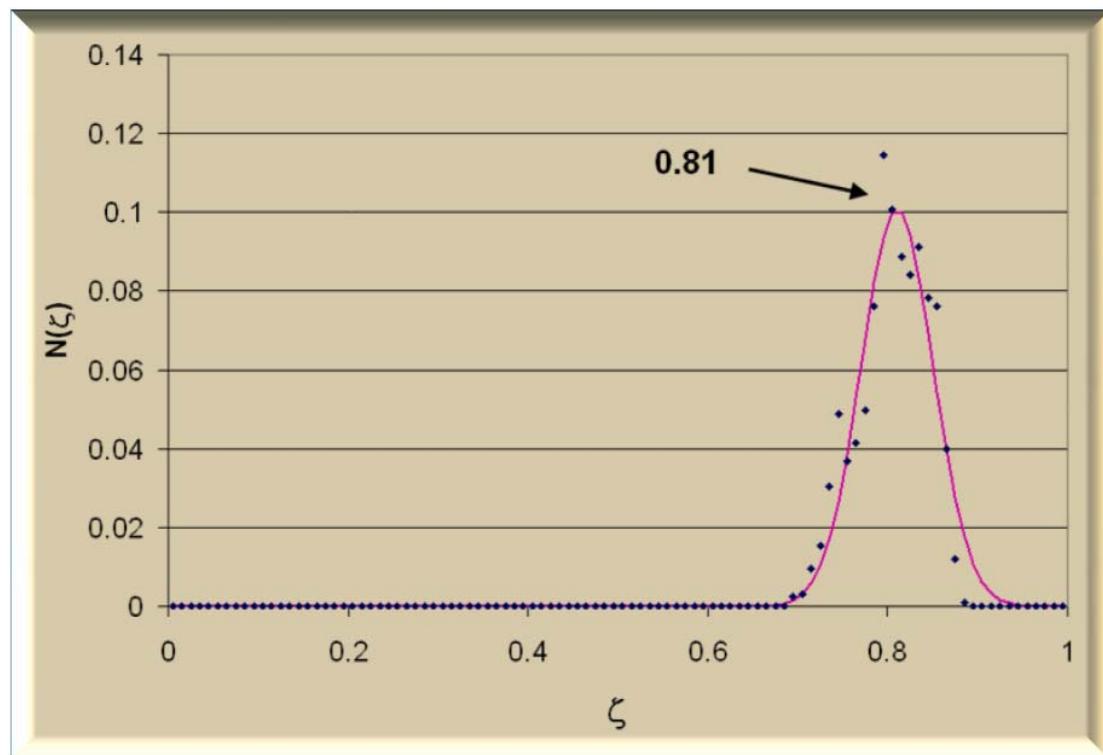


Figura 4.55. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 187°C

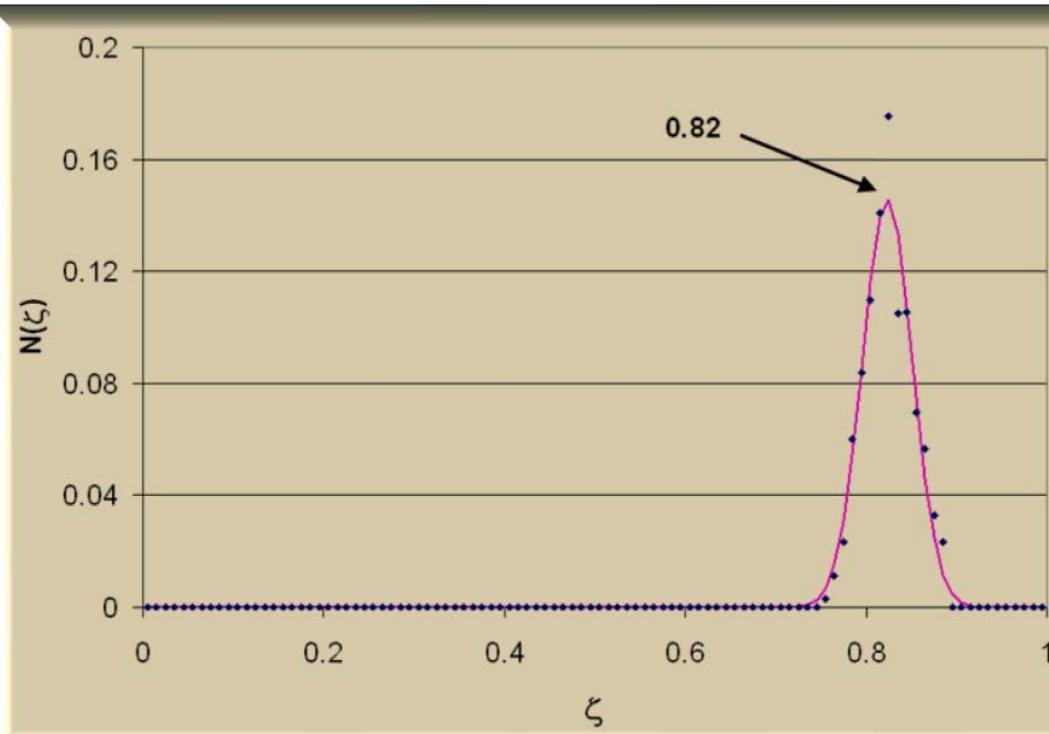


Figura 4.56. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 195°C

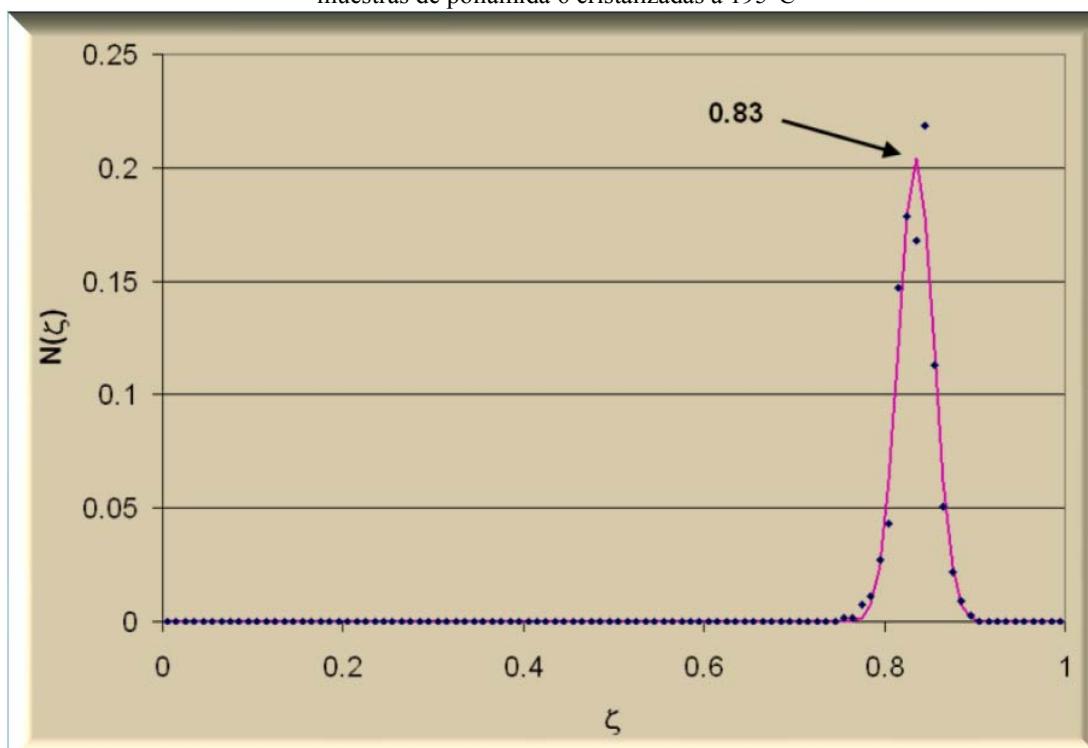


Figura 4.57. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 197°C

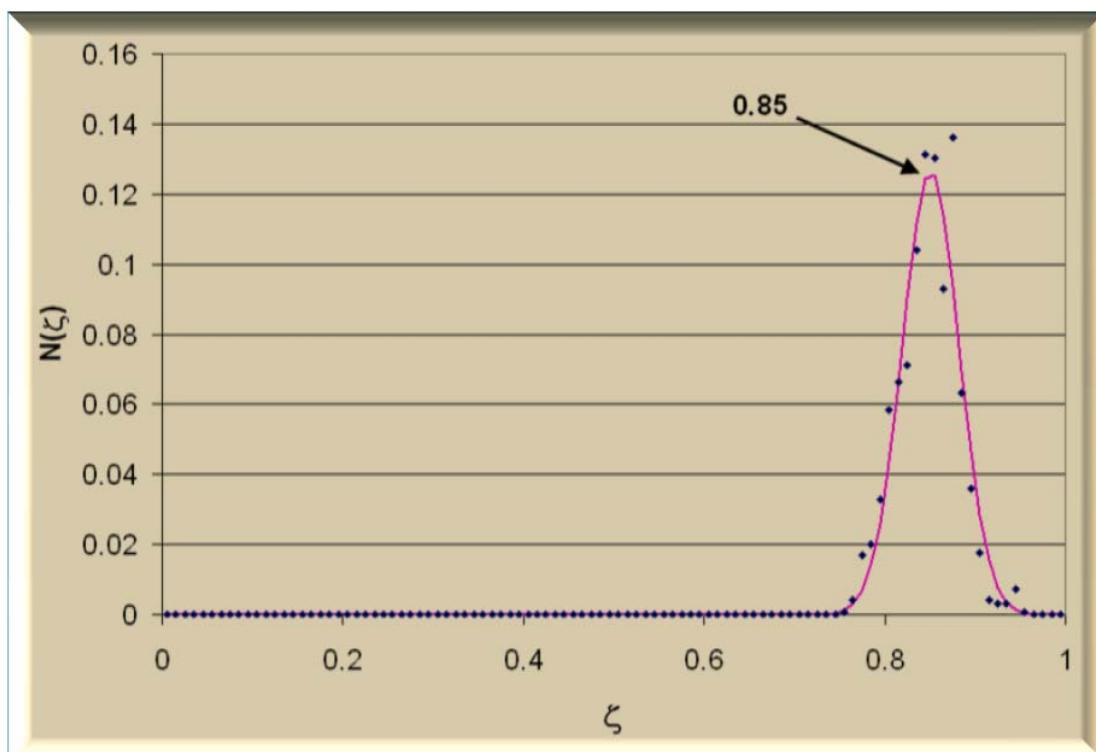


Figura 4.58. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 201°C

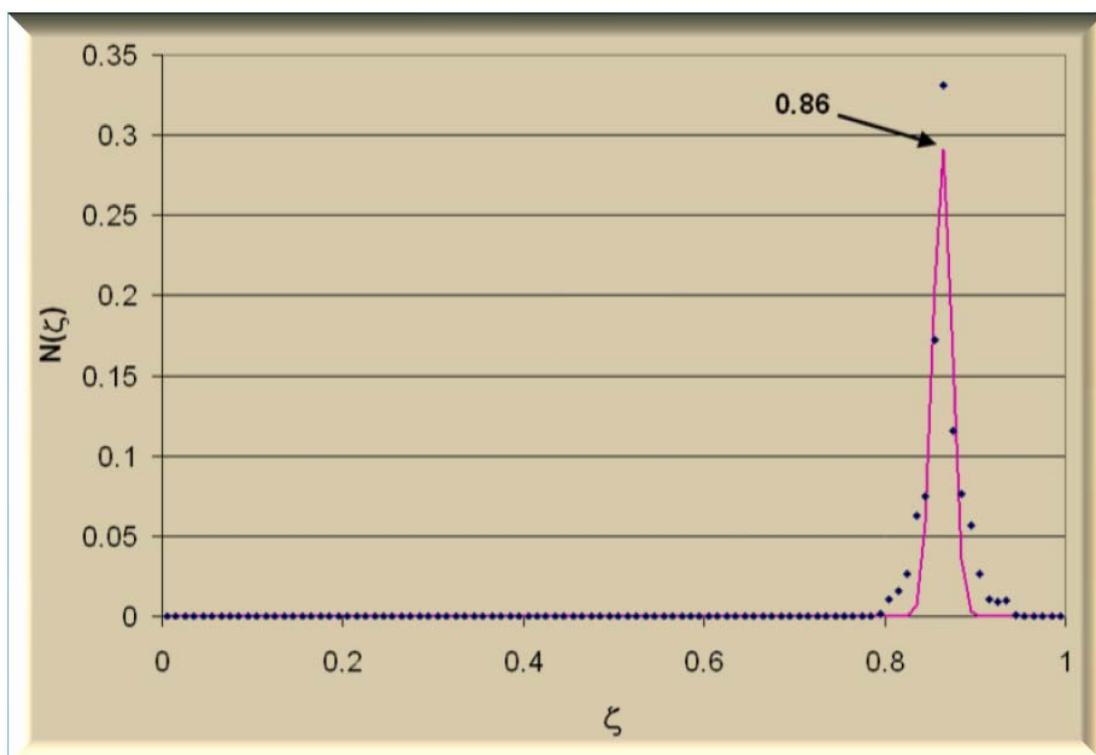


Figura 4.59. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 205°C

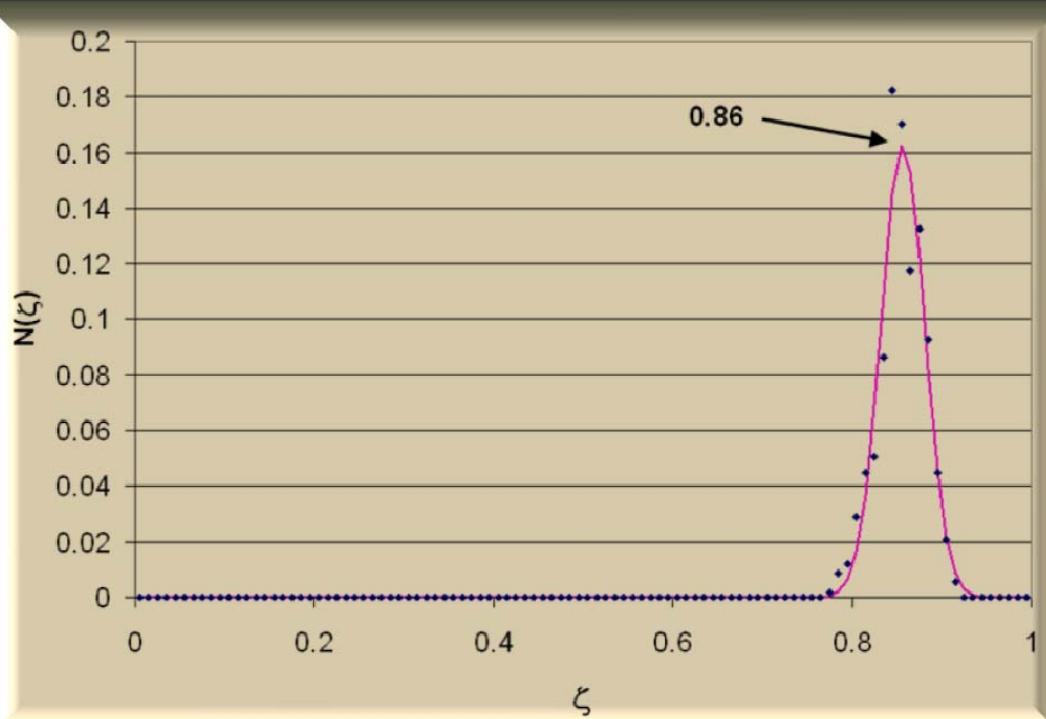


Figura 4.60. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 207°C

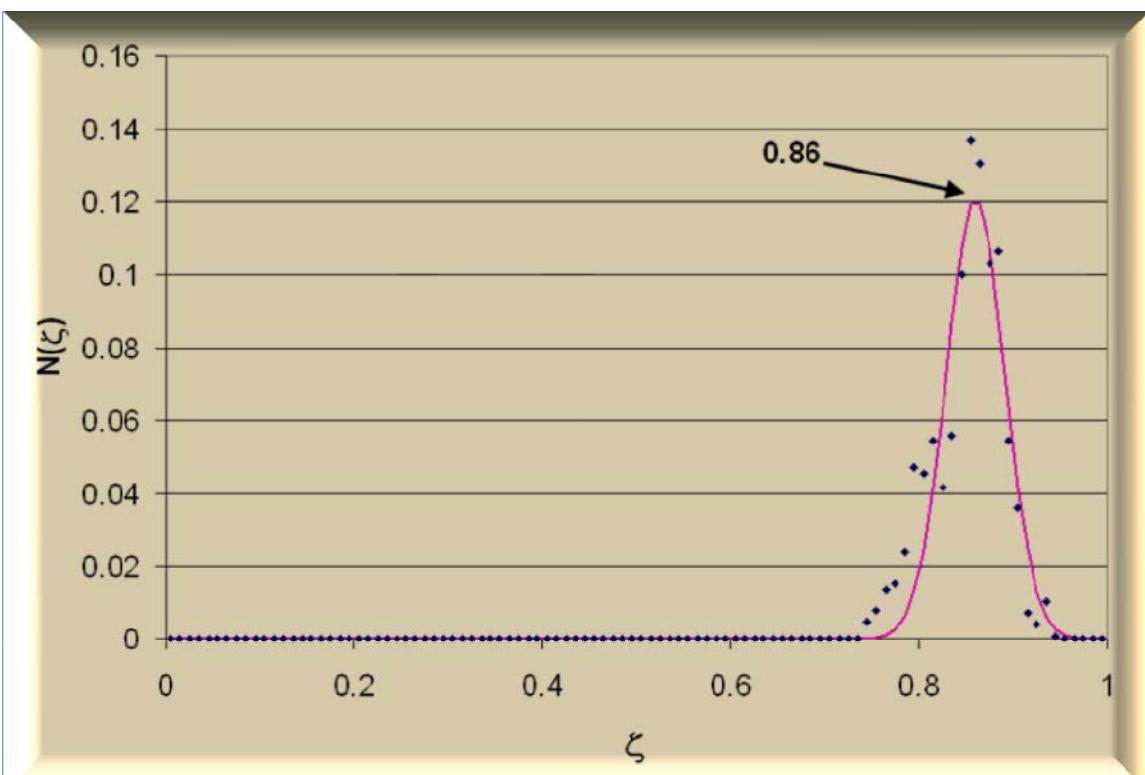


Figura 4.61. Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 211°C

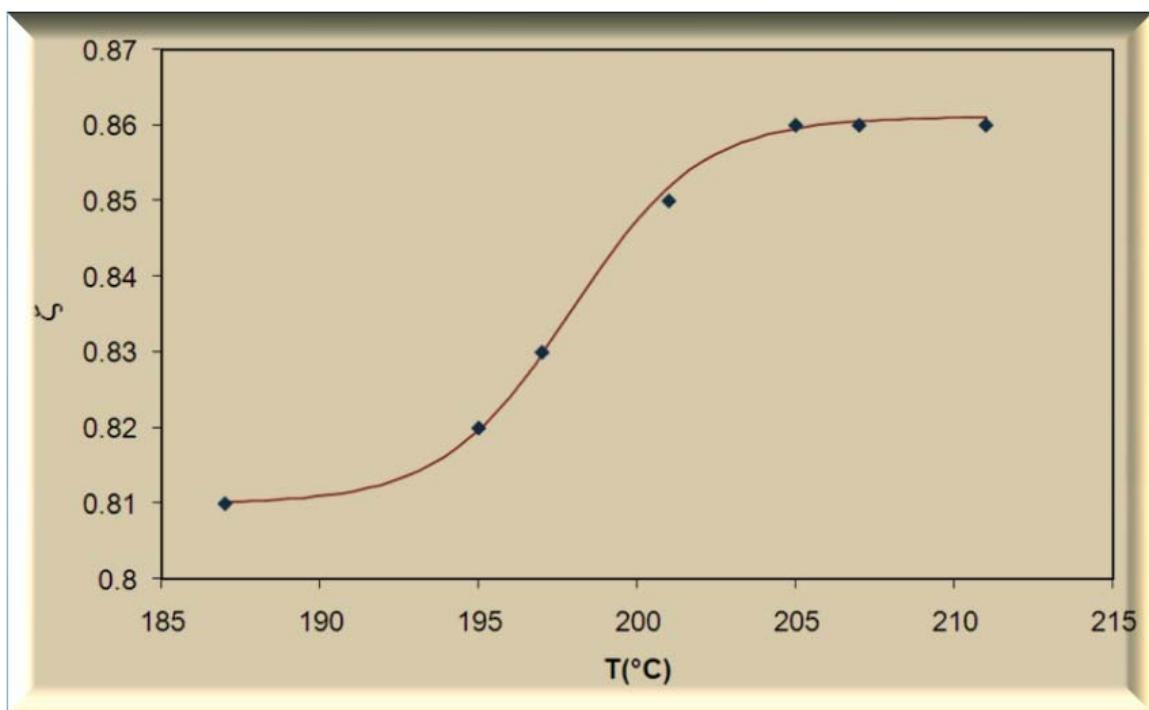


Figura 4.62. Exponente de autoafinidad en función de la temperatura de cristalización para las muestras de poliamida 6.

De esta última gráfica, encontramos que la rugosidad de las superficies es mayor a bajas temperaturas de cristalización, y disminuye rápidamente al subir la temperatura de cristalización, observación congruente con la apariencia de las imágenes AFM reportadas en las figuras 4.47 a 4.52.

4.3.3. Superficies y autoafinidad del PET

Las imágenes de las figuras 4.63 a 4.67 son las topografías de microscopía de fuerza atómica de muestras de PET cristalizado a temperaturas entre 213 y 225 °C, en ellas se pueden observar superficies con una apariencia completamente diferente a la de *i*-PP y a la de la poliamida 6. No se observan claramente esferulitas y sólo se encuentran protuberancias menores a 1 μm de diámetro sin trazas de líneas que se relacionen con laminitas, es decir, difícilmente se puede decir que estas protuberancias puedan ser

esferulitas. Esto es interesante porque, como se había reportado previamente⁷² indica que la superficie de las muestras de PET tiene una capa de fase amorfá, independientemente de las condiciones de cristalización.

En la figura 4.68 se muestra la posición de los exponentes de autoafinidadidad de la topografía correspondiente a la imagen 4.64,

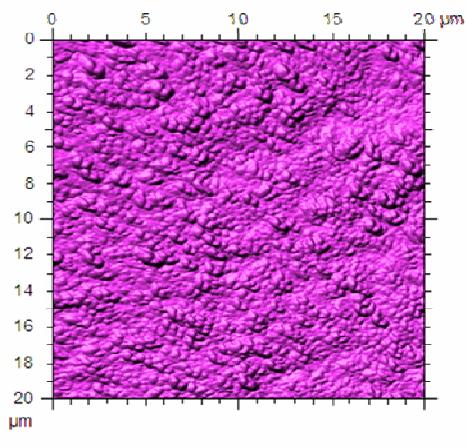


Figura 4.63. Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 213°C. Barrido de 20 μm.

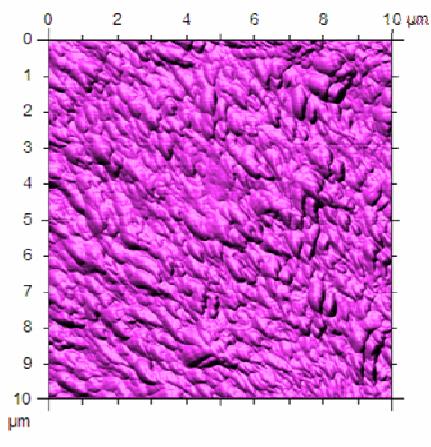


Figura 4.64. Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 217°C. Barrido de 10 μm.

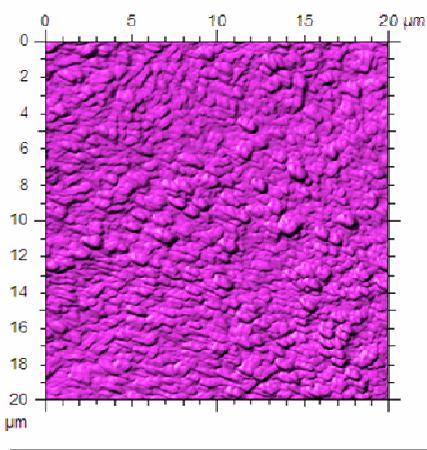


Figura 4.65. Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 221°C. Barrido de 20 μm.

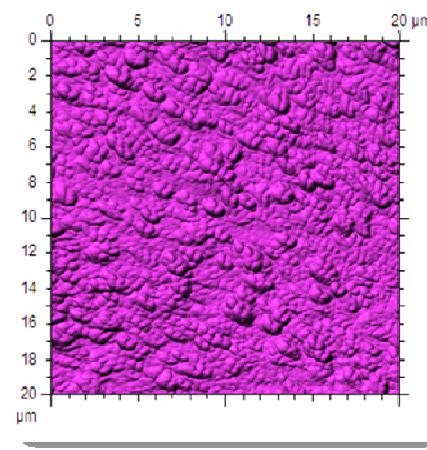


Figura 4.66. Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 223°C. Barrido de 20 μm.

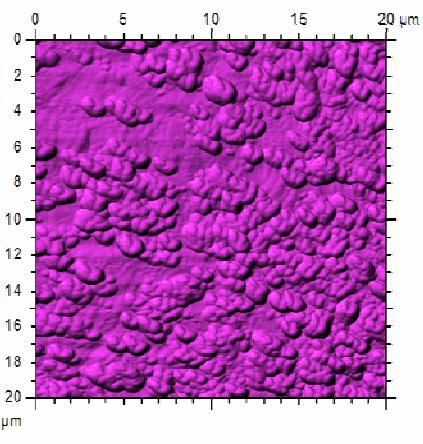


Figura 4.67. Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 225°C. Barrido de 20 μm .

Es muy interesante observar en las gráficas de las figuras 4.69 a 4.73, que el exponente de autoafinidad promedio para cada conjunto de topografías de muestras cristalizadas a cada temperatura, es prácticamente constante ($\zeta = 0.72$, ver tabla 4.13), este comportamiento se observó en el i-PP cristalizado isotérmicamente, solamente que con una rugosidad de $\zeta = 0.82$), sin embargo es conveniente destacar que en las muestras de PET nunca se aprecian con claridad las esferulitas, y menos las laminitas, mientras que en el i-PP es todo lo contrario, las esferulitas están bien definidas y se observan perfectamente la dirección de crecimiento laminar.

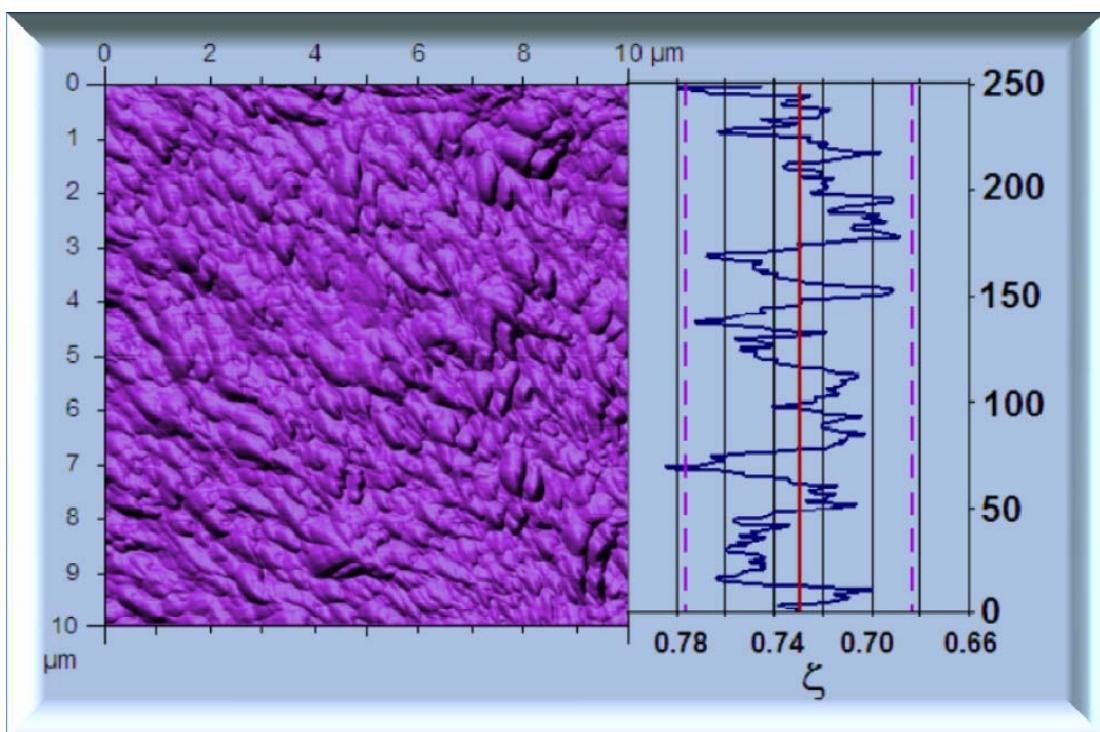


Figura 4.68. Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía PET cristalizado a 217 °C.

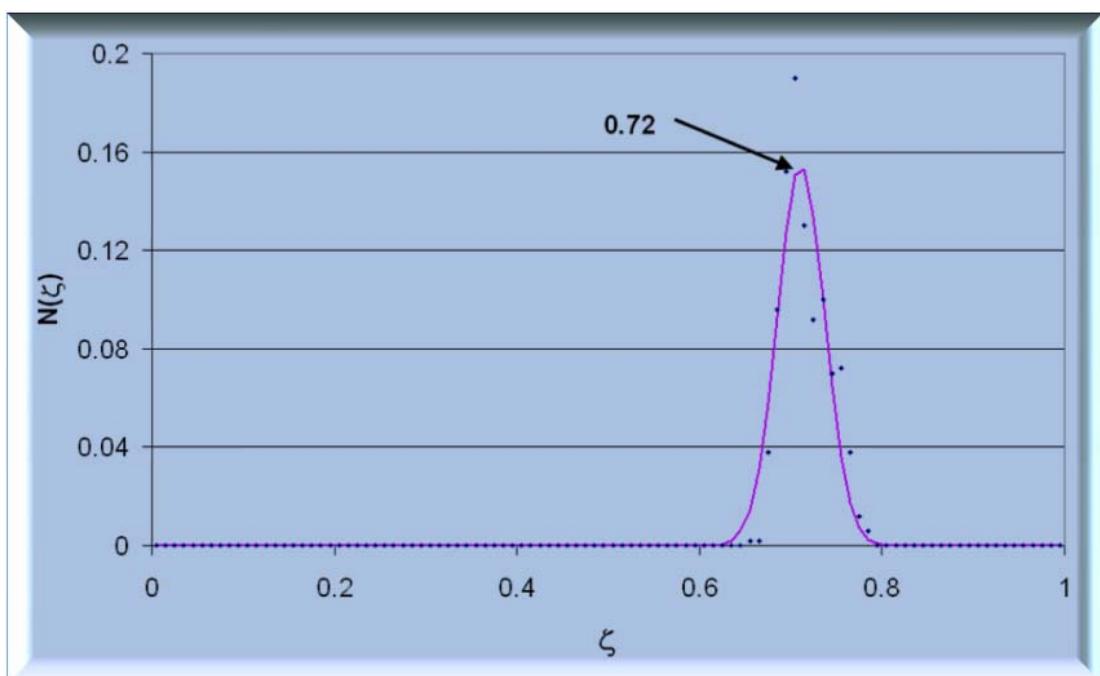


Figura 4.69. Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 213°C

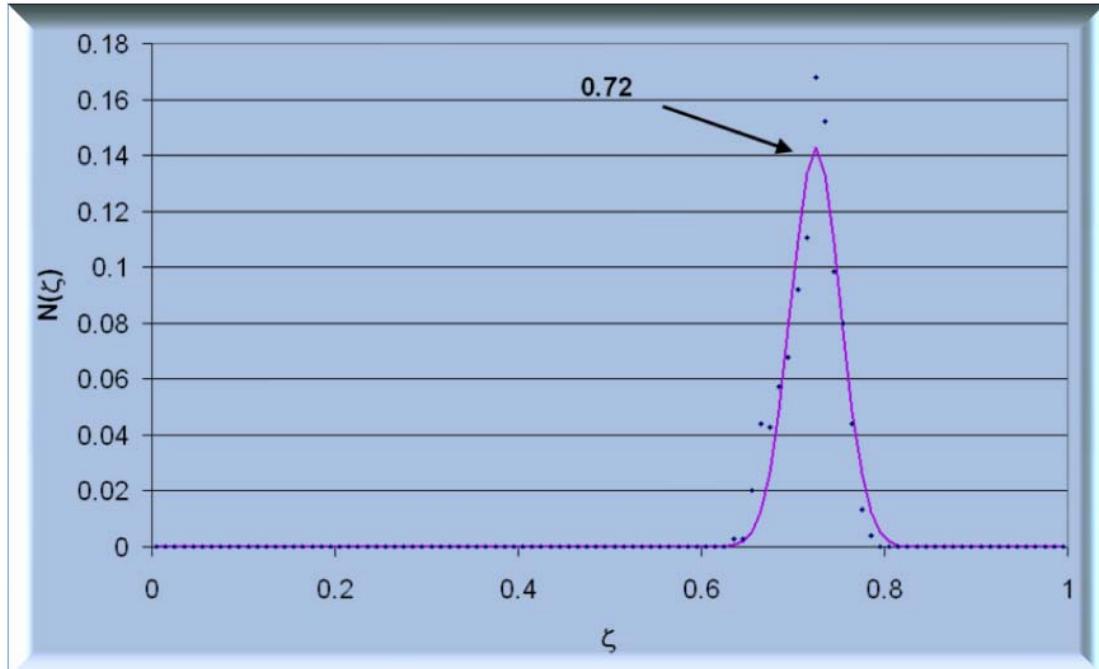


Figura 4.70. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 217°C

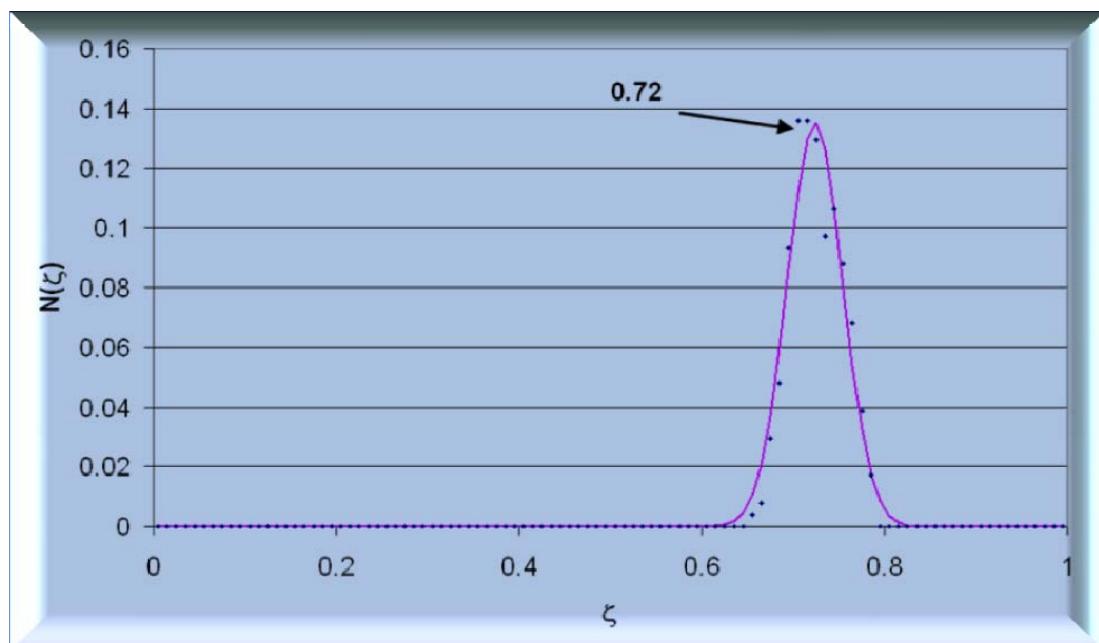


Figura 4.71. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 221°C.

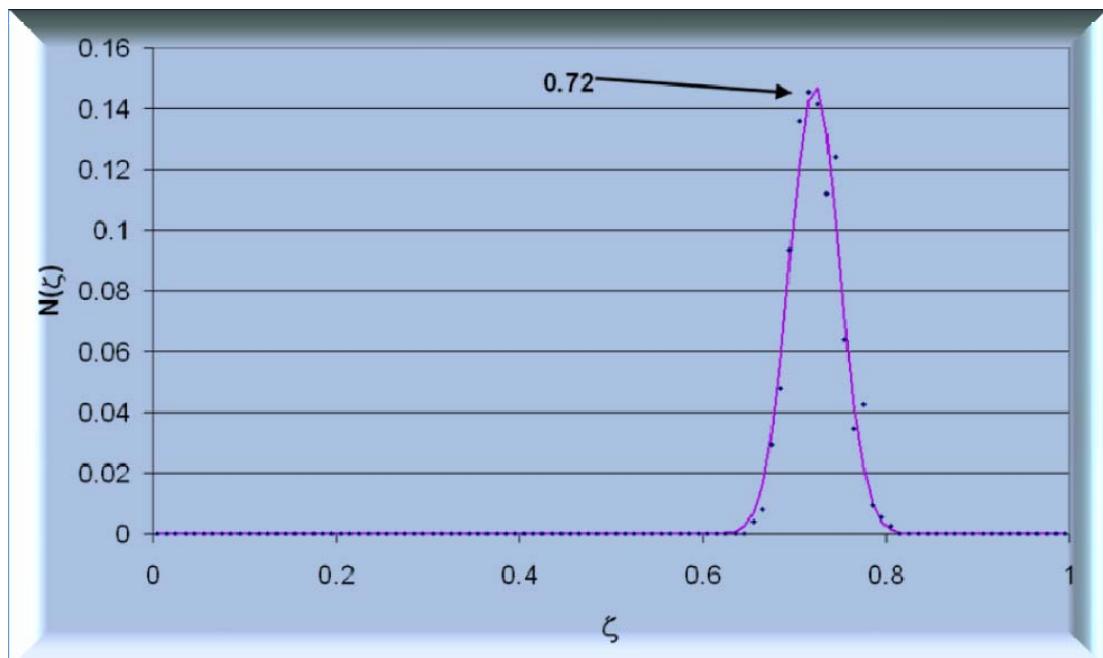


Figura 4.72. Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 223°C

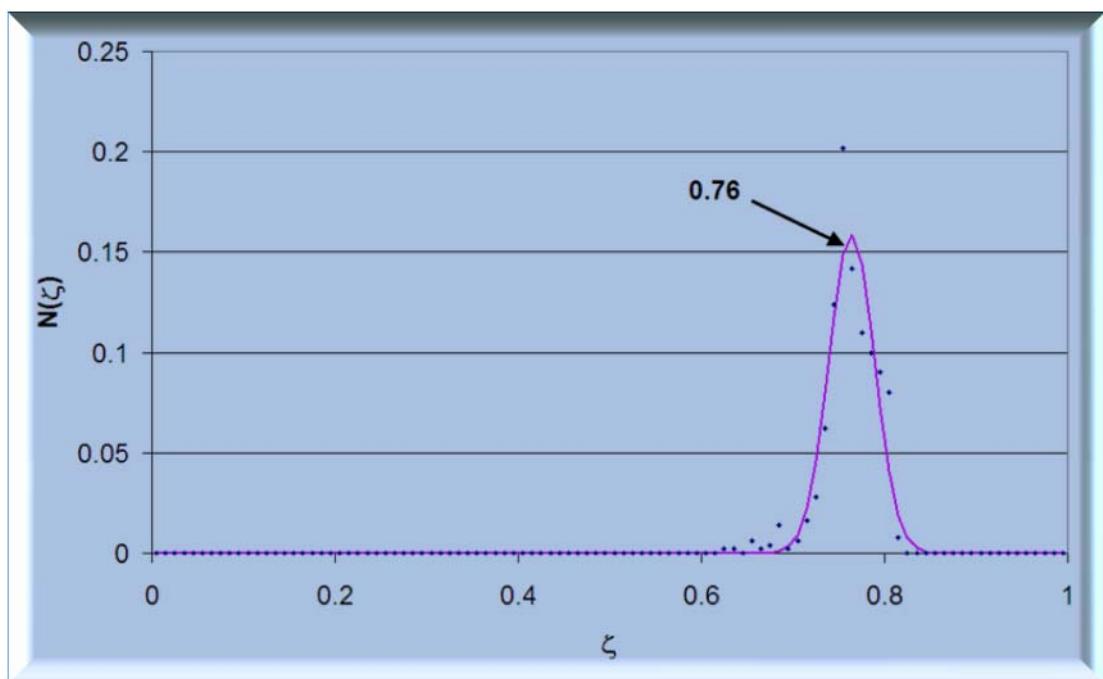


Figura 4.73. Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 225°C

Tabla 4.13. Temperatura de cristalización y exponente de rugosidad de superficies del PET cristalizado isotérmicamente

Temperatura de cristalización °C	Exponente de rugosidad (ζ)
213	0.72
217	0.72
221	0.72
223	0.72
225	0.76
Promedio	0.72

Otra observación importante, es que la topografía del PET se puede considerar más rugosa que las del i-PP y la poliamida, sin embargo un análisis detenido de las curvas de autoafinidad del PET, de las cuales se ejemplifica una de cada temperatura de cristalización en la figura 4.74, estas presentan un rompimiento drástico de la linealidad a escalas del orden de $1\mu\text{m}$, lo que podría considerarse una pérdida de autoafinidad, mientras que en el *i*-PP prácticamente no hay pérdida de autoafinidad hasta escalas del orden de los $12\ \mu\text{m}$, (Fig. 4.39), donde el análisis estadístico del método de ancho de banda variable, pierde significado debido al carácter estadístico del método, en el caso de las gráficas de autoafinidad de la poliamida 6, la aparente pérdida de autoafinidad se da en escalas del orden de los $5\ \mu\text{m}$, aunque esto se puede observar en la Fig. 4.54, para mejor apreciación se muestra en figura 4.75

Estas observaciones fueron hechas previamente⁷¹⁻⁷³, al comparar la autoafinidad de superficies de *i*-PP, poliamida 6 y PET cristalizados dinámicamente, habiendo propuesto que las condiciones de cristalización (temperaturas), y las propiedades de los materiales, principalmente viscosidad, tensión superficial y morfología cristalina, provocan que en el caso del PET la superficie sea una capa de material amorfo suficientemente gruesa como para desvanecer toda huella laminar, situación que no ocurre con la poliamida y el *i*-PP.

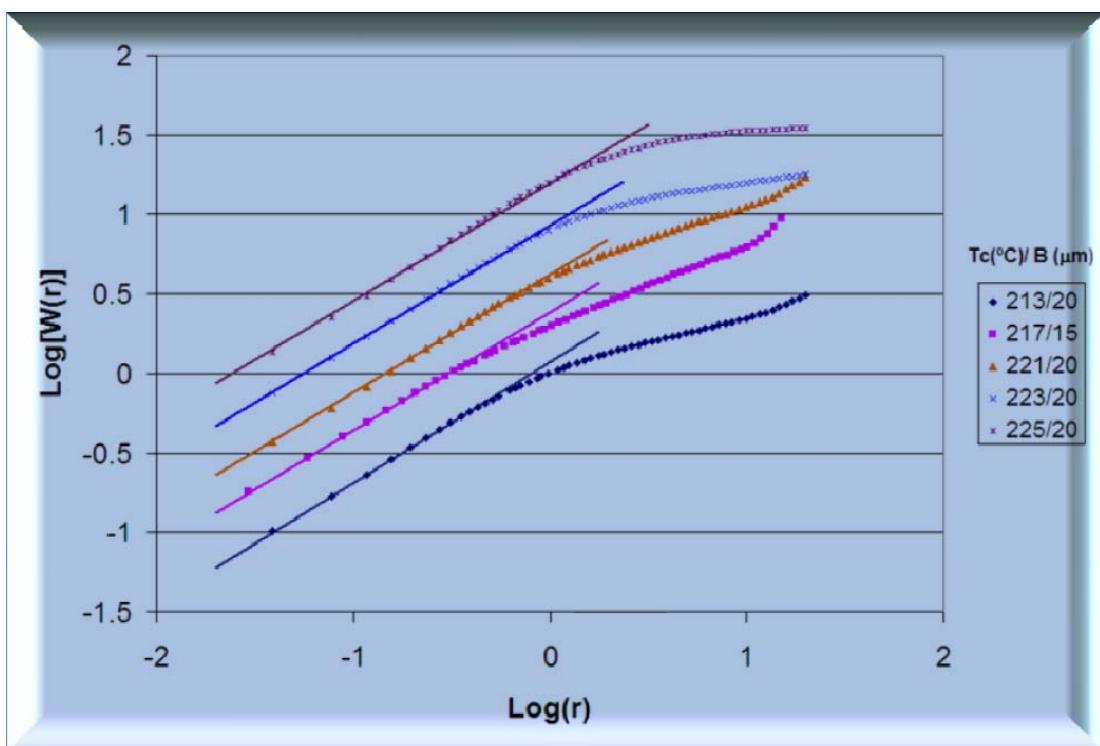


Figura 4.74. Curvas de autoafinidad de topografías de superficie de muestras de PET cristalizadas a varias temperaturas y de diversos tamaños de barrido

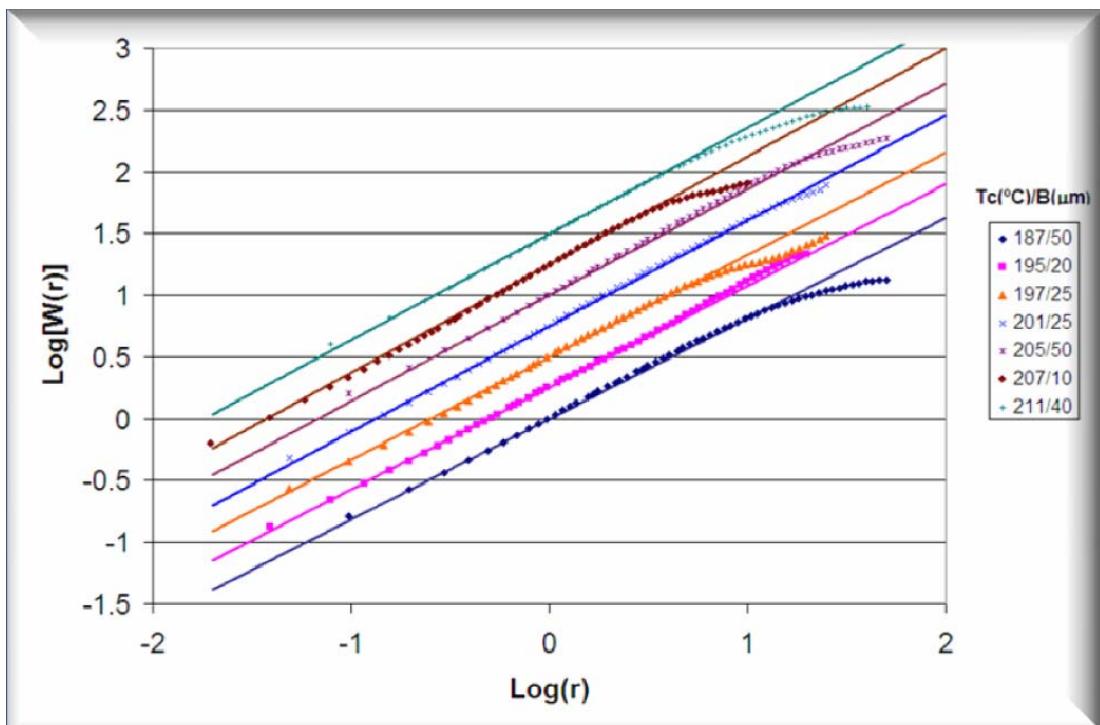


Figura 4.75. Curvas de autoafinidad de topografías de superficie de muestras de poliamida 6 cristalizadas a varias temperaturas y de diversos tamaños de barrido

4.3.4. Superficies y autoafinidad del PEN

Las superficies del PEN cristalizado a bajas temperaturas, (secuencia de figuras 4.76 a 4.78), muestra claramente dominios esferulíticos que se aprecian como protuberancias las cuales al ser amplificadas se ve una apariencia rugosa, que no guardan relación con la estructura laminar, pues sabemos que esta es radial al centro de las esferulitas.

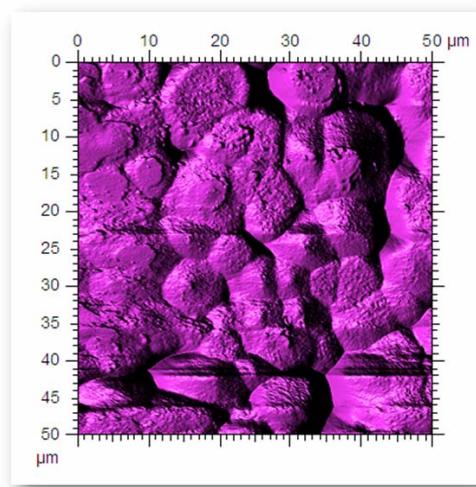


Figura 4.76. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°C. Barrido de 50 μm .

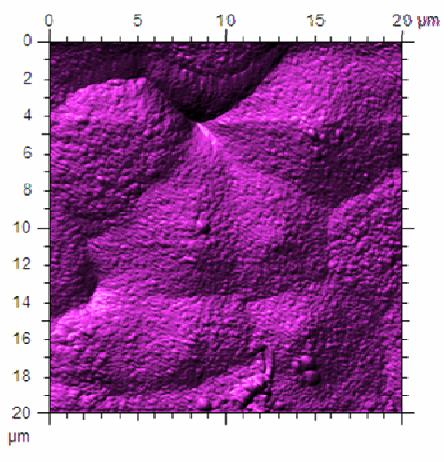


Figura 4.77. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°C. Barrido de 20 μm .

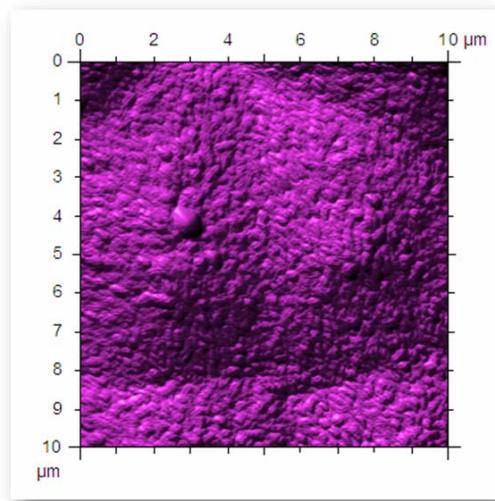


Fig. 4.78. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°C. Barrido de 10 μm .

Al incrementar la temperatura de cristalización, (figuras 4.79 a 4.83), ocurren dos fenómenos simultáneos, incrementa paulatinamente el tamaño de los dominios esferulíticos al mismo tiempo que disminuye la diferenciación de los dominios de tal suerte que a temperaturas de cristalización de 230 y 240 °C, ya solo se observa una “rugosidad” de superficie a tamaños de barrido pequeños.

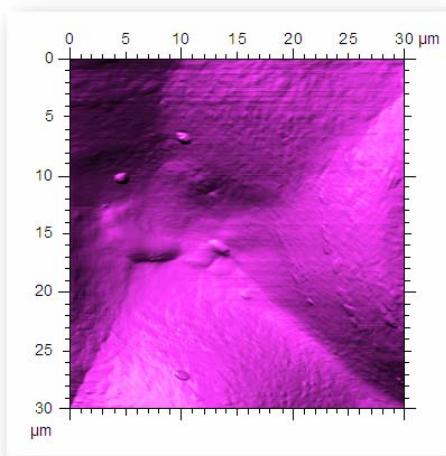


Figura 4.79. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 220°C. Barrido de 30 μm .

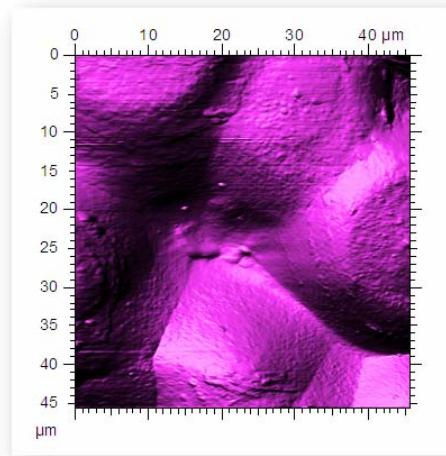


Figura 4.80. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 220°C. Barrido de 45 μm .

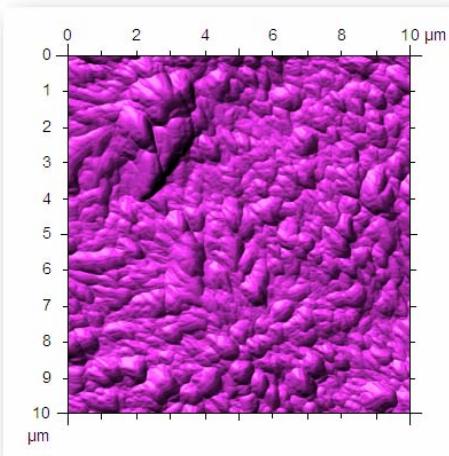


Figura 4.81. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 230°C. Barrido de 10 μm .

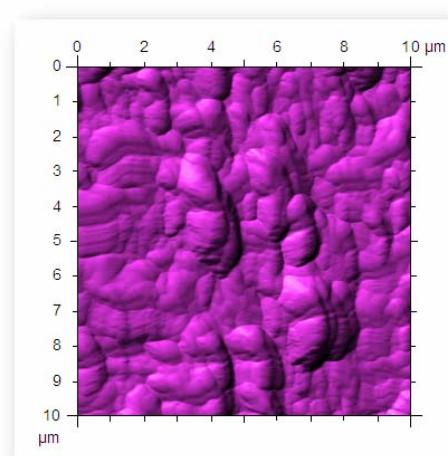


Figura 4.82. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 240°C. Barrido de 10 μm .

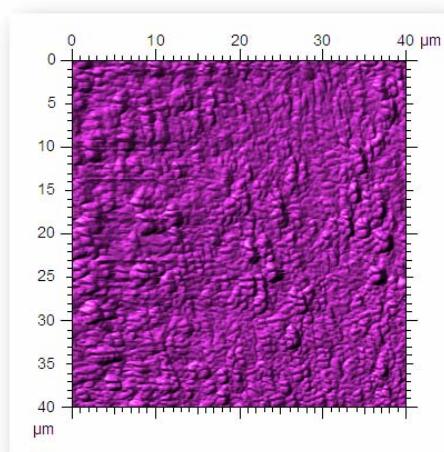


Figura 4.83. Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 240°C. Barrido de 40 μm .

La figura 4.84 muestra comó la posición de los perfiles a los que se determinó el exponente de autoafinidad pareciera tener una relación con la supuesta posición del centro de una esferulita, sin embargo, ya que esto solo se observó en este ejemplo, podemos suponer que es simplemente una casualidad, y que las distribuciones del valor de ζ que se presentarán más adelante, siguen siendo independientes de la posición respecto a la topografía

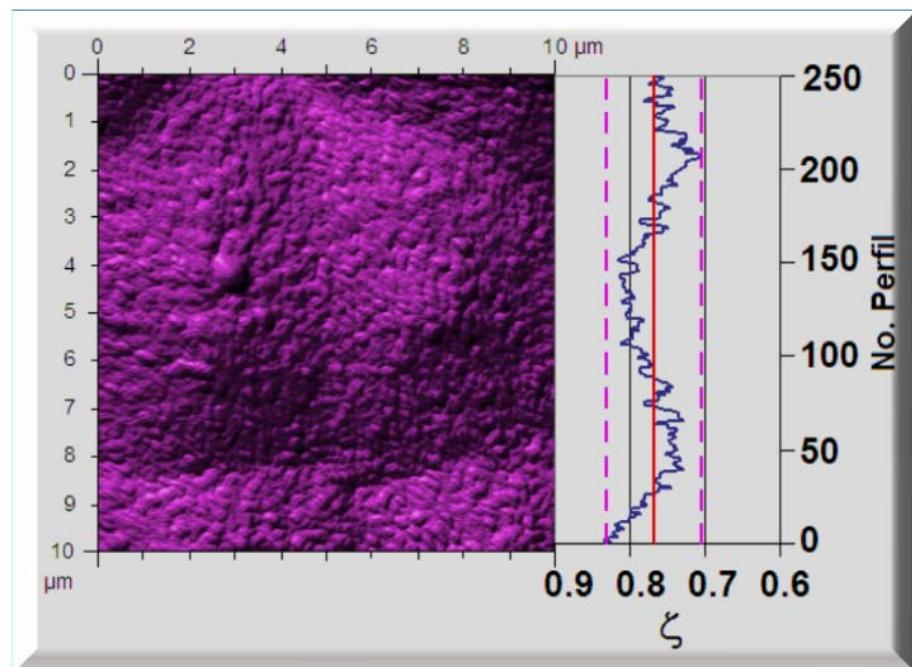


Figura 4.84. Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de la topografía de PEN cristalizado a 200 °C.

La figura 4.85 presenta las gráficas de autoafinidad promedio (cada una de 250 perfiles), para las topografías de diferentes tamaños de barrido del PEN cristalizado a 200 °C, se observa que el exponente de autoafinidad es independiente del tamaño de barrido y que, de acuerdo a la gráfica de distribución de los 1250 perfiles la media es de $\zeta = 0.78$, esta misma apreciación se puede destacar de las topografías de muestras cristalizadas a 210 y 220 °C, (Figs. 4.86 y 4.87)

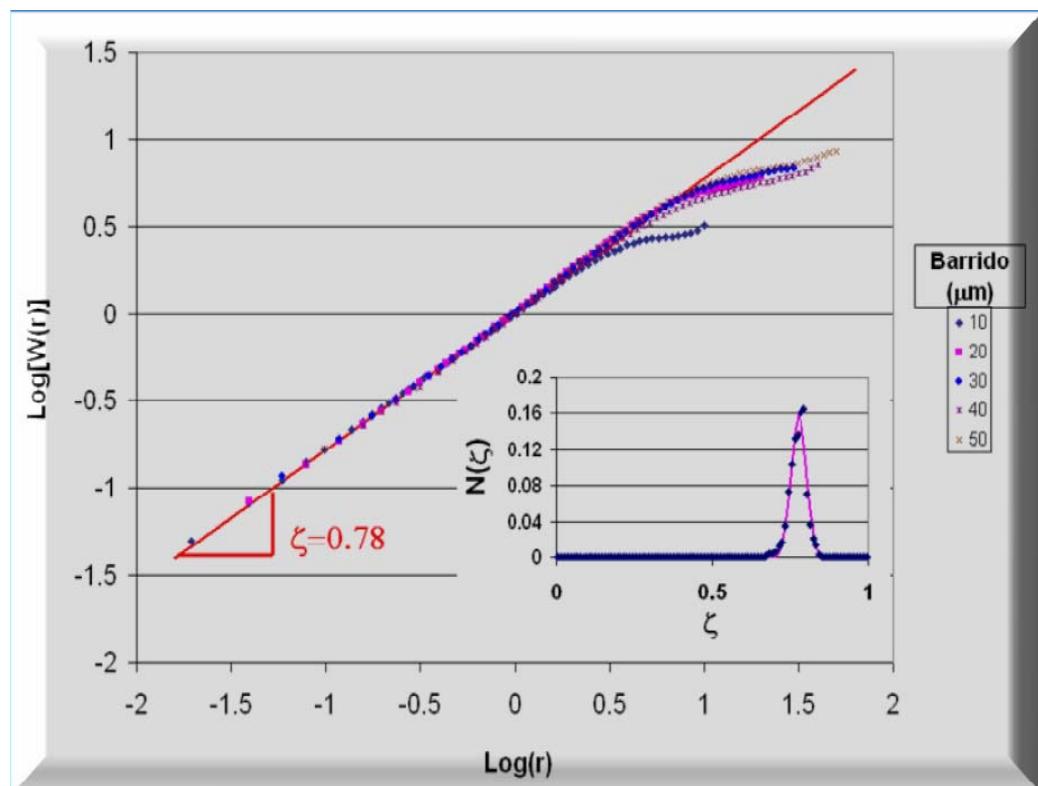


Figura 4.85. Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 200 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 1250 perfiles correspondientes

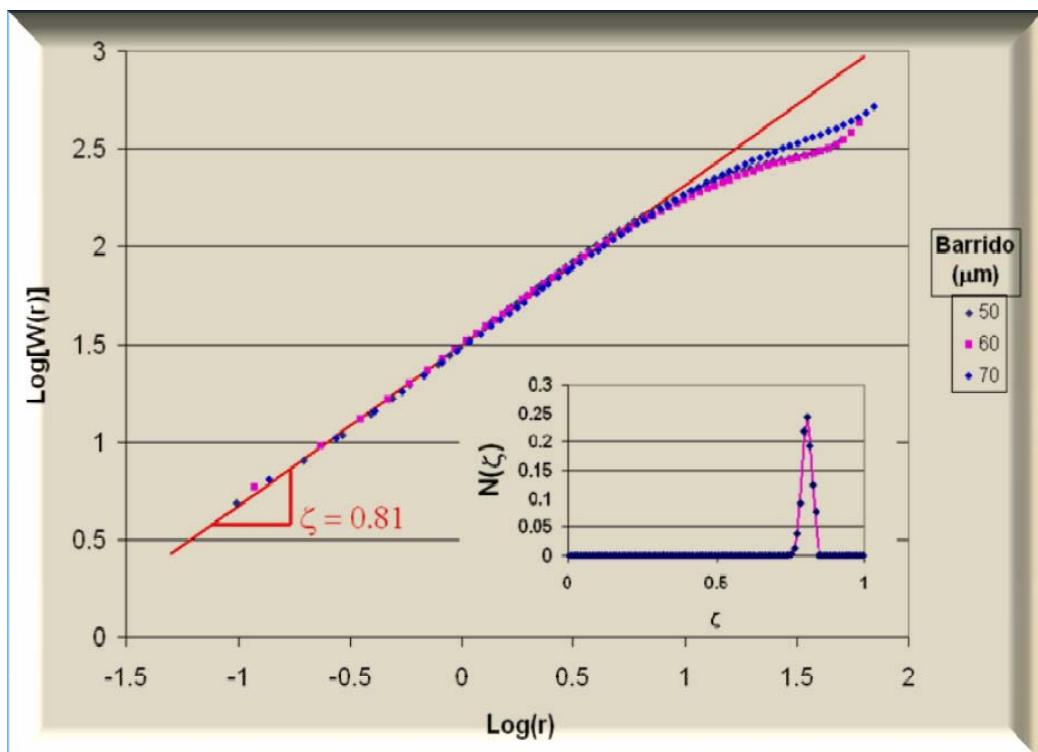


Figura 4.86. Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 210 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 750 perfiles correspondientes

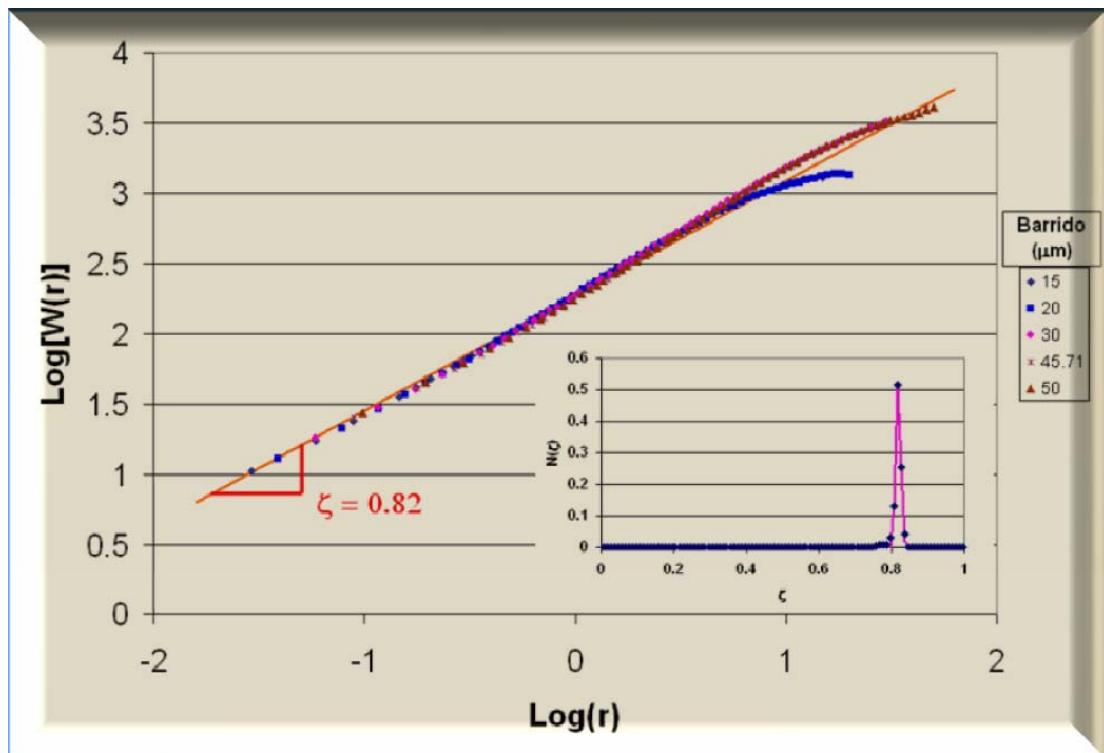


Figura 4.87. Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 220 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 1250 perfiles correspondientes.

Es interesante que al cristalizar el PEN a 230 °C, la topografía parece perder su carácter autoafín pues como se aprecia en las figuras 4.88 y 4.89, es claro el cambio de pendiente de las curvas de autoafinidad al variar el tamaño de barrido, además de la curvatura mostrada desde escalas bajas, esta observación se corrobora al encontrar distribuciones de ζ completamente diferentes entre muestras cuya diferencia es solo el tamaño de barrido (Fig. 4.89). La misma situación se presenta en las topografías de superficies de PEN cristalizado a 240 °C (Figs. 4.90 y 4.91).

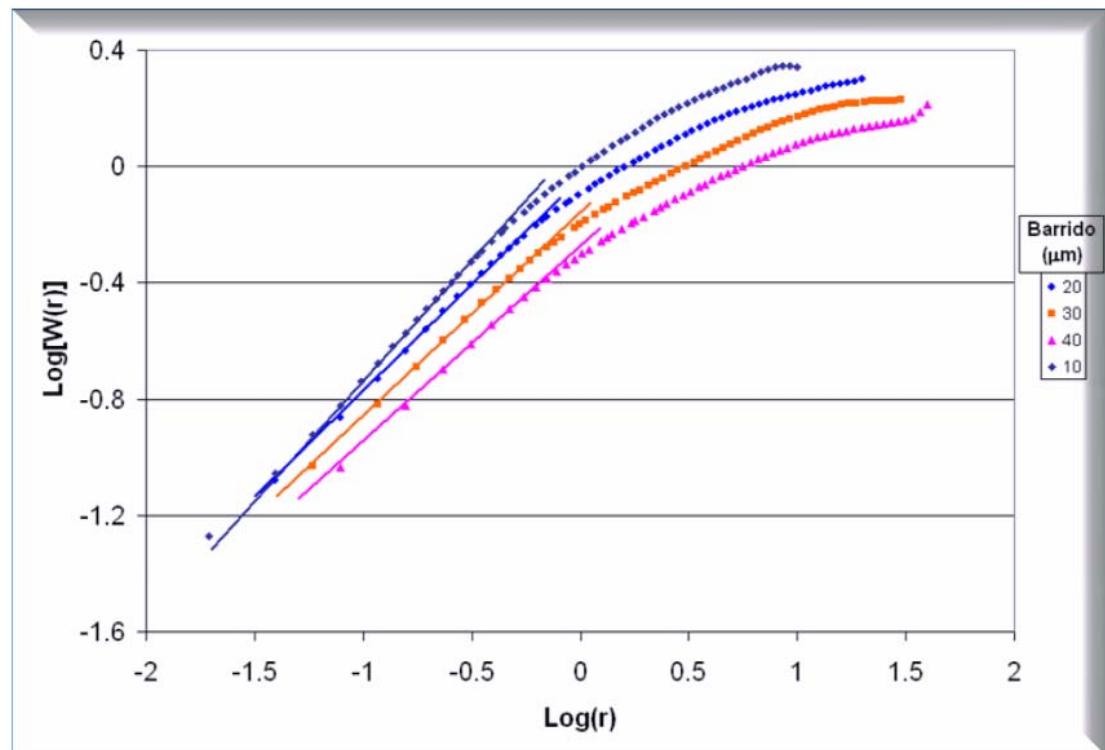


Figura 4.88. Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 230 °C.

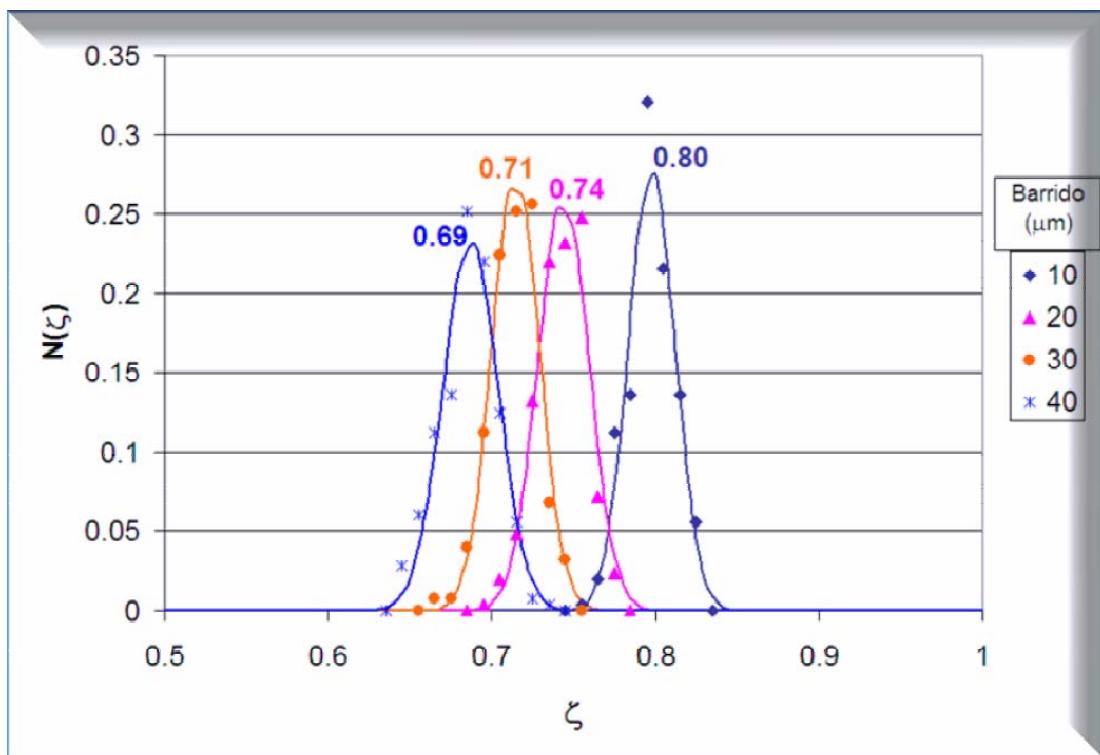


Figura 4.89. Gráficas de distribución de ζ en topografías de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 230 °C. Se muestra la media de cada distribución.

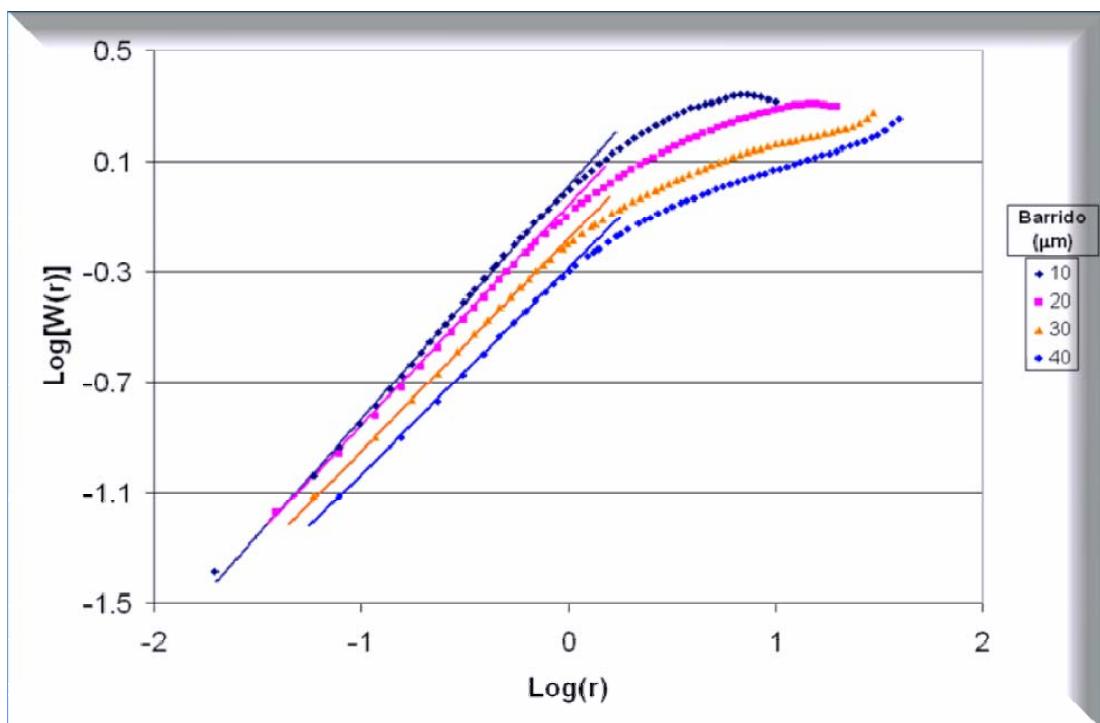


Figura 4.90. Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 240 °C.

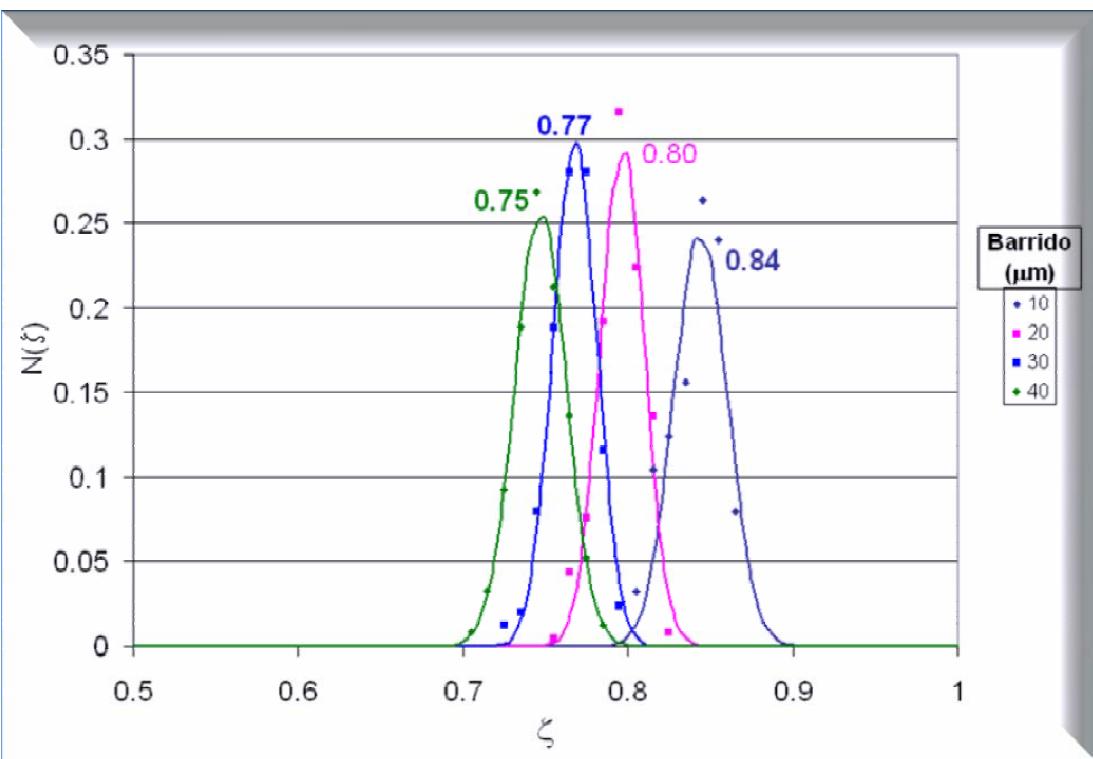


Figura 4.91. Gráficas de distribución de ζ en topografías de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 240 °C, Se muestra la media de cada distribución.

En la tabla 4.14 se reportan los resultados del exponente de rugosidad calculados para el PEN, encontramos que a bajas temperaturas (200 a 220 °C) las topografías son autoafines con un claro incremento de los exponentes de autoafinidad con la temperatura, mientras que a temperaturas superiores se rompe la autoafinidad, y los exponentes de rugosidad mantienen la misma tendencia, es decir a tamaño de barrido, (o escala), constante ζ siempre es mayor entre más alta es la temperatura.

Tabla 4.14. Exponentes de autoafinidad o rugosidad de topografías de superficies de PEN cristalizado a diferentes temperaturas y de tamaños de barrido variables.

Tc (°C)	Tamaño de barrido (μm)			
	10	20	30	40
240	0.84	0.80	0.77	0.75
230	0.80	0.74	0.71	0.69
220	0.82			
210	0.81			
200	0.78			

4.3.5. Superficies y autoafinidad del PEEK

Las topografías de superficies de PEEK cristalizadas isotérmicamente a temperaturas entre 303 y 321 °C se muestran en las imágenes AFM de las figuras 4.92 a 4.101, encontramos que en ningún caso se aprecia evidencia alguna de esferulitas en la superficie, en los pares de figuras: 4.92 y 4.93, 4.94 y 4.95 y, 4.96 y 4.97, se presentan imágenes AFM con dos tamaños de barrido para cada temperatura (303, 305 y 307 °C), mostrándose que la topografía es similar para las tres temperaturas, esto mismo es válido para las temperaturas de 309, 311, 319 y 321 °C, para las que solo se muestra una imagen de cada una. Prácticamente no es posible diferenciar topografías en relación a la temperatura de cristalización. La apariencia de la topografía se puede describir como nodular fina y muy homogénea.

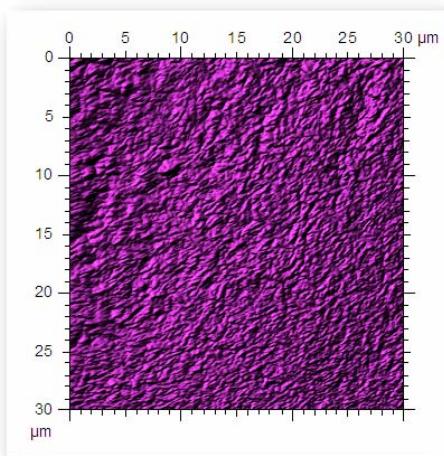


Figura 4.92. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 303°C, Barrido de 30 μm .

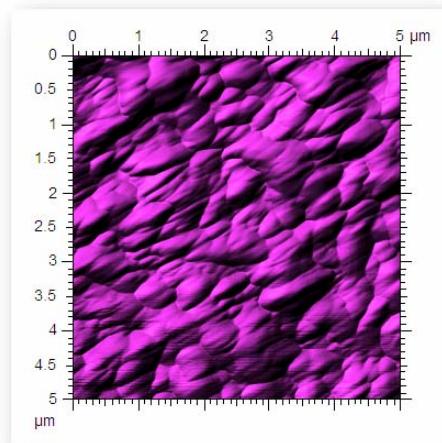


Figura 4.93. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 303°C, Barrido de 5 μm .

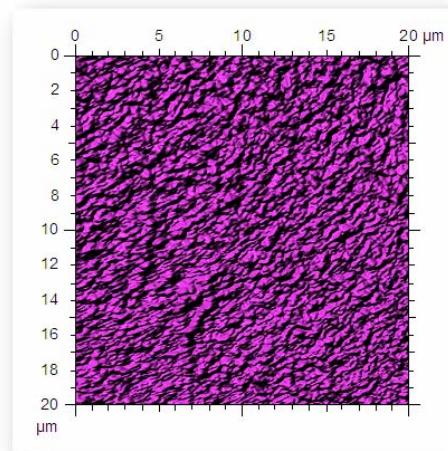


Figura 4.94. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 305°C, Barrido de 20 μm.

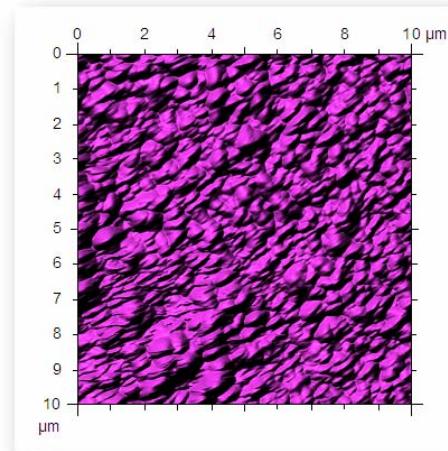


Figura 4.95. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 305°C Barrido de 10 μm.

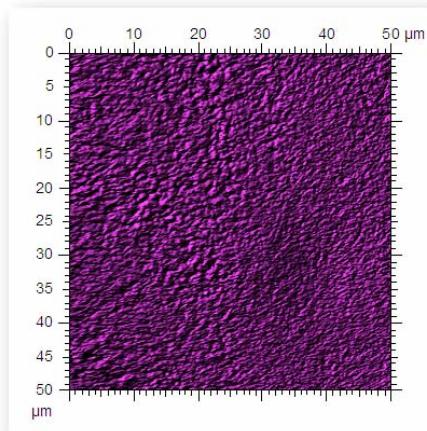


Figura 4.96. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 307°C, Barrido de 50 μm.

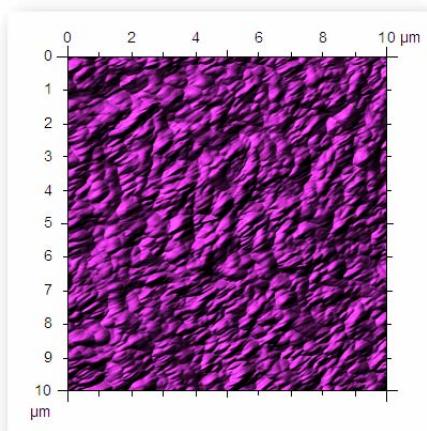


Figura 4.97. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 307°C, Barrido de 10 μm.

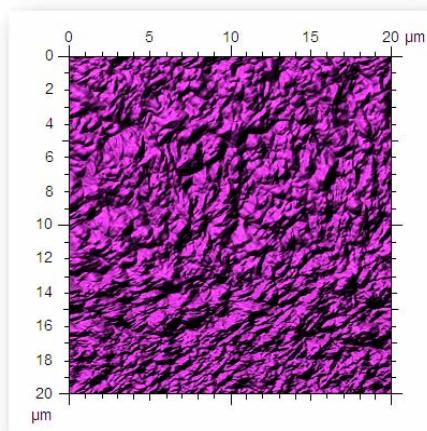


Figura 4.98. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 309°C, Barrido de 20 μm.

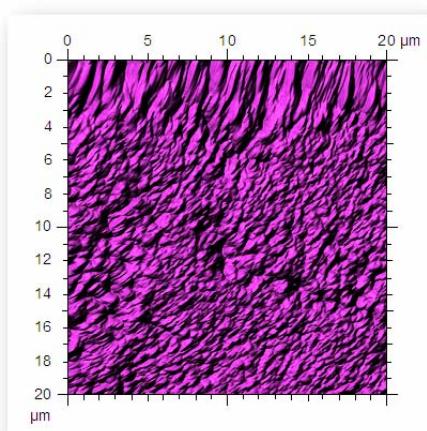


Figura 4.99. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 311°C. Barrido de 20 μm.

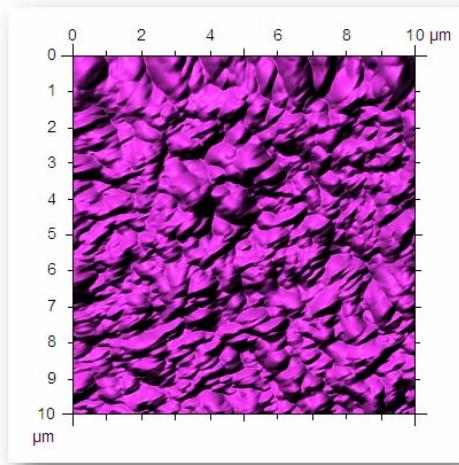


Figura 4.100. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 319°C..Barrido de 10 μm .

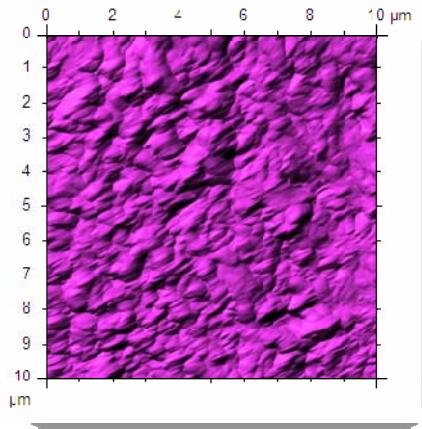


Figura 4.101. Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 321°C..Barrido de 10 μm .

Al hacer los análisis de autoafinidad, nos encontramos que, como en los casos de los otros polímeros analizados, el exponente de rugosidad no es dependiente de la posición del perfil en la topografía de la muestra (Fig. 4.102).

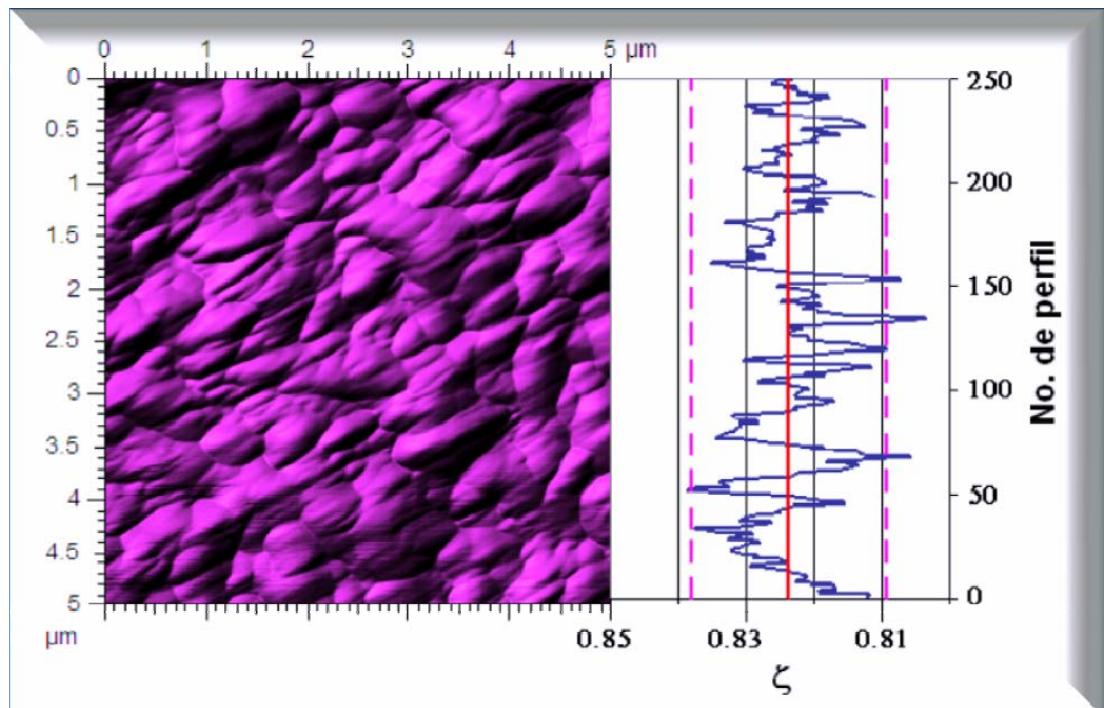


Figura 4.102. Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía para el PEEK cristalizado a 303 °C.

Más importante es que, la mayoría de las gráficas de autoafinidad presentan un “quiebre” de la linealidad a aproximadamente una escala de $r = 1 \mu\text{m}$, pero además, encontramos que el exponente de autoafinidad cambia considerablemente con el tamaño de barrido, en la figura 4.103 se presenta las gráficas promedio de autoafinidad de superficies de PEEK cristalizado a 303 °C y a diferentes tamaños de barrido, se aprecia rápidamente que las pendientes, correspondientes a ζ , son diferentes para cada tamaño de barrido. Este comportamiento se aprecia mejor en la figura 4.104, donde se presentan las curvas de distribución de ζ para 250 perfiles de las gráficas de la figura 4.103.

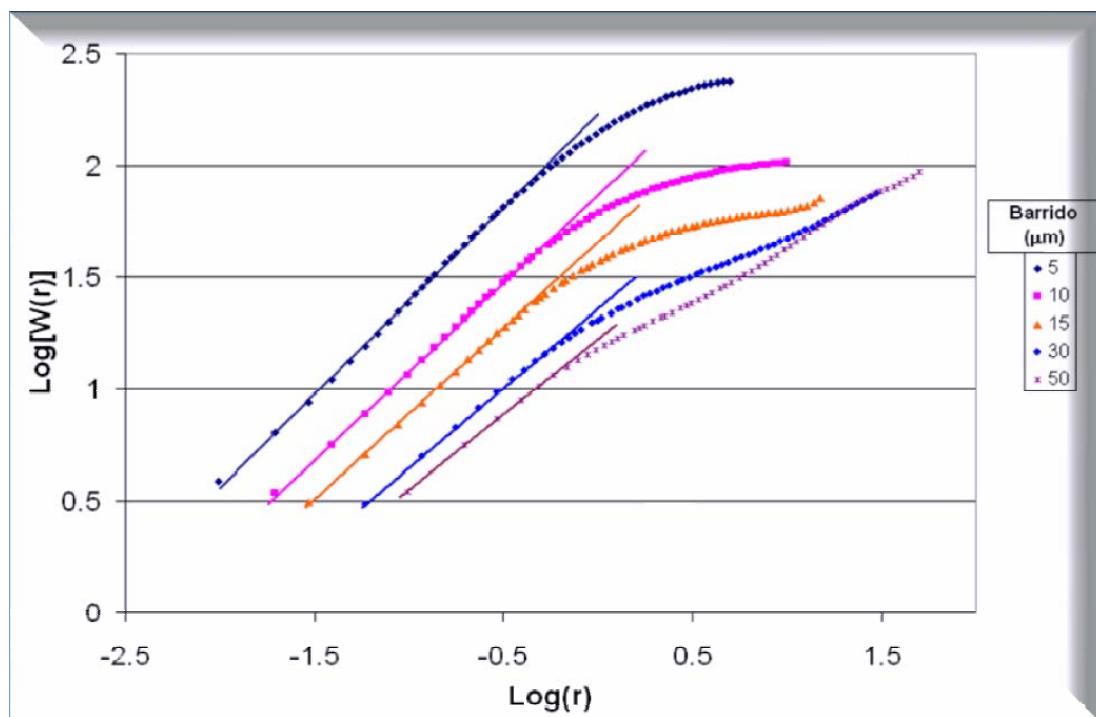


Figura 4.103. Gráficas promedio de autoafinidad para diferentes tamaños de barrido, de topografías de PEEK cristalizado a 303 °C

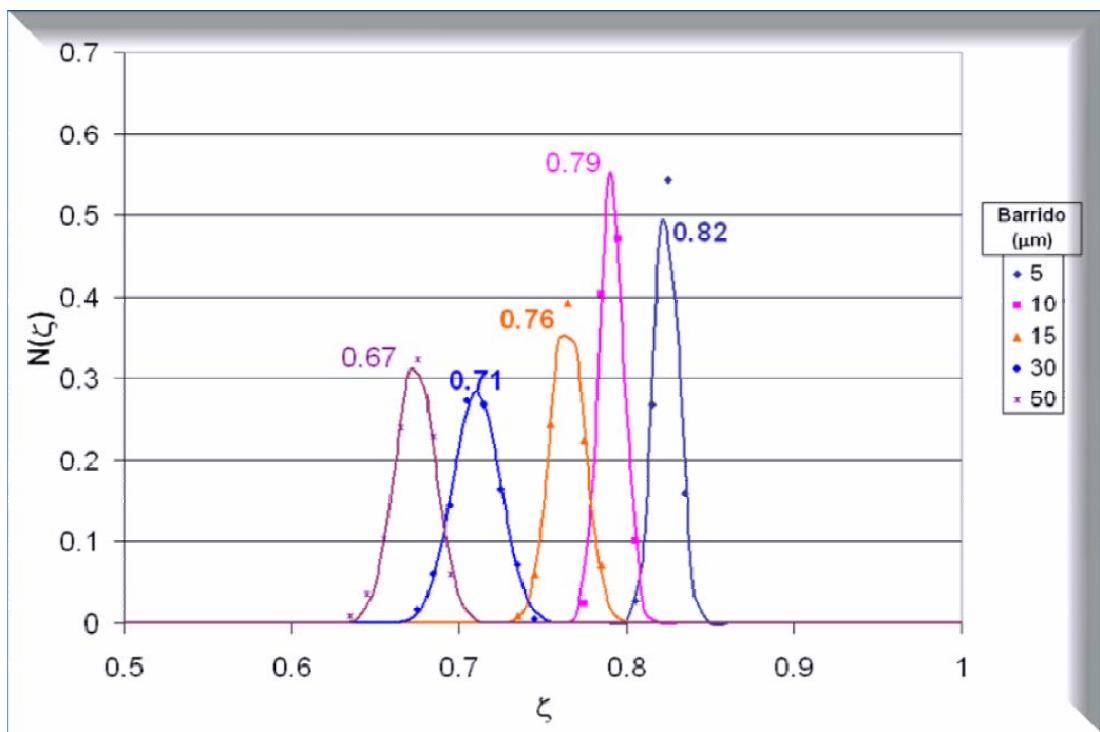


Figura 4.104. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies de PEEK cristalizado a 303 °C

En las figuras 4.105 a 4.110 se reportan las gráficas de distribución de exponentes de autoafinidad para las diferentes temperaturas de cristalización, teniendo como parámetro el tamaño de barrido y con las curvas de autoafinidad promedio correspondientes (embebidas).

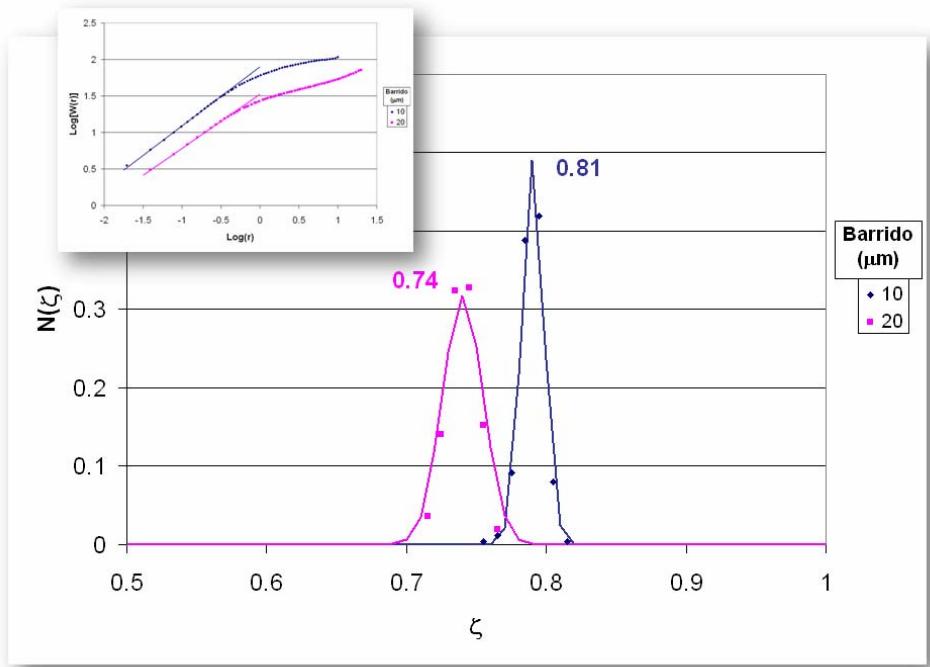


Figura 4.105. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 305 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

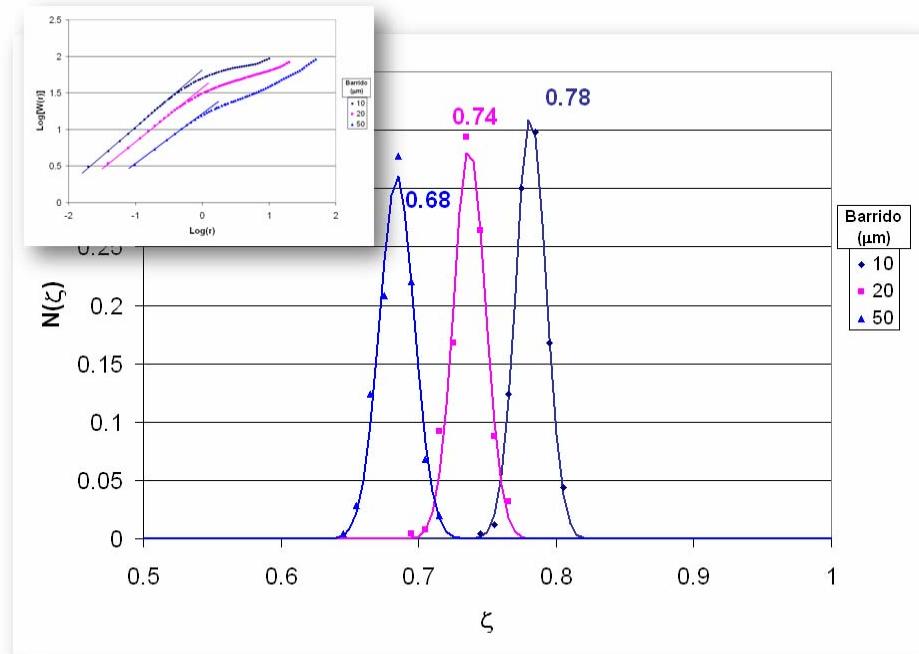


Figura 4.106. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 307 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

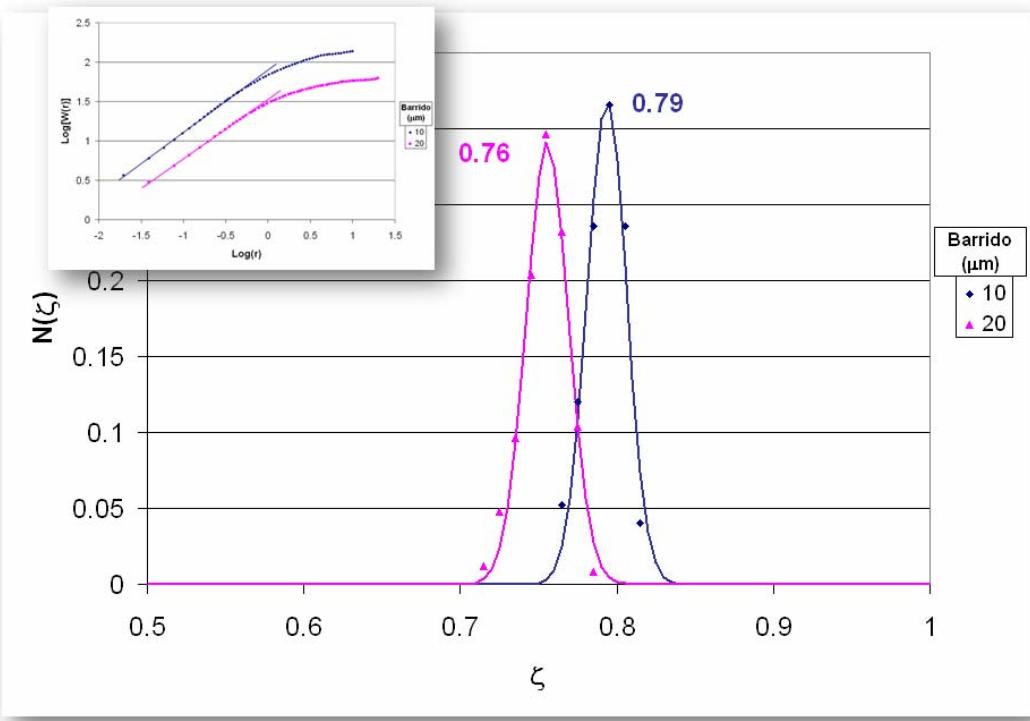


Figura 4.107. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 309 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

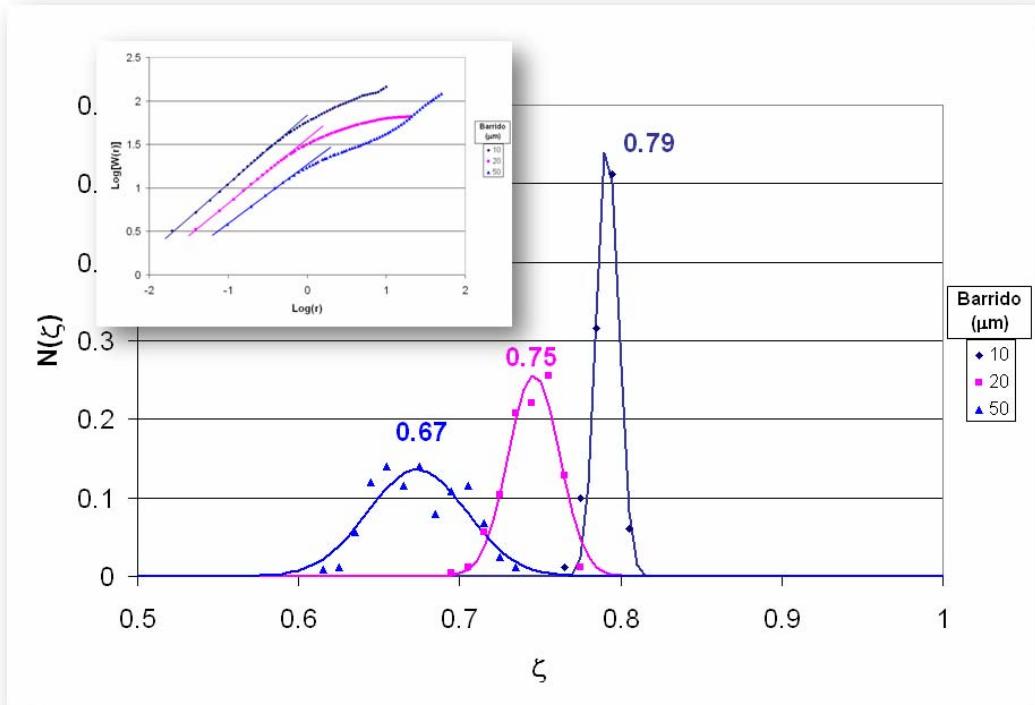


Figura 4.108. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 311 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

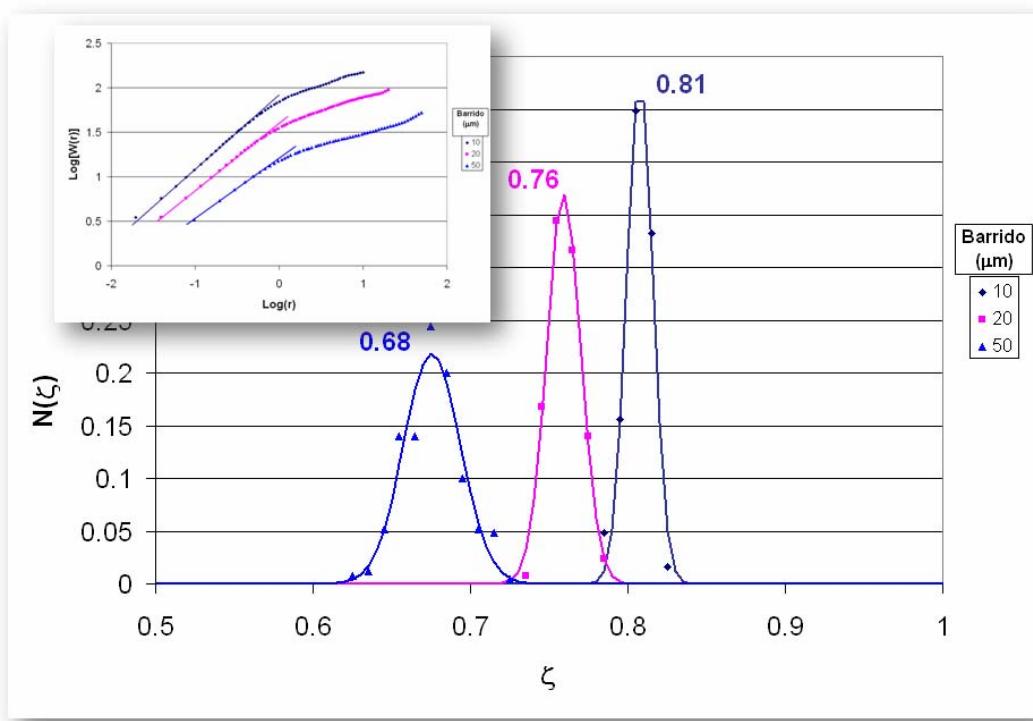


Figura 4.109. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 319 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

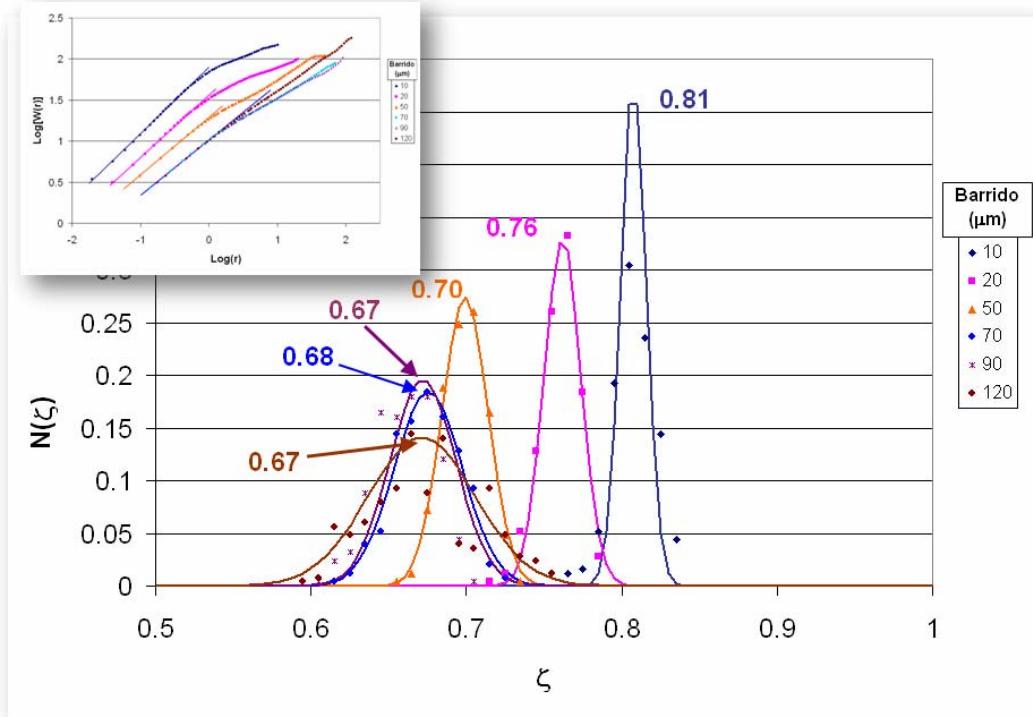


Figura 4.110. Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 321 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad

Analizando por separado los valores de ζ , no es posible detectar alguna tendencia, sin embargo al tabularlos (tabla 4.15), se observa cierta constancia respecto al tamaño de barrido (o escala de observación). Al graficar estos valores, (Fig. 4.111), se encuentra una tendencia general de ζ respecto al tamaño de barrido e independiente de la temperatura de cristalización, esta tendencia obedece a la ecuación exponencial siguiente:

$$\zeta = \frac{2}{3} + 0.2e^{-\frac{B}{20}} \quad [4.1]$$

Donde B es el tamaño del barrido en μm y ζ el exponente de rugosidad, el coeficiente de correlación en la regresión es de $r = 0.995$, indicando una buena representatividad de los datos.

Lo interesante de esta función, es que podemos extrapolar, primero a tamaño de barrido cero μm , lo que da por resultado $\zeta_0 = 0.8666$, valor que se interpreta como el valor máximo que puede alcanzar ζ , pero además también podemos extrapolar a tamaño de barrido infinitamente grande, que $\zeta_\infty = 0.6666$, que además de representar el máximo exponente de rugosidad, este valor, aunado a la forma de la gráfica de regresión de la figura 4.111, indica que para tamaños de barrido grandes, (Aprox. $B > 80 \mu\text{m}$), el análisis resultará en una interpretación de autoafinidad con $\zeta = 0.67$ aproximadamente. Esta observación coincide con el comportamiento rectilíneo apreciado en las gráficas de autoafinidad a barridos de 70, 90 y 120 μm , reportadas en la Fig. 4.110. En realidad establecer como cierta esta observación requiere de más experimentación a barridos grandes.

Tabla 4.15. Exponentes de rugosidad para topografías de PEEK formadas por cristalización a diferentes temperaturas y teniendo como parámetro el tamaño de barrido

Barrido (μm)	Temperatura de cristalización $^{\circ}\text{C}$							$\bar{\zeta}$
	303	305	307	309	311	319	321	
5	0.82	-	-	-	-	-	-	0.82
10	0.79	0.81	0.78	0.79	0.79	0.81	0.81	0.80
15	0.76	-	-	-	-	-	-	0.76
20	-	0.74	0.74	0.76	0.75	0.76	0.76	0.75
30	0.71	-	-	-	-	-	-	0.71
50	0.67	-	0.68	-	0.67	0.68	0.70	0.68
70	-	-	-	-	-	-	0.68	0.68
90	-	-	-	-	-	-	0.67	0.67
120	-	-	-	-	-	-	0.67	0.67

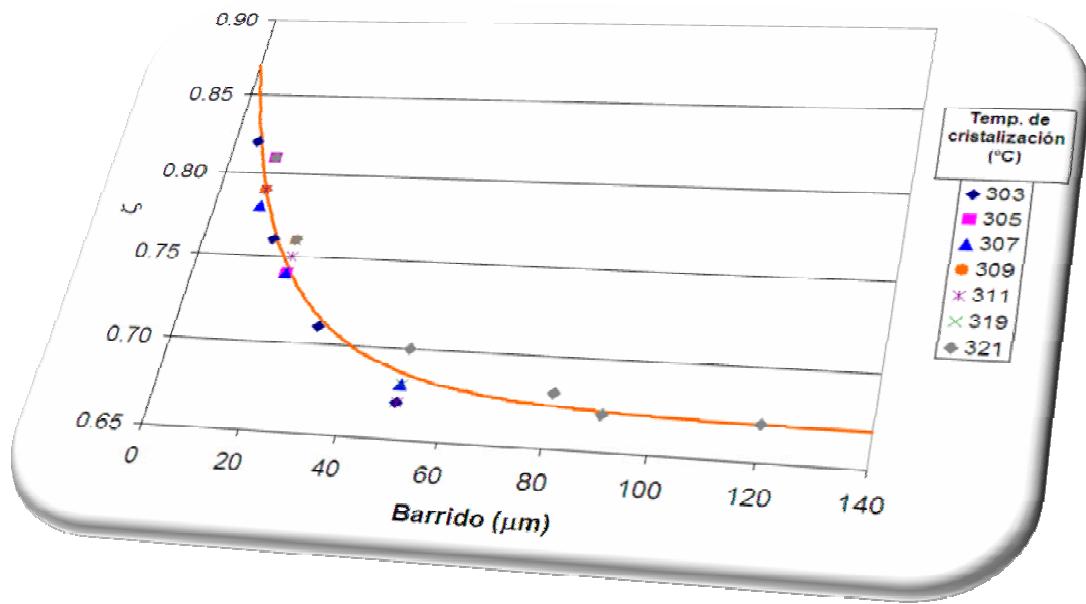


Figura 4.111. Relación entre el exponente de rugosidad y el tamaño de barrido para las topografías de PEEK cristalizadas a diferentes temperaturas.

Es importante destacar que no parece haber ninguna relación entre el mecanismo de nucleación y crecimiento representado por el exponente de Avrami y la autoafinidad o rugosidad de las topografías de superficie, esta última característica, podemos concluir, está más relacionada con el recubrimiento de las esferulitas por material amorfico, lo cual se ve influenciado por las propiedades intrínsecas del material (Ejem. viscosidad y tensión superficial), y por la temperatura y el tiempo de cristalización.

5.- Conclusiones

- Se logró establecer evidencia experimental y resultados que referencian la rugosidad de la superficie libre de los cinco termoplásticos cristalizados ISOTÉRMICAMENTE.
- El control de las condiciones de cristalización de los cinco termoplásticos estudiados fué satisfactorio, logrando completar la cristalización durante el tratamiento isotérmico, desprendiendo de las variables cinéticas que en todos los casos se cristalizó en el rango de temperaturas donde la cristalización es controlada por la estabilización termodinámica de los nucleos en formación. Los exponentes de Avrami coincidieron con los reportados en la literatura, a excepción del caso de PEEK, lo cual se puede explicar ya que las cristalizaciones en este trabajo se realizaron a temperaturas entre 49 y 67 °C más bajas.
- Para el estudio de la rugosidad, el método de ancho de banda variable da resultados estadísticamente confiables.
- La obtención de distribuciones Gaussianas de exponentes de rugosidad de las topografías, permite distinguir más fácilmente el comportamiento autoafín o no – autoafín, a diferencia de las propias gráficas de autoafinidad.
- Los termoplásticos *i*-PP, PA6 y PET forman durante la cristalización isotérmica en los intervalos de temperatura estudiados, superficies con topografías autoafines, mientras que el PEN pierde la autoafinidad a temperaturas de cristalización elevadas, (230 y 240 °C), el PEEK forma superficies cuyo comportamiento se desvía por completo del autoafín en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

- Los resultados obtenidos muestran que no existe una relación del mecanismo de nucleación y crecimiento, estimado a través del exponente de Avrami, con el exponente de autoafinidad o rugosidad de las topografías de las superficies formadas.
- Describiendo las imágenes de AFM como 1- aquellas que muestran claramente las esferulitas y la dirección de crecimiento laminar, 2- aquellas en las que se aprecian las esferulitas pero no la dirección de crecimiento laminar y 3- En las que no se reconocen siquiera los dominios esferulíticos, podemos concluir que este orden $1 > 2 > 3$ representa primero una tendencia a aumentar la rugosidad de las superficies (disminución de ζ) y segundo a desviarse del comportamiento autoafín. Podemos definir el orden de incremento del exponente de rugosidad de los polímeros estudiados como el siguiente: PEEK < PEN < PET < PA6 \approx *i*-PP.
- En las topografías de superficies estudiadas, cuyo comportamiento se desvía del autoafín, el exponente de rugosidad tiende a disminuir al aumentar la escala de observación, representada por el tamaño de barrido.
- En relación a los polímeros previamente estudiados en condiciones dinámicas, se encontró que:
 - El PET coincide en exponente de autoafinidad, independientemente de toda condición de enfriamiento, cuando es enfriado dinámicamente la superficie se caracteriza por un $\zeta = 0.71$ mientras que isotérmicamente es $\zeta = 0.72$.
 - El *i*-PP tiene un $\zeta = 0.82$ independientemente de la temperatura de cristalización, mientras que cuando es cristalizado dinámicamente aumenta ζ con la rapidez de enfriamiento.

- La poliamida 6 ζ aumenta con la temperatura de cristalización, mientras que cuando es tratado dinámicamente el exponente de autoafinidad cambia con la rapidez de enfriamiento, directamente proporcional cuando se hace el análisis a tamaños de barrido pequeños ($< 5 \mu\text{m}$) e inversamente proporcional a tamaños de barrido mayores.

Propuesta de trabajo futuro

- ❖ Comparar los resultados aquí obtenidos con los que se obtendrían en termoplásticos amorfos como poli (cloruro de vinilo), poliestireno, poliacrilatos e inclusive copolímeros de PET enfriados muy rápidamente.
- ❖ Determinar la relación entre las propiedades reológicas (viscosidad) y la tensión superficial con las observaciones y conclusiones de este trabajo
- ❖ Llevar el análisis de autoafinidad a escalas mayores, posiblemente utilizando perfilómetros y escáneres 3D
- ❖ Evaluar el efecto de las condiciones de proceso reales, como pudieran ser velocidades y temperaturas de extrusión o inyección, condiciones de enfriamiento en moldes y dados y características superficiales de los mismos sobre la rugosidad de la superficie.

Referencias Bibliográficas

1. Fatou J. G., "Crystallization Kinetics", *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume*, 2nd Edition, J. Wiley and Sons, Inc., New York, **1989**.
2. Bicerano J., "Crystallization of Polypropylene and Poly (Ethylene Terephthalate)", *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C38 (3), 391 – 479 , **1998**.
3. Phillips P.J., "Polymer crystals", *Rep. Prog. Phys.* 53, 549 – 604, **1990**.
4. González V. A., Guerrero C.A, Aguilar J.A., "Nucleación y Crecimiento Unidimensional. Parte 2, Análisis de la Ecuación de Avrami", *Ingenierías* V5(17), 46 – 54, **2002**.
5. Avila C.A., "Cristalización no-isotérmica y comportamiento en la fusión de copolímeros al azar de P(ET/CT)", *Tesis Doctoral*, Centro de Investigación en Química Aplicada CIQA, **2001**.
6. Doye J. P. K., "Computer Simulations of the Mechanism of Thickness Selection in Polymer crystals", *Polymer* 41, 8857 – 8867, **2000**.
7. Phillips P.J., "Spherulitic Crystallization in Macromolecules", *Handbook of Crystal Growth*. V2, 1168 – 1216, **1994**.
8. González V. A., Guerrero C.A, Aguilar J.A., "Nucleación y Crecimiento Unidimensional. Parte 1, el Modelo y su Validación", *Ingenierías* V5(15), 38 – 43, **2002**.
9. Di Lorenzo M. L., Silvestre C., "Non-isothermal crystallization of polymers", *Prog. Polym. Sci.* 24, 917 – 950, **1999**.
10. Ziabicki A., "Crystallization and melting behaviour of poly(butylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)", *Appl. Polym. Symp.*, 6, 1, **1967**

11. Ozawa,T. "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer*, Volume 12, Issue 3, Pages 150-15, March **1971**
12. Nakamura,N., Watanabe T.,Katayama K., Amano T., "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions", *Journal of Applied Polymer Science*,Volume 16, Issue 5, Pages: 1077-1091. **1972.**
13. Nakamura K, Katayama K,Amano T, "Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition" *J. Appl. Polym. Sci*, 17(4), 1031 – 1041, **1973**
14. Dietz,W., " Spharolithwachstum in Polymeren", *Colloid and Polym.Sci*, 259, pp413-429, **1981.**
15. Harnisch y Muschik, "Non-isothermal crystallization of UHMWPE filled during polymerization with inorganic fillers" *Colloid and Polym.Sci*, 261,908, **1983.**
16. Mayra Alanis A., "Efecto de la cristalización dinámica en la autoafinidad de superficies de i-PP" *Tesis M.C.*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **2002.**
17. Jozef Bicerano "Crystallization of Polypropylene and Poly (Ethylene Terephthalate)", *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C38 (3), 391-479 ,**1998.**
18. Francisco Javier Garza Méndez, "Geometría de fronteras inter-cristalinas: Un modelo alternativo", *Ingenierías*, Vol. VIII, No. 26, **2005.**
19. Francisco Javier Garza Méndez, " Modelación Geométrica de Nucleación y crecimiento de polímeros", *Tesis de Doctorado*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica", **2005.**

20. J. J.Brandruo and E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, De. Jhon Willey and Sons., USA,pp.VI/243,**1989**.
21. Brandruo and E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, De. Jhon Willey and Sons., USA,pp.V/113,**1989**.
22. H.M Laun, “Das Viskoelastische Verhalten von Polyamid-6-Shmelzen”,*Rheol. Acta*, Vol.18,pp.478,**1979**.
23. F.Hybart, “The surface tension of viscous polymers at high temperatures”, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 3, Issue 7, Pages: 118-121, **1960**.
24. R.W. Warfield, E.G. Kayser and B. Hartmann, “Gruneisen Parameter for Polyamides”, *Makromol.Chem.*,Vol.184,pp1927,**1985**.
25. D.R. Holmes , C.W. Bunn and J. Smith. “Crystal structure of poly caproamida (nylon 6). *J. Polym. Sci.* 17, 159, (**1955**)
26. K. H. Illers, H. Haberkorn and P. Simák. “ γ -structure in drawn and undrawn nylon 6”. *Makromol. Chem.* 158, 285, (**1972**).
27. K. H. Illers. “Polymorphism, crystallinity and melting enthalpy of poly (ϵ -caprolactam)”. *Makromol. Chem.* 179, 497, (**1978**).
28. Brucato V, Crippa G, Piccarolo S, Titomanlio G. *Polym. Eng. Sci*;31, 1411-1416,**1991**.
29. Patel RM, Spruiell JE. *Polym. Eng. Sci*, 31, 730-738,**1991**.
30. Chan TW, Isayev AI. *Polym. Eng. Sci*, 34, 461-471, **1994**.
31. Zapata-Espinosa, A.; Medellin-Rodriguez, F. J.; Stribeck, N.; Almendarez-Camarillo, A.; Vega-Diaz, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B. “Complex Isothermal Crystallization and Melting Behavior of Nylon 6 Nanoclay Hybrids” *Macromolecules*, 38(10), 4246-4253, **2005**.

32. J.P. Jog, "Crystallization of Polyethyleneterephthalate" *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C35 (3), 531-553, **1955**.
33. Wan Duk Lee, Eui Sang Yoo and Scun Soon Im, "Crystallization behavior and morphology of poly(ethylene 2,6-naphthalate), *Polymer*, 44, pp. 6617-6625, **2003**.
34. L.Hardy, I.Stevenson, G. Boiteux, G. Seytre, A. Schonhals, "Dielectric and dynamic mechanical relaxation behaviour of poly (ethylene 2,6 naphthalene dicarboxylate). I Amorphous fims", *Polymer*, 42, pp. 5679-5687, **2001**.
35. J.C. Cañadas et al. "Comparative study of amorphous and partially crystalline poly (ethylene 2,6 naphthalene dicarboxylate). By TDSC, DEA, DMA and DSC", *Polymer*, 41, pp. 2899-2905, **2000**.
36. Mencik Z. *Chem Prum*, pp. 17-78, **1967**
37. Zachmann HG, Wiswe D, R, Riekel C. *Makromol Chem Suppl*, pp. 12-175, **1985**
38. Antonio Francisco Garcia Loera., "Irradiación de termoplásticos mediante microondas y su efecto sobre la adhesión en materiales compuestos." *Tesis M.C.* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. ,**1997**.
39. Youngchul Lee and Roger S. Porter, "Crystallization of Poly (ether ether ketone) Oriented by Solid-State Extrusion", *Macromolecules*, 24, pp.3537-3542, **1991**.
40. J.R. Atkinson. " Enthalpic relaxation in semi-crystalline PEEK", *Polymer* 43, pp. 731-735, **2002**.
41. Bandrup, B. J., E. H. Immergut, E. A. Grulke. *Polymer Handbook*, 4^a Ed.,Johon Wiley & Sons. VI/66 (**1999**)
42. Youngchul Lee and Roger S. Porter, "Effects of Thermal History on Cristallization of Poly (ether ether ketone) (PEEK)" *Macromolecules*, 21,2770-2776, **1988**.

43. Douglas F. Riddle, “Calculus and Analytic Geometry”, *Wadsworth Publishing Company*, pp. 1-17, **1970**.
44. Mandelbrot B.B., “Fractal Carácter of Fracture Surfaces Metals”, Passoja D.E. and Paullau A.J., *Nature* 308,pp. 721-722, **1984**.
45. G.Mandelbrot, B.B “Fractals: Form, Chance and Dimension”, *WH Freeman and Co San Francisco*, **1977**.
46. B.J. West et al, “ Fractal fluctuations in cardiac time series”, *Physica A* 270, 552-566,**1999**.
47. Valdez Cepeda and Solano Herrera, “Self-Affinity of records of Financial Indexes”, *Fractals*, Vol.7.No.4 ,427-432, **1999**.
48. Valdez Cepeda, Blanco Macías, “ La geometría fractal en las ciencias de la tierra”, *Universidad y Utopía*, Año VII, No.18, **2000**.
49. Jorge Aldaco Castañeda “Autoafinidad de superficies de fractura en una aleación Al-Si”, *Tesis M.C.* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. ,**2000**.
50. U. Ortiz y M. Hinojosa, “Geometría de fractales y autoafinidad en ciencia de materiales”, *Ingenierías*, Vol. 1, No. 1, pp. 15, **1998**.
51. M. Hinojosa and J. Aldaco, “Self-affine fracture surface parameters and their relationship with microstructure in a cast aluminum alloy”, *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 6, **2002**.
52. M. Hinojosa1, J. Aldaco1, R. Rodríguez2, U. Ortiz1, “Roughness Exponents, Microstructure, Correlation Length, and the Possible Origin of Selfaffine Fracture.”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 882E © Materials Research Society, **2005**
53. M. Hinojosa, V. González, J. Sánchez, U. Ortiz, “Scaling properties of the fracture surfaces of a crystalline polymer”, *Polymer*, **2004**.

54. Moisés Hinojosa Rivera, Martín Edgar Reyes Melo, “La rugosidad de las superficies: Topometría”, *Ingenierías*, Vol. IV, No.11, **2001**.
55. B.B Mandelbrot, “The Fractal Geometry of Nature”, New York, Freeman, **1982**.
56. Talanquer V., “Fractus, Fracta, Fractal, Fractales, de laberintos y espejos”, Secretaría de Educación Pública, *Fondo de Cultura Económica*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México, D.F. **1996**.
57. C. Vijayan, M. Ravicumar, “The Fractal Nature of Polymer Conformations”, *Journal of Chemical Education*, Vol. 70, No. 10, **1993**.
58. A. Majumdar, B. Bhushan, “Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surfaces”, *Journal of Tribology* Vol. 112, No. 2, **1999**.
59. V.A. González, C.A. Guerrero, “Fractales: fundamentos y aplicaciones. Parte I: Concepción geométrica en la ciencia e ingeniería”, *Ingenierías*, Vol. 4, No. 10, **2001**.
60. Paul Meakin “Fractals and Disorderly Growth”, *Journal of Materials Education* 11, 105-167, 1989.
61. Edgar Reyes Melo, “Autoafinidad de superficies de fractura en materiales plásticos” *Tesis M.C.*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L., **1999**.
62. Joseph L. McCauley, Gemunu H. Gunaratne, and Kevin E. Bassler, “Hurst Exponents, Markov Processes, and Fractional Brownian Motion”, *Physica A* (**2007**)
63. Jan Øystein Haavig Bakke. and Alex Hansen†, “The accuracy of roughness exponent measurement methods”, article in press, **2007**.

64. Ashutosh Chamoli, Abhey Ram Bansal, V.P. Dimri, "Wavelet and rescaled range approach for the Hurst coefficient for short and long time series", *Computers & Geosciences*, **2006**.
65. Jean Schmittbuhl and Jean-Pierre Vilotte, Stéphane Roux, "Reliability of self-affine measurements", *Physical Review E*, Vol. 51, No. 1, 131-147, **1995**.
66. V. González, O. Chacón, M. Hinojosa, C. Guerrero, "Statistical assessment of self-affine methods applied to short profiles", *Fractals*, Vol. 10, No. 3, pp. 373-386, **2002**.
67. V.A. González, U. Ortiz, "Análisis de curvas DSC de polímeros. Desarrollo de un programa de cómputo", *Ciencia UANL*, Vol. 1, No. 4, 339-344, **1998**.
68. "A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy", *Park Scientific Instruments*, **1993-1997**.
69. Herve Arribart, Daniel Abriou, "Ten Years of Atomic Microscopy in Glass Research", *Ceramics-Silikaty*, 44 (4), pp. 121-128, **2000**.
70. Carlos A. Avila-Orta, Francisco J. Medellín-Rodríguez, Zhi-Gang Wang, Dámaso Navarro-Rodríguez, Benjamin S. Hsiao and Fengji Yeh "On the nature of multiple melting in poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT)", *Polymer*, Volume 44, Issue 5, Pages 1527-1535, **2003**.
71. M. Alanís, V.. González y C. Guerrero "Morfología de superficies en la cristalización de polímeros. I-i-pp", VII Simposium Latinoamericano de Polímeros, La Habana, Cuba (**2000**).
72. Laura Ortiz Rivera, "Efecto de la cristalización dinámica en la rugosidad de PET", *Tesis M.C*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **2002**.

73. Marcella Ivonne Olmos Alejo, “Analisis de autoafinidad de superficies de la poliamida 6 cristalizada dinámicamente”, *Tesis M.C*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **2006**.
74. E. Bouchaud, G. Lapasset and J. Planès “Fractal Dimension of Fractured Surfaces: A Universal Value?”, *Europhys. Lett.* 13 No 1 , pp.73-79, **1990**.
75. McAnulty P., Meisel L. V. and Cote P., “Hyperbolic distributions and fractal character of fracture surfaces”, *Journal of Physics Rev. A*, 46, pp. 3523, **1992**.
76. M. Hinojosa, E. Bouchaud and B. Nghiem, “ Long Distance Roughness of Fracture Surfaces in Heterogeneos Materials”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.539, pp. 203-208, **1999**.
77. Xavier Guerrero Dib, “ Propagación autoafín de grietas en el aluminio: Caso bidimensional”, *Tesis M.C*. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **2001**.
78. J. Niño, M. Hinojosa and V. González, “Microstructure and Self-affine Fracture Surface Parameters in Steel”, *Materials Science Forum* Vol. 509 (2006) pp. 43-48, **2006**.
79. Guerra-Amaroa, M. Hinojosab, E. Reyes-Meloc, V. González-Gonzálezd “Self-Affine Quasi-Static Fracture of Soda-Lime Glass”, *Materials Science Forum* Vol. 560 (2007) pp. 41-46, **2007**.
80. Guerra, Reyes, González e Hinojosa, “Aspectos morfológicos y autoafines de las superficies de fractura lenta en el vidrio”, *Ingenierías*, IX,31,18-23, **2006**.
81. Claudia Maribel Guerra Amaro, “Autoafinidad de superficies de fractura lenta en vidrio sodico-calcico”, *Tesis M.C*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **2006**.

82. F.J. Garza-Méndez, M. Hinojosa-Rivera, I. Gómez, E. Sánchez, “Scaling properties of fracture surfaces on glass strengthened by ionic Exchange”, *Applied Surface Science* (**2007**).
83. C. Guerrero, E. Reyes and V. González, “Fracture Surface of Plastic Materials The Roughness Exponent”, *Polymer*, V43(5),6683-6693, (**2002**).
84. E. Ramírez , “ Estudio del efecto de la concentración en las interacciones interfaciales, la morfología y las propiedades fisico mecánicas de mezclas: PP/EVA y CHPP/EVA”, *Tesis de Doctorado*, UA de C-CIQA-UANL,pp.66, **2000**.
85. Biblioteca de espectros de infrarrojo de Perkin-Elmer **1996**.
86. Tomás Lozano Ramírez , *Tesis M.C.*, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. **1998**.
87. M. E. Reyes-Melo, J. J. Martínez-Vega, C. A. Guerrero-Salazar, U. Ortiz-Méndez, “Mechanical and dielectric relaxation phenomena of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by fractional calculus approach”, *Journal of Applied Polymer Scince*, Vol, 102, 3354-3368, **2006**.

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Página
2.1	Valores de los parámetros de Avrami, k y n para diferentes morfologías y tipos de nucleación.	15
2.2	Estructuras cristalinas y dimensiones de la celda unidad en la poliamida 6.	22
2.3	Principales propiedades térmicas y mecánicas de la PA6.	23
2.4	Dimensiones de las celdas unidad del PEN.	28
2.5	Tabla 2.5. Resumen de la estructura – propiedades de los cinco termoplásticos considerados	31
2.6	Tipos de modos del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica .	40
3.1	Temperatura de tratamiento (Tr) y temperaturas de cristalización para los polímeros analizados.	48
4.1	Bandas características encontradas en el espectro FTIR del i-PP	51
4.2	Bandas características encontradas en el espectro FTIR de la PA6.	51
4.3	Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PET.	52
4.4	Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PEN.	52
4.5	Bandas características encontradas en el espectro FTIR del PEEK.	52
4.6	Pesos moleculares de los polímeros bajo estudio.	53
4.7	Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del i-PP.	56
4.8	Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica de la PA6.	59
4.9	Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PET.	61
4.10	Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PEN.	65
4.11	Parámetros cinéticos de Avrami en la cristalización isotérmica del PEEK.	68
4.12	Temperatura de cristalización y exponente de rugosidad de superficies de i-PP cristalizado isotérmicamente.	80
4.13	Temperatura de cristalización y exponente de rugosidad de superficies de PET cristalizado isotérmicamente.	92
4.14	Exponentes de autoafinidad o rugosidad de topografías de superficies de PEN cristalizado a diferentes temperaturas y de tamaños de barrido variables.	102
4.15	Exponentes de rugosidad para topografías de PEEK formadas por cristalización a diferentes temperaturas y teniendo como parámetro el tamaño de barrido.	112

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
2.1	La rapidez de cristalización en función de la temperatura.	8
2.2	Representación esquemática de una estructura molecular y arreglo típico de un termoplástico.	10
2.3	Esferulitas de i-PP cristalizado isotérmicamente a 179°C.	10
2.4	Esquema de los modelos de cristalización.	11
2.5	Representación esquemática de la teoría de Superficie Rugosa.	12
2.6	Modelo de la Teoría se Nucleación Secundaria.	13
2.7	Régimen I según la TNS.	13
2.8	Régimen II según la TNS.	14
2.9	Régimen III según la TNS.	14
2.10	Unidad repetitiva del PP.	19
2.11	Estructura del PP: a) átactico b) isotáctico c) sindiotáctico.	19
2.12	La poliamida 6 y sus dos principales vías de obtención.	22
2.13	Unidad repetitiva de la poliamida 6,6.	22
2.14	Unidad repetitiva del PET.	25
2.15	Métodos de síntesis de PET.	26
2.16	Unidad repetitiva del PEN.	28
2.17	Unidad repetitiva del PEEK.	30
2.18	Proceso para formar la curva de von Koch.	34
2.19	Copo de nieve.	34
2.20	Grafica de autoafinidad ideal ilustrando ζ y ξ .	36
2.21	Diagrama esquemático de un equipo DSC.	37
2.22	Fuerzas interatómicas vs distancia de separación entre la punta y la muestra.	39
2.23	Esquema del funcionamiento de Microscopio de Fuerza Atómica.	39
3.1	Espectroscópico de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum.	45
3.2	Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin Elmer DSC 7D.	45
3.3	Detalle de la celda del calorímetro Perkin Elmer DSC D7 mostrando los porta muestras.	46
3.4	Plancha de calentamiento con placas de aluminio y termopar para la preparación de las muestras.	47
3.5	Exotérma de cristalización de la PA6 a $T_c=197^\circ\text{C}$ y la construcción de línea base.	48
3.6	Exotérma de cristalización corregida de la PA6 cristalizada a $T_c=197^\circ\text{C}$.	49
3.7	Grado de conversión del PA6 cristalizado a $T_c =197^\circ\text{C}$.	50
4.1	Isotermas de cristalización del <i>i</i> -PP, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterma.	54
4.2	Cristalinidad relativa vs. Tiempo del <i>i</i> -PP, se indican las temperaturas de cristalización	55
4.3	Gráfico de Avrami para las isotermas de cristalización del <i>i</i> -PP, se indican las temperaturas de cristalización.	55
4.4	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del <i>i</i> -PP	56

Figura	Descripción	Página
4.5	Isotermas de cristalización de la poliamida 6, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterna.	57
4.6	Cristalinidad relativa vs. Tiempo de la poliamida 6, se indican las temperaturas de cristalización.	58
4.7	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización de la poliamida 6.	58
4.8	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización de la poliamida 6.	59
4.9	Isotermas de cristalización del PET, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterna.	60
4.10	Cristalinidad relativa vs. Tiempo del PET, se indican las temperaturas de cristalización.	61
4.11	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PET.	62
4.12	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PET	63
4.13	Isotermas de cristalización del PEN, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterna.	64
4.14	Cristalinidad relativa vs. Tiempo del PEN, se indican las temperaturas de cristalización.	64
4.15	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEN.	65
4.16	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEN.	66
4.17	Isotermas de cristalización del PEEK, se indican las temperaturas de cristalización para cada isoterna.	67
4.18	Cristalinidad relativa vs. Tiempo del PEEK, se indican las temperaturas de cristalización.	67
4.19	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEEK.	68
4.20	Efecto de la temperatura de cristalización sobre el exponente de Avrami y la rapidez de cristalización del PEEK.	69
4.21	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C, Barrido de 18.23 μm.	70
4.22	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C, Barrido de 35 μm.	70
4.23	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 115°C. Barrido de 45 μm.	71
4.24	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C. Barrido de 35 μm.	71
4.25	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C, Barrido de 45 μm.	71
4.26	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 119°C, Barrido de 55 μm.	71
4.27	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 123°C. Barrido de 55 μm.	72
4.28	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 127°C, Barrido de 50 μm.	72

Figura	Descripción	Página
4.29	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 127°C, Barrido de 55 µm.	72
4.30	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 129°C, Barrido de 30 µm.	72
4.31	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 40 µm.	72
4.32	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 85 µm.	72
4.33	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 131°C, Barrido de 100 µm.	73
4.34	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 133°C, Barrido de 60 µm.	73
4.35	Imagen AFM de superficie de i-PP cristalizado a 133°C, Barrido de 70 µm.	73
4.36	Gráficas de autoafinidad de 250 perfiles y la media, correspondientes a la imagen de la figura 4.21.	74
4.37	Distribución de los exponentes de rugosidad calculados para la topografía de la Fig. 4.21 y su ajuste a una Gaussiana.	74
4.38	Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía para i-PP cristalizado a 115 °C.	75
4.39	Gráficas de autoafinidad para todas las topografías de i-PP cristalizado a 115 °C, se indica el tamaño de los barridos de cada curva, el ajuste a la función de correlación y el exponente calculado.	76
4.40	Distribución de exponentes de rugosidad de 1500 perfiles correspondientes a 6 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 115°C.	76
4.41	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 119°C.	77
4.42	Distribución de exponentes de rugosidad de 250 perfiles correspondientes a 1 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 123 °C.	77
4.43	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 127 °C.	78
4.44	Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 129 °C.	78
4.45	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 131 °C.	79
4.46	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las topografías de las muestras de i-PP cristalizadas a 133 °C.	79
4.47	Imagen AFM de superficie de la PA 6 cristalizado a 187°C. Barrido de 40 µm.	80

Figura	Descripción	Página
4.48	Imagen AFM de superficie de la PA6 cristalizado a 195°C. Barrido de 40 μm .	80
4.49	Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 201°C. Barrido de 25 μm .	81
4.50	Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 205°C. Barrido de 50 μm .	81
4.51	Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 207°C. Barrido de 100 μm .	81
4.52	Imagen AFM de superficie de la poliamida 6 cristalizado a 211°C. Barrido de 40 μm .	81
4.53	Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía para la poliamida 6 cristalizado a 201 °C.	82
4.54	Gráficas de autoafinidad promedio de las curvas promedio a cada tamaño de barrido para las topografías de la poliamida 6 cristalizadas a 187 °C	82
4.55	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 187°C.	83
4.56	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 195°C.	84
4.57	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 197°C.	84
4.58	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 201°C.	85
4.59	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 205°C.	85
4.60	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 207°C	86
4.61	Distribución de exponentes de rugosidad de 1250 perfiles correspondientes a 5 imágenes de las muestras de poliamida 6 cristalizadas a 211°C.	86
4.62	Exponente de autoafinidad en función de la temperatura de cristalización para las muestras de poliamida 6.	87
4.63	Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 213°C. Barrido de 20 μm .	88
4.64	Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 217°C. Barrido de 10 μm .	88
4.65	Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 221°C. Barrido de 20 μm .	88
4.66	Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 223°C. Barrido de 20 μm .	88

Figura	Descripción	Página
4.67	Imagen AFM de superficie de PET cristalizado a 225°C. Barrido de 20 μm .	89
4.68	Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía PET cristalizado a 217 °C.	90
4.69	Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 213°C.	90
4.70	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 217°C	91
4.71	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 221°C.	91
4.72	Distribución de exponentes de rugosidad de 750 perfiles correspondientes a 3 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 223°C.	92
4.73	Distribución de exponentes de rugosidad de 500 perfiles correspondientes a 2 imágenes de las muestras de PET cristalizadas a 225°C.	92
4.74	Curvas de autoafinidad de topografías de superficie de muestras de PET cristalizadas a varias temperaturas y de diversos tamaños de barrido	94
4.75	Curvas de autoafinidad de topografías de superficie de muestras de poliamida 6 cristalizadas a varias temperaturas y de diversos tamaños de barrido	94
4.76	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°Cº Barrido de 50 μm .	95
4.77	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°C, Barrido de 20 μm .	95
4.78	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 200°C. Barrido de 10 μm .	95
4.79	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 220°C. Barrido de 30 μm .	96
4.80	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 220°C. Barrido de 45 μm .	96
4.81	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 230°C. Barrido de 10 μm .	96
4.82	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 240°C. Barrido de 10 μm .	96
4.83	Imagen AFM de superficie de PEN cristalizada a 240°C. Barrido de 40 μm .	97
4.84	Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de la topografía de PEN cristalizado a 200 °C.	97
4.85	Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 200 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 1250 perfiles correspondientes	98

Figura	Descripción	Página
4.86	Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 210 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 750 perfiles correspondientes	99
4.87	Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 220 °C, embebida está la gráfica de distribución de los 1250 perfiles correspondientes.	99
4.88	Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 230 °C.	100
4.89	Gráficas de distribución de ζ en topografías de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 230 °C, Se muestra la media de cada distribución.	101
4.90	Gráficas de autoafinidad de topografías de muestras de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 240 °C.	101
4.91	Gráficas de distribución de ζ en topografías de PEN, de diferentes tamaños de barrido, cristalizadas a 240 °C, Se muestra la media de cada distribución.	102
4.92	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 303°C, Barrido de 30 μm .	103
4.93	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 303°C, Barrido de 5 μm .	103
4.94	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 305°C, Barrido de 20 μm .	104
4.95	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 305°C Barrido de 10 μm .	104
4.96	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 307°C, Barrido de 50 μm .	104
4.97	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 307°C, Barrido de 10 μm .	104
4.98	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 309°C, Barrido de 20 μm .	104
4.99	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 311°C, Barrido de 20 μm .	104
4.100	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 319°C, Barrido de 10 μm .	105
4.101	Imagen AFM de superficie de PEEK cristalizado a 321°C, Barrido de 10 μm .	105
4.102	Relación entre la magnitud de los exponentes de autoafinidad de cada perfil y su posición en la imagen de topografía PEEK cristalizado a 303 °C	105
4.103	Gráficas promedio de autoafinidad para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies de PEEK cristalizado a 303 °C	106
4.104	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies de PEEK cristalizado a 303 °C.	107
4.105	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 305 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad	108

Figura	Descripción	Página
4.106	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 307 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad	108
4.107	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 309 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad.	109
4.108	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 311 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad.	109
4.109	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 319 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad.	110
4.110	Gráficas de distribución de ζ para diferentes tamaños de barrido, de topografías de superficies PEEK cristalizado a 321 °C, embebida se encuentran las gráficas promedio de autoafinidad.	110
4.111	Relación entre el exponente de rugosidad y el tamaño de barrido para las topografías de muestras de PEEK cristalizadas a diferentes temperaturas.	112