



Universitat de Girona
Escola Politècnica Superior

Projecte/Treball Final de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 1994

Títol:

MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE
POLÍMEROS.

Document: Memòria Tècnica

Alumne: Josep Lluís Domínguez Guixé

Director/Tutor: Joan Josep Suñol Martínez

Departament: Física

Àrea: Física aplicada

Convocatòria (mes/any): Junio 2006

**MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE
SOLIDIFICACIÓN DE POLÍMEROS**

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento más sincero al Dr. Joan Josep Suñol Martínez, no sólo por haberme ofrecido este trabajo, sino también por su ayuda y atención siempre que las he necesitado.

Igualmente quiero agradecer de forma especial a la profesora Rosa Berlanga Hernández por su aportación en el estudio de los polímeros que me ha servido de gran ayuda para la elaboración de este trabajo.

También agradecer al Sr. Jordi Fargas miembro del departamento informático de la Universitat de Girona (UdG) por la creación de los programas informáticos utilizados.

Por último deseo mostrar mi gratitud a mis padres, mi hermana, a toda mi familia, a mis amigos y a toda la gente que me ha apoyado y que ha contribuido en la elaboración de este trabajo.

Índice

Introducción	8
Capítulos de descripción del trabajo:	13
Capítulo 1 Introducción a la cristalización de polímeros	14
1.1. Transiciones termodinámicas en polímeros	15
1.1.1. Fusión	16
1.1.2. Transición vítrea	16
1.1.3. Cristalización	17
1.1.4. Aspectos generales de las transiciones termodinámicas	17
1.2. Descripción de la cristalización por etapas	22
1.2.1. Proceso de nucleación	27
1.2.2. Proceso de crecimiento	33
1.2.3. Condiciones cinéticas generales de cristalización y vitrificación	35
1.3. Algunos parámetros termodinám. asociados a la cristalización de polímeros	37
1.3.1. Energía superficial	37
1.3.2. Temperatura de fusión termodinámica	38
Capítulo 2 El polietilenglicol	40
2.1. Preparación	41
2.2. Estructura	43
2.3. Propiedades más relevantes	45
2.3.1. Densidad	45
2.3.2. Calor latente de fusión	45
2.3.3. Solubilidad en agua	45
2.3.4. Higriscopía	46
2.3.5. Estabilidad térmica	46
2.3.6. Reactividad química	47
2.4. Aplicaciones	48

Capítulo 3	Análisis de polímeros	50
3.1.	Análisis térmico	51
3.1.1.	Análisis calorimétrico diferencial: DSC	52
3.1.1.1.	Interpretación de las curvas	56
3.1.1.2.	Procesos observables en los PEG	57
3.1.1.3.	Instrumentación del DSC	60
3.1.1.4.	Aplicaciones del DSC	64
Capítulo 4	Desarrollo teórico de la cinética de la reacción de cristalización	66
4.1.	Uhlmann	67
4.2.	Método basado en la ecuación cinética fundamental	69
4.2.1.	Avrami	69
4.2.1.1.	La velocidad de cristalización	70
4.2.1.2.	La constante de velocidad	72
4.2.1.2.1.	Arrhenius	72
4.2.1.2.2.	Aproximación de Mora	72
4.2.1.3.	Mecanismo de cristalización	74
4.3.	Energía aparente de activación	75
4.3.1.	Energía aparente de activación (E) para calentamientos	75
4.3.1.1.	Kissinger	76
4.3.1.2.	Ozawa	77
4.3.1.3.	Marseglia	78
4.3.1.4.	Método isoconversional Málek	79
4.3.2.	Parámetro (B) para enfriamientos	79
4.3.2.1.	Método Kissinger modificado	80
4.3.2.2.	Método isoconversional modificado	82
4.4.	Descripción breve de la teoría de Ozawa	83

4.5. Modelización de la reacción de cristalización	87
4.5.1. Desarrollo de $f(\alpha)$	88
4.5.1.1. Análisis de la función $f(\alpha)$ para calentamientos	88
4.5.1.2. Análisis de la función $f(\alpha)$ para enfriamientos	90
4.5.2. Estudio del grado de ajuste del modelo teórico con los datos experimentales	91
4.5.2.1. Curvas L-L	91
4.5.2.2. Funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$	93
4.5.2.2.1. Obtención de las funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$	94
4.5.2.2.2. Utilización en modo gráfico	97
4.5.2.2.3. Utilización de forma numérica	99
4.5.2.3. Cálculo de n y K_0 o A considerando que el modelo de JMAE se ajusta al experimental	101
4.5.3. Diagramas Transformación-velocidad de la experiencia-temperatura	103
4.5.3.1. Utilizando los modelos teóricos	103
4.5.3.1.1. T-HR-T	103
4.5.3.1.2. T-CR-T	104
4.5.3.2. A partir de los datos experimentales	105
4.5.3.2.1. T-HR-T	105
4.5.3.2.2. T-CR-T	106
Capítulo 5 Descripción del software utilizado	107
5.1. PEG	110
5.2. Malek	110
5.3. Calvel	113
5.4. ZYMalek	117
5.5. THRTE	121
5.6. TCRTN	122

Capítulo 6	Cálculos y análisis de los resultados	126
6.1.	PEG 400	128
6.1.1.	Estudio de los resultados del DSC	128
6.1.2.	La energía aparente de activación	144
6.1.3.	Modelización del proceso de cristalización	149
6.1.3.1.	Curvas L-L	150
6.1.3.2.	Ozawa (curvas LL-L)	164
6.1.4.	Construcción de los gráficos T-HR-T experimentales	175
6.1.5.	Construcción de los gráficos T-HR-T a partir del modelo JMAE	184
6.2.	PEG 4.000	194
6.2.1.	Estudio de los resultados del DSC	194
6.2.2.	El parámetro B	202
6.2.3.	Método de Ozawa (curvas LL-L)	208
6.2.4.	Construcción de los gráficos T-CR-T experimentales	216
6.2.5.	Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo JMAE	223
6.2.6.	Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo S-B	241
6.3.	PEG 6.000	256
6.3.1.	Estudio de los resultados del DSC	256
6.3.2.	El parámetro B	261
6.3.3.	Método de Ozawa (curvas LL-L)	263
6.3.4.	Construcción de los gráficos T-CR-T experimentales	267
6.3.5.	Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo JMAE	271
6.3.6.	Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo S-B	278
Planificación y resumen del presupuesto		287
1.	Planificación	288
2.	Resumen del presupuesto	291
Conclusiones		293
Perspectivas		302

Referencias	305
Glosario	310
Anexo	314
A. Microscopio ótico	I
A. 1. Instrumentación	II
A. 2. Resultados	III

Introducción

El presente trabajo trata básicamente del estudio experimental de la cinética de cristalización de un polímero, el polietilenglicol, de peso molecular medio 400, introduciendo el estudio del mismo polímero al aumentar su peso molecular, PEG 4.000 y PEG 6.000. A partir del estudio cinético se intenta llevar a cabo una modelización del proceso de cristalización.

En un principio la UdG se interesó por el estudio de los polietilenglicoles como colaboración con el Centre Arqueològic Subaquàtic de Catalunya que estudiaba la restauración y conservación de restos de madera arqueológica mediante tratamientos con diferentes polietilenglicoles.

A partir de estos estudios se crearon una serie de programas informáticos que nos serán útiles para realizar los cálculos necesarios para el estudio de la cristalización de los polietilenglicoles.

El estudio de los polímeros y en concreto de los polietilenglicoles es muy amplio con la cual cosa con este trabajo pretendemos hacer una pequeña aportación a todo el trabajo realizado por la UdG.

El presente trabajo está dividido en dos partes, en la primera se plasma toda la información necesaria para la correcta comprensión de la segunda parte, la cual es experimental.

o La primera parte consta de cuatro capítulos, en el primero se realiza una introducción al proceso de cristalización de polímeros y se explica lo que son las transiciones termodinámicas, observables en nuestras muestras, a las que después aludiremos.

Seguidamente se pretende aportar información breve sobre los polietilenglicoles, donde se definen sus características más importantes.

A continuación se incluye una explicación de la calorimetría diferencial, técnica experimental utilizada en este trabajo así como de la interpretación válida de sus resultados.

Y se finaliza tratando el estudio de la cinética de cristalización propiamente dicha y haciendo una descripción de los métodos de cálculo que emplearemos.

- o La segunda parte está basada en la experimentación. Se compone de dos capítulos, en el primero se investiga el funcionamiento y la correcta utilización de los programas.

En el segundo capítulo se presentan los resultados experimentales, se modelizan los procesos de cristalización y finalmente se extraen las conclusiones.

El estudio de la cristalización de estos polímeros nos permitirá conocer un poco mejor sus características y comportamiento térmico, propiedades que nos serán de gran utilidad a la hora de estudiar su aplicabilidad.

El polietilenglicol 400 es líquido a temperatura ambiente y el proceso de cristalización se producirá al calentar la muestra (cristalización por calentamiento), previo enfriamiento de la misma hasta la forma de sólido amorfo. La cristalización por calentamiento ha sido ampliamente estudiada y encontramos varios modelos entre los que destaca el de JMAE, mediante el cual intentaremos ajustar nuestros resultados.

Los polietilenglicoles de mayor peso molecular son sólidos parcialmente cristalinos a temperatura ambiente por lo que la cristalización se produce en el enfriamiento, previa fusión de los mismos. La cristalización por enfriamiento de los polietilenglicoles aún está en fase de desarrollo con lo que para estudiarla deberemos hacer algunos ajustes basándonos en los métodos de cálculo utilizados en la cristalización por calentamiento. Además no existen en la literatura modelos comprobados que expliquen este tipo de cristalización, por lo que se intentará realizar una modelización a través de los modelos de JMAE y S-B que creemos que serán los más adecuados.

Con todo esto, los objetivos principales que nos proponemos en este estudio son los siguientes:

- Realizar una modelización del proceso de cristalización por calentamiento a partir del modelo JMAE.
- Modelizar el proceso de cristalización por enfriamiento a partir de los modelos de JMAE y S-B.
- Representar el proceso de cristalización de forma experimental de los distintos polietilenglicoles estudiados mediante los diagramas de “Transformación - Velocidad de Calentamiento - Temperatura” (T-HR-T) si se trata del PEG 400 y mediante los diagramas “Transformación - Velocidad de Enfriamiento - Temperatura” (T-CR-T) para el PEG 4000 y PEG 6000.
- Representar los diagramas T-CR-T y T-HR-T mediante los modelos cinéticos estudiados.
- Hacer un análisis del programario facilitado.

Los objetivos secundarios que nos proponemos o que son necesarios para poder cumplir los objetivos principales son:

- Estudiar la evolución de la constante de velocidad con la temperatura.
- Comprobar si es válido utilizar como constantes de velocidad la constante de Arrhenius en calentamientos o la constante de Mora en enfriamientos.
- Determinación de los parámetros cinéticos n para JMAE y n y m para S-B y comprobar la validez de los valores obtenidos.

- Comprobar si son correctos y adecuados todos los métodos de cálculo aplicados, en especial los utilizados para el PEG 4000 y PEG 6000 por que en este caso se han tenido que modificar los métodos originales haciendo suposiciones teóricas ya que se trata de una cristalización por enfriamiento.

Si se realizan todos estos objetivos a partir de su análisis se podrán extraer todo tipo de conclusiones.

Capítulos de descripción del trabajo

Capítulo 1

Introducción a la cristalización de polímeros

La cristalización del PEG objeto del presente estudio se aborda desde dos puntos de vista complementarios. Por un lado se considera el estudio de la estructura cristalina como resultado del proceso de formación de un núcleo cristalino (nucleación) y el posterior crecimiento de este, (crecimiento cristalino). A este análisis se le ha denominado cristalización por etapas y en él se presenta un estudio de las estructuras esferulíticas, como estructuras típicas del polímero estudiado, y de la descripción matemática de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.

Por otro lado, como es frecuente en la literatura, la cristalización de polímeros también se puede abordar de una forma más global y práctica para trabajar con los resultados experimentales utilizando la teoría clásica de Uhlmann o a partir de la ecuación cinética fundamental y alguna modificación de ésta para los polímeros. La visión global de la cristalización la estudiaremos detalladamente en el capítulo 4.

La cristalización es una transición con una base termodinámica, por lo tanto para entender mejor el proceso de cristalización comenzaremos por ver que son estas transiciones termodinámicas y cuales son las más frecuentes en los polímeros. Posteriormente estudiaremos el proceso de cristalización de forma resumida siguiendo sus dos etapas básicas, nucleación y crecimiento cristalino, de este modo empezaremos a familiarizarnos con el tema y definiremos los conceptos básicos del proceso.

1.1 Transiciones termodinámicas en polímeros.

Se entienden por transiciones termodinámicas aquellos cambios de estado o fase que se producen en una sustancia al variar parámetros como la temperatura o la presión. Así, dentro de este grupo de transiciones podemos incluir la fusión, la cristalización y la transición vítrea, que son los cambios más importantes que trataremos en el presente trabajo.

1.1.1 Fusión.

La adición de calor a un sólido hace que las partículas vibren con mayor rapidez hasta que dejan de estar tan fuertemente retenidas en sus posiciones fijas y, por tanto, están lo suficientemente libres para formar un líquido.

De esta manera se entiende por fusión el paso de sólido a líquido y es, como veremos más adelante en este capítulo, una transición de primer orden. La temperatura a la que se produce este cambio es la que se denomina temperatura de fusión T_f .

1.1.2 Transición vítrea.

La transición vítrea representa un cambio abrupto en la movilidad de los segmentos de cadena de una macromolécula en fase amorfa. En esta fase las cadenas poliméricas pasan rápidamente de una conformación a otra, pero a medida que la temperatura aumenta este cambio se vuelve más lento hasta que finalmente se llega a un bloqueo de las cadenas en una conformación fija, manifestándose cambios esenciales en la textura física del sólido que, de un material vítreo y relativamente denso, se transforma en un material blando y flexible de naturaleza gomosa. La temperatura a la que se produce este cambio es la que se denomina temperatura de transición vítrea T_g .

Todos los aspectos que modifican las características de las estructuras poliméricas, como la incorporación de estructuras rígidas, la presencia de grupos sustituyentes, ramas laterales de la cadena principal, la presencia de enlaces entre cadenas, la plastificación, etc., llevan a variaciones en la temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos o semicristalinos.

1.1.3 Cristalización.

Es un tipo de solidificación que se da en algunos polímeros. Este tipo de sólidos cristalinos presentan una disposición de sus átomos o moléculas regular y repetidamente distribuidas en el espacio, por ello también se les conoce como sólidos ordenados.

Así pues, el proceso de cristalización muestra el paso de un estado en que la muestra tiene las moléculas desordenadas a un estado sólido ordenado. En los polímeros estudiados se puede conseguir un sólido cristalino a partir de un estado sólido amorfo (cristalización por calentamiento) o a partir de un estado líquido (cristalización por enfriamiento). En todo caso la cristalización es un tipo de transición de primer orden y la temperatura a la que ocurre se llama temperatura de cristalización T_c .

No todos los polímeros son capaces de cristalizar; simplificando, los requisitos de cristalización son: que tengan una estructura geoméricamente regular, o bien que cualquier átomo o grupo sustituyente sean lo suficientemente pequeños para que, si están irregularmente espaciados, puedan encajar dentro de una estructura ordenada.

1.1.4 Aspectos generales de las transiciones termodinámicas.

Si calentamos un polímero que se encuentra en fase sólida cristalina, éste pasará a su forma líquida mediante el proceso de fusión. Los fenómenos físicos que se dan en esta transición son:

- Disminución brusca de la viscosidad.
- Paso a un estado líquido estable.
- Variación discontinua del volumen.

Se ha probado empíricamente que cuando un polímero se enfría a una velocidad moderada a partir del estado fundido éste normalmente cristalizará. Esta transformación será una transformación de primer orden (como la fusión).

Los fenómenos físicos que se dan en esta transición son:

- Aumento brusco y repentino de la viscosidad.
- Paso a un estado sólido estable y ordenado translacionalmente .
- Variación discontinua del volumen.

Para enfriamientos muy rápidos desde el estado fundido es posible, en algunos sistemas, obtener una transformación que no sea de primer orden, presentando los siguientes efectos:

- Aumento continuo de la viscosidad, hasta llegar a un valor de unos 10^{15} poises, propio de los sólidos cristalinos.
- Disminución continua de la entalpía, con un cambio de pendiente, o una disminución del calor específico sin reacción exotérmica.
- Variación continua del volumen, presentando sólo la variación en la pendiente.

En estas condiciones se llega a obtener un sólido amorfo (o vidrio) a temperaturas inferiores a la de transición vítrea.

Además si calentamos un polímero a partir de su estado amorfo, según las condiciones del sistema, este podrá cristalizar, presentando los mismos cambios físicos que los descritos para la cristalización, o bien pasar a un estado líquido en el que los fenómenos físicos más relevantes serán:

- Disminución continua y constante de la viscosidad, por este motivo se consideran los vidrios como líquidos muy subenfriados.
- Aumento continuo de la entalpía, con un pequeño cambio de pendiente.
- Variación continua del volumen que va en aumento presentando sólo una pequeña variación en la pendiente que se ve incrementada.

En la figura 1.1 se puede observar el comportamiento de la entalpía (H) o el volumen (V) respecto a la temperatura para una muestra ideal enfriada varias velocidades diferentes ($r_1 > r_2 > r_3$) y a presión constante.

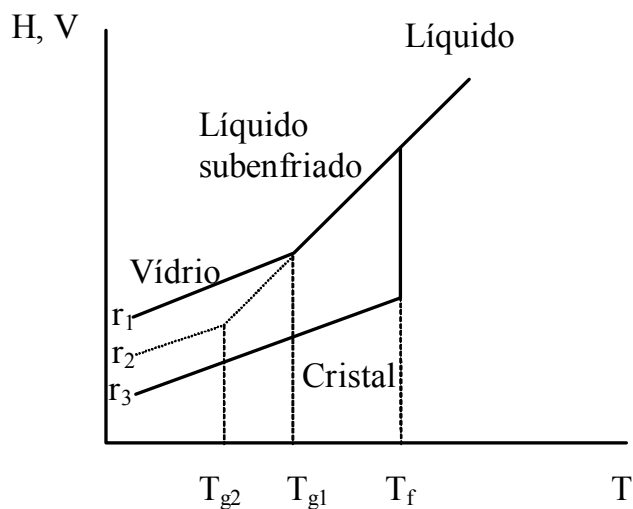


Figura 1.1. Comportamiento de una muestra ideal en dos enfriamientos a diferentes velocidades.

El efecto de la velocidad de enfriamiento en la entalpía se traduce en un cambio de posición de la zona correspondiente a la transición vítrea, de manera que una velocidad de enfriamiento más baja origina una disminución de la temperatura de transición vítrea, (de T_{g1} a T_{g2}). Así, la línea discontinua de la Figura implica un proceso de enfriamiento más lento que el correspondiente a la línea continua (r_1). De esta manera es posible obtener vidrios con diferentes características para unas mismas condiciones de presión y temperatura, lo que demuestra el carácter metaestable del estado vítreo.

Si se representa un esquema de la evolución de la función de Gibbs en condiciones isobáricas, así como las derivadas primeras (H , V , S) y las derivadas segundas (C_p , α , K), y se compara con lo que se obtendría en la transición vítrea quedaría el siguiente gráfico (Figura 1.), donde H es la entalpía, V el volumen, S la entropía, C_p el calor específico a presión constante, α el coeficiente de dilatación térmico y K es el coeficiente de compresibilidad isotérmico.

Las transiciones termodinámicas de primer orden presentan una discontinuidad en el punto de transición en la primera derivada de la función de Gibbs. Esta discontinuidad hace tender a infinito la derivada segunda de la función de Gibbs.

Las transiciones de segundo orden, en cambio, presentan una discontinuidad en la segunda derivada de la función de Gibbs, discontinuidad que provocará la tendencia al infinito de la tercera derivada.

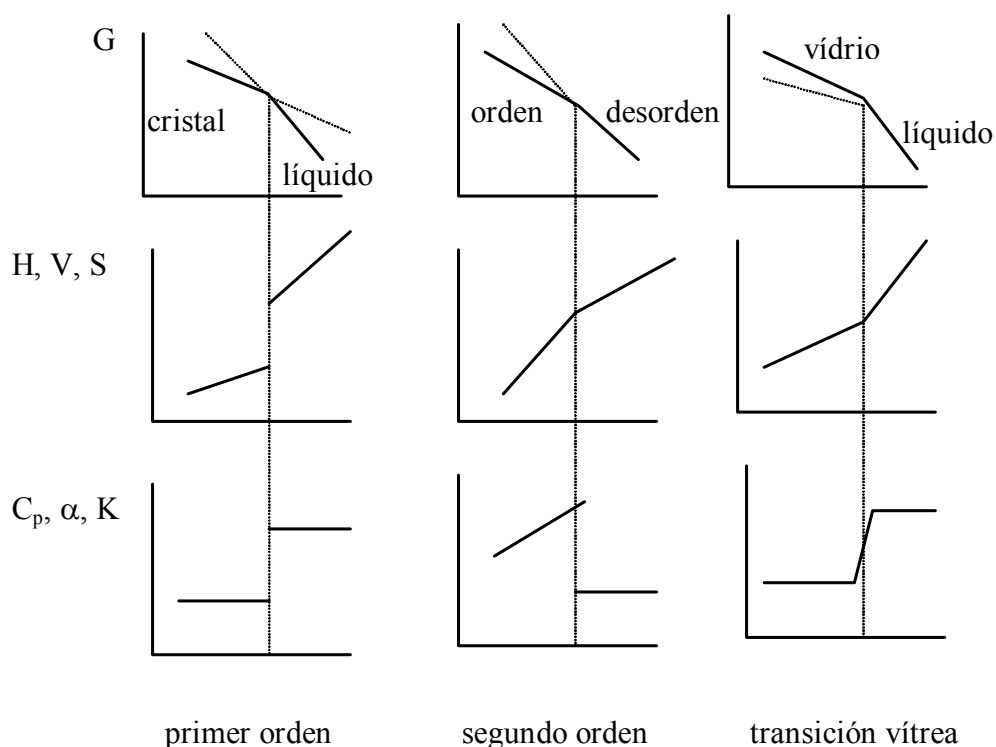


Figura 1.2. Representación esquemática de la variación de la función de Gibbs y sus derivadas primeras y segundas con la temperatura, para las transiciones termodinámicas de primer y segundo orden y para la transición vítrea.

Se observan dos similitudes entre la transición vítrea y una transformación de segundo orden, que son, un cambio en la pendiente de la entalpía (H), y un salto para el calor específico C_p . Hay que destacar que, mientras que para una transición de segundo orden el salto de C_p es negativo, para la transición vítrea esta discontinuidad es positiva. Una segunda diferencia aparece al considerar que T_g (temperatura a la que aparece la

transición vítrea) depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento y de la historia térmica de la muestra, mientras que la transición de segundo orden aparece a una velocidad fija.

Debido a todo esto, la naturaleza de la transición vítrea ha sido una cuestión ampliamente debatida (Rehage, 1973) ya que podría tratarse de una transición termodinámica o de un efecto puramente cinético.

Varios modelos apoyan la idea de que la transición vítrea es una transición de fase termodinámica. Entre ellos, está la teoría desarrollada por Gibbs y coautores (Gibbs et al, 1958, Adam et al, 1965), donde la entropía configuracional de las cadenas moleculares lineales se relaciona con la viscosidad. En esta teoría, la T_g experimental está directamente relacionada con el retorno al equilibrio del sistema, para valores bajos de la entropía configuracional.

Otra contribución a la transición vítrea es la teoría del volumen libre (Hirschfelder et al, 1935, Turnbull, 1970). Esta se fundamenta en la disminución del volumen y la fluidez durante la formación del vidrio dentro de la región de subenfriamiento, por lo cual la lentitud en el transporte molecular se atribuye a la falta de volumen libre y no a la existencia de barreras de energía. Esta teoría se ha ampliado recientemente (Cohen et al, 1979, Grest et al, 1981) con la incorporación de la teoría de percolación.

Por otro lado, Angell y Rao (Angell y Rao, 1972) discuten la transición vítrea empleando conceptos del modelo Ising, desarrollado para las transiciones de fase cristalinas. Angell y Rao aíslan una red de enlaces de la estructura vítrea no periódica y consideran las consecuencias de una excitación de los enlaces. Si la concentración de enlaces rotos alrededor de una partícula es apropiada, esto facilita su transporte.

1.2 Descripción de la cristalización por etapas.

Para que un polímero pueda cristalizar es necesario que las cadenas moleculares que lo constituyen puedan adoptar una configuración espacial ordenada y para ello es necesario que las estas cadenas tengan alguna movilidad y presenten una regularidad química o espacial.

La movilidad de las cadenas dependerá de su masa molecular, así las cadenas de mayor masa serán más largas y tendrán menor movilidad lo que dificultará la cristalización.

Otros factores que disminuyen la regularidad espacial y, por tanto, el grado de cristalización del polímero, son el grado de ramificación, la copolimerización o la rigidez de las moléculas que lo constituyen y que depende tanto de la temperatura como de la estructura de la propia cadena.

La formación de cristales en un polímero se puede conseguir a partir del estado fundido o amorfo del material (cristalización por enfriamiento o calentamiento), es la que llevaremos a cabo en este trabajo, o bien al disolverlo en un solvente adecuado y después evaporando este solvente (cristalización en solución).

Las estructuras típicas en las que cristaliza un polímero sin solución son las esferulitas (pequeñas estructuras con forma esférica) aunque también es posible obtener otras estructuras, como hendritas o axialitas, dependiendo de las condiciones de cristalización (Vaughan et al, 1989).

En la cristalización por enfriamiento partimos del estado fundido, cuando un polímero se funde, el esqueleto de su estructura, determinado por enlaces covalentes, se mantiene intacto. La transición sólido-líquido apenas quiebra las fuerzas secundarias, como consecuencia, el calor de fusión de un polímero, por segmento de macromolécula, es bastante inferior al de un sólido macromolecular (Barham, 1993).

El tiempo de permanencia en el estado fundido, a una misma temperatura, no altera la velocidad de crecimiento de las esferulitas. Esta dependerá de la temperatura a la que

tiene lugar la transición así como de la masa molecular del polímero, su distribución y su difusión. La difusión de las cadenas en el fundido será más fácil cuanto menor sea el subenfriamiento, aunque la nucleación (formación de un núcleo de dimensiones superiores a unas críticas) en la superficie de las lamelas cristalinas aumenta al aumentar éste (Gennes, 1979).

El número y tamaño final de las esferulitas dependerá de la velocidad de nucleación y ésta de la velocidad de enfriamiento de la muestra. Si la velocidad de enfriamiento es pequeña, las esferulitas serán menores y más numerosas.

Respecto a la historia térmica del fundido, cuanto mayor es la temperatura a la que se ha llevado, mayor es el número de núcleos potenciales iniciales destruido y menor es el número de núcleos disponibles a la temperatura de cristalización. Esto provoca un aumento en el diámetro final de las esferulitas obtenidas (Martin et al 1963) (Reinshagen et al, 1975).

Una cristalización por calentamiento es muy similar a una por enfriamiento con lo que cumple las mismas premisas con la excepción que no será necesaria la nucleación para llevar a cabo la cristalización ya que al partir de un estado sólido ya habrá núcleos cristalinos en la sustancia con la cual cosa el proceso de cristalización vendrá gobernado por el crecimiento cristalino de estos núcleos pre-existentes.

La presencia de esferulitas se observó por primera vez en 1945 cuando Bunn y Alcock (Bunn, 1945) constataron que estaban conformadas por un conjunto radial de unidades cristalinas con algunos μm de diámetro donde el eje de las cadenas moleculares era tangencial al radio de la esferulita.

En 1957 Keller formuló el modelo del doblamiento de cadenas, donde éstas se doblan sobre sí mismas en la superficie del cristal dando una explicación al hecho que mantengan su eje perpendicular a la superficie.

En el mismo año Fisher sugirió que las esferulitas estaban constituidas por lamelas, con cadenas dobladas, que crecían en dirección radial (Khoury et al, 1976).

Ya en los años 60 Keith y Padden (Keith et al, 1963, 1964) expusieron una esferulita como una estructura regular de simetría esférica constituida por material cristalino, fibrillas, y por material amorfo intersticial. Las fibrillas serían filamentos de lamelas cristalinas, sobrepuestas o enrolladas en hélices, con una microestructura idéntica a la de los cristales aislados obtenidos de soluciones diluidas.

El material amorfo está acumulado entre las lamelas de una misma fibrilla o entre lamelas de fibrillas adyacentes como se muestra en la figura siguiente:

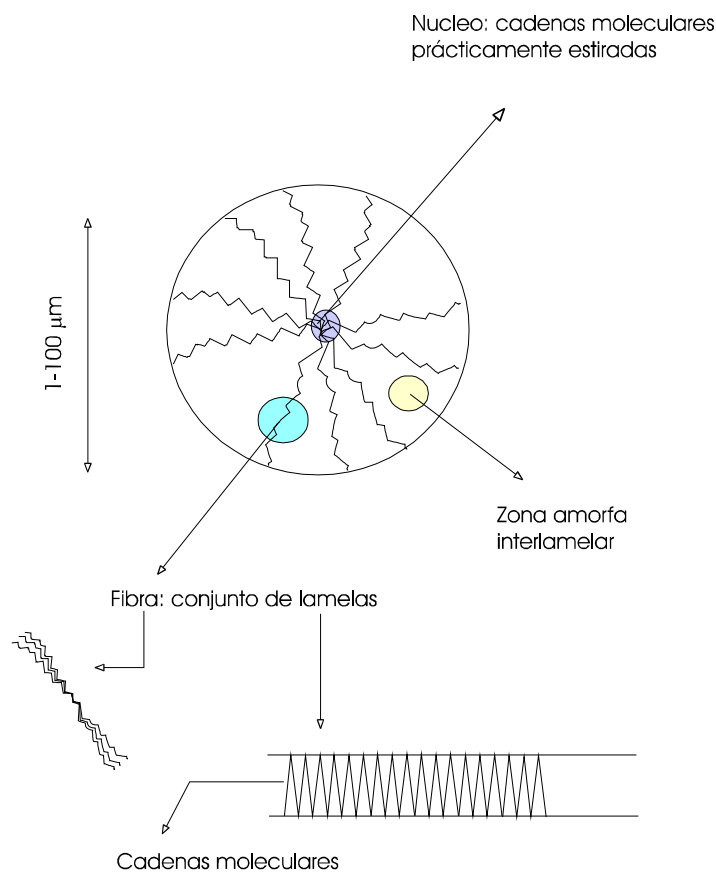


Figura 1.3. Esquema de la estructura de una esferulita.

El eje de las fibras está orientado perpendicularmente a la dirección radial, dirección de crecimiento de las esferulitas. Este eje cristalográfico es perpendicular a la superficie de mayores dimensiones de la lamela, y corresponde al eje de la cadena molecular que se encuentra doblada sobre si misma.

Algunas características de las esferulitas son las ramificaciones no cristalográficas de las fibrillas, la formación de enlaces interlamelares o intercristalinos así como sus propiedades ópticas que dan origen a la formación de anillos o a las cruces de Malta.

Las ramificaciones no cristalográficas estarían relacionadas con el desarrollo de perturbaciones producidas por impurezas.

Los enlaces interlamelares o intercristalinos permiten explicar algunas de las propiedades mecánicas de estos polímeros, como su elevada deformación plástica. Esto se confirma experimentalmente en 1971 cuando se muestra la existencia de unos enlaces intercristalinos que enlazan lamelas lateralmente y que también se observan entre superficies de esferulitas (Keith et al, 1971). Estos enlaces entre fibrillas los componen otras fibrillas cristalinas, visibles al microscopio electrónico, que se desarrollan y presentan las mismas características que las fibrillas radiales.

Las propiedades ópticas que presentan estas estructuras han sido confirmadas mediante microscopía óptica como es el caso de la existencia de anillos concéntricos cuyo desplazamiento disminuye con la temperatura a la que ha cristalizado. La explicación parte de un enrollamiento en hélice de las fibrillas desde el centro hacia el exterior de la esferulita. La formación de los anillos está relacionada con este enrollamiento, véase la figura siguiente:

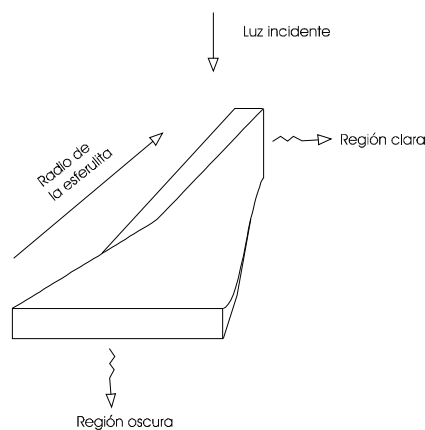


Figura 1.4. Estructura de una fibrilla.

Cuando la cristalización del polímero es isotérmica, el periodo de desplazamiento de las bandas de los anillos es constante y depende de la temperatura de cristalización. Si la cristalización es no isotérmica, el periodo de desplazamiento entre bandas varía, y esta variación es tanto más acentuada cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento.

Otro fenómeno observable mediante microscopía óptica son las llamadas cruces de Malta. Estas se observan gracias a la birrefringencia, fenómeno relacionado con los dos índices de refracción diferentes que presenta el material.

El concepto actual de la esferulita lo proponen Basset y Vaughan (Basset et al, 1988, 1989) que definen su esqueleto formado por lamelas dominantes cuya forma depende del material y de la temperatura de cristalización. Entre estas lamelas existen intersticios de polímero aún fundido. La solidificación de este fundido da lugar a una segunda familia de lamelas, las secundarias, que pueden presentar diferentes formas dependiendo del fraccionamiento de las cadenas moleculares durante la cristalización. Este fraccionamiento se produce con mayor probabilidad cuando el crecimiento es lento, o sea, para temperaturas de cristalización elevadas. También se denominan lamelas secundarias a la formación de lamelas más cortas sobre las lamelas principales, esto ocurre cuando el material se lleva a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización (Gert Strobl, “The Physics o Polymers”). Véase la figura siguiente:

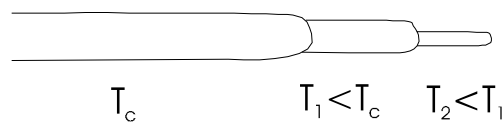


Figura 1.5. Formación de lamelas secundarias.

El espesor de las lamelas dominantes y secundarias depende del material y de las condiciones experimentales. Si la cristalización es isotérmica hay una pequeña diferencia de espesor entre las lamelas dominantes y las secundarias, diferencia que aumenta con la disminución de la temperatura.

El estudio de los estados embrionarios del desarrollo de las esferulitas permite concluir que las cadenas moleculares que constituyen el núcleo cristalino están casi totalmente estiradas (Vaughan et al, 1988). Este estado de no-equilibrio se mantiene a consecuencia del entrelazado entre las cadenas. Este entrelazado será mayor cuanto mayor sea la masa molecular. En torno de estas cadenas estiradas se desenvuelve un enfilado de lamelas que posteriormente divergen y se ramifican.

Al contrario de lo que era admitido por Keith y Padden, los objetos que se ramifican para producir una estructura con forma esférica no son los grupos de lamelas, las fibras, sino las lamelas individuales y dominantes. Las ramificaciones de las lamelas dominantes están asociadas a la formación de agregados multilamelares.

Una vez iniciado el crecimiento de una lamela dominante, ésta continua excepto si choca contra otra lamela o es limitado por la geometría disponible. Las lamelas individuales divergen en tres dimensiones. Durante la cristalización es frecuente que se curven o se enrollen en hélice debido a dos razones principales: la primera por la repulsión molecular entre lamelas vecinas debida a la probable modificación de las conformaciones de los cilios, porciones de moléculas parcialmente cristalizadas, y/o al movimiento de reptación de las moléculas que cristalizarán; la segunda razón está asociada a la flexibilidad de las lamelas más finas que se curvan debido a las corrientes de convección que se producen durante subenfriamientos bruscos (Lotz, 1993).

1.2.1. Proceso de nucleación.

Como se ha expuesto anteriormente la cristalización de un polímero a partir del estado fundido isotrópico viene determinada por los procesos de nucleación y crecimiento posterior de las lamelas cristalinas.

La etapa de nucleación consiste en la formación de una entidad llamada “núcleo activo” a partir del cual se forma el cristal. Este núcleo está formado por átomos o moléculas de dimensiones superiores a unas críticas, organizados como resultado de las fluctuaciones térmicas que pueden surgir a cualquier temperatura en la que exista una fase líquida, tanto estable como metaestable (sobreenfriamientos).

La formación de un núcleo de dimensiones superiores a unas críticas puede darse de forma homogénea o heterogénea. La nucleación homogénea es aquella en que las cadenas se unen para dar origen al núcleo sin necesidad de un soporte material, y por tanto la probabilidad de nucleación es la misma en cualquier punto del material. La nucleación heterogénea, por contra, es aquella en que los agentes nucleantes (porción de material cristalino, partículas extrañas, etc.) forman la base sobre la cual se depositan las cadenas para formar el núcleo de la esferulita; en este caso existen puntos en los que la probabilidad de nucleación será mayor.

La formación de un núcleo activo viene descrita por la teoría clásica de la nucleación que parte de los estudios de Turnbull y Fisher (Turnbull et al, 1949), Volmer (Volmer,1926) y Becker y Döring (Becker et al, 1935) basados en las fluctuaciones térmicas. Esta formulación fue ampliada en los años 60 por Lauritzen y Hoffman (Hoffman et al, 1961) (Hoffman, 1964) que introdujeron las modificaciones que permiten la adaptación de la teoría al estudio del proceso de nucleación en materiales poliméricos, considerando para ello el efecto del encurvamiento de cadenas.

La ecuación que resume estos estudios es la ecuación de Turnbull y Fisher mencionada anteriormente, donde se expresa la velocidad de nucleación como el número de núcleos formados por mol de materia y por unidad de tiempo, I , en función de una serie de parámetros que son: el número de núcleos potenciales N_0 , la frecuencia de vibración de los átomos, $(K_B T)/h$, donde K_B es la constante de Boltzman y h la de Planck, la energía necesaria para la formación de un núcleo de tamaño crítico ΔG_n y la energía asociada al transporte, por difusión de una entidad en la zona interfacial ΔG_t .

$$I = \frac{N_0 K_B T}{h} \exp \left\{ - \frac{\Delta G_t + \Delta G_n}{K_B T} \right\} \quad (\text{ec.1.1})$$

El factor preexponencial corregido para la nucleación de moléculas largas viene dado por (Hoffman et al, 1976):

$$\frac{N_0 K_B T}{h} = \frac{N_A K_B T}{h M V_1} \quad (\text{ec.1.2})$$

donde se interpreta N_0 como el número de segmentos de polímeros por unidad de volumen del material y equivale a $N_0 = \frac{N_A}{M\bar{V}_1}$. En este caso N_A es el número de Avogadro, M la masa molecular del segmento de polímero y \bar{V}_1 el volumen específico del líquido sobre enfriado.

Esta velocidad de nucleación depende fundamentalmente de dos términos energéticos, ΔG_n y ΔG_t .

El término ΔG_t , en el caso de polímeros corresponde a la barrera energética impuesta por la termo movilidad de los segmentos moleculares respecto a la transición vítrea. En polímeros es posible asociar este término con la energía de activación para el transporte de moléculas o segmentos del fundido al núcleo cristalino, U , con la constante de los gases ideales R , y con la diferencia entre la temperatura de cristalización T y la temperatura a la cual la movilidad molecular cesa T_∞ , de la forma:

$$\frac{\Delta G_t}{K_B T} = \frac{U}{R(T - T_\infty)} \quad (\text{ec.1.3})$$

El término ΔG_n corresponde a la energía asociada a la formación de un núcleo y depende tanto de la forma geométrica de éste como del tipo de nucleación que tiene lugar. Considerando la formación homogénea de un núcleo esférico (a partir de un estado líquido) de radio r , la energía asociada presenta la forma

$$\Delta G_n = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{ec.1.4})$$

$$\text{Área de una esfera} = 4\pi r^2$$

$$\text{Volumen de una esfera} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

donde ΔF es la energía libre de fusión por unidad de volumen (diferencia entre la energía libre del líquido y la del sólido) y σ la energía superficial de la interfase sólido-líquido.

En este caso, a una temperatura inferior a la de fusión, el término ΔF es negativo mientras que σ es positivo debido a la alta energía de los átomos de la superficie. Esta energía ΔG_n presenta dependencia únicamente del radio del núcleo a una temperatura dada, de forma que, siendo la dependencia del primer término de r^3 y la del segundo de r^2 , éste último perderá influencia a medida que el radio aumente. La forma que presenta ΔG_n respecto al radio se presenta en la figura siguiente:

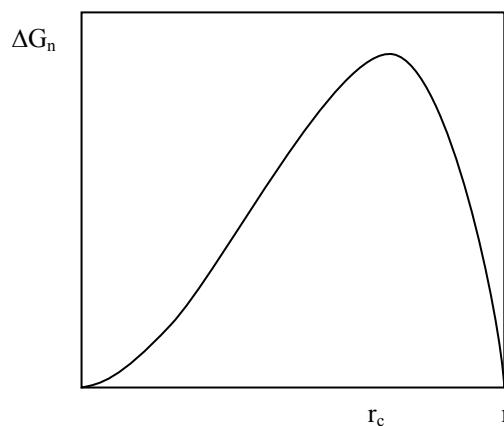


Figura 1.6. Relación entre la energía de formación de un núcleo y el radio de éste.

Así, todos los núcleos con $r < r_c$ tenderán a desaparecer ya que presenta un aumento de la energía libre, mientras que los núcleos con $r > r_c$ serán estables y tenderán a crecer dando lugar al proceso de cristalización.

La relación entre la energía libre y el radio presenta un máximo en el que $\left(\frac{\partial \Delta G_n}{\partial r}\right) = 0$ a partir del cual es posible conocer el valor del radio llamado radio crítico,

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta F} \quad (\text{ec.1.5})$$

sí expresada en función del radio crítico de un núcleo esférico, la energía de nucleación queda de la forma,

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta F^2} \quad (\text{ec.1.6})$$

donde ΔF es la energía libre de fusión por unidad de volumen y σ la energía superficial de la interfase sólido-líquido comentadas anteriormente.

Si la forma del núcleo no es esférica hay que tener en cuenta las dimensiones del núcleo y distinguir entre σ_l , la energía superficial lateral y σ_e , la energía superficial con encurvamiento de cadena. Expresada en función de las dimensiones críticas de un núcleo de forma cualquiera, esta energía queda,

$$\Delta G_n^* = \frac{2C_n^2\sigma_l^2\sigma_e}{\Delta F^2} \quad (\text{ec.1.7})$$

donde C_n es una constante que depende de la forma geométrica del núcleo y su valor es 4 para un núcleo paralelepípedo, $2\sqrt{\pi}$ para un núcleo cilíndrico y $\sqrt{\frac{8}{3}}\pi$ para un núcleo esférico (donde $\sigma = \sigma_e$).

La energía libre de fusión por unidad de volumen, ΔF , se calcula de la forma,

$$\Delta F = \frac{\Delta H\Delta T}{T_f^0} f \quad (\text{ec.1.8})$$

donde ΔH es la entalpía de fusión por unidad de volumen, T_f^0 es la temperatura de fusión termodinámica (temperatura de equilibrio cristal-líquido) y f es un factor de corrección

del decrecimiento del calor de fusión con la temperatura de cristalización y presenta la

$$\text{forma } f = \frac{2T}{T + T_f^0}.$$

De la misma forma para una nucleación heterogénea se trabaja con la expresión:

$$\Delta G_n^* = \frac{4b\sigma_l\sigma_e}{\Delta F - \frac{\Delta\sigma}{b}} \quad (\text{ec.1.9})$$

donde b es el espesor de un trozo de cadena y $\Delta\sigma$ la energía libre de la interfase.

Rescribiendo la ecuación de velocidad de nucleación:

$$I = I_0 \exp\left\{-\frac{\Delta G_l}{K_B T} - \frac{\Delta G_n}{K_B T}\right\} \quad (\text{ec.1.10})$$

A partir de estas expresiones se obtiene una velocidad de nucleación para un proceso homogéneo como

$$I = I_0 \exp\left\{-\frac{U}{R(T - T_\infty)} - \frac{2C_n^2\sigma^2\sigma_e(T_f^0)^2}{K_B T(f\Delta H\Delta T)^2}\right\} \quad (\text{ec.1.11})$$

y para un proceso heterogéneo

$$I = I_0 \exp\left\{-\frac{U}{R(T - T_\infty)} - \frac{4b\sigma\sigma_e T_f^0}{K_B T(f\Delta H\Delta T)}\right\} \quad (\text{ec.1.12})$$

donde T_∞ es la temperatura a la cual la movilidad cesa.

La velocidad de nucleación “ I ” por lo tanto tendrá una dependencia diferente con la temperatura dependiendo de cómo sea el mecanismo, así la nucleación homogénea presenta una dependencia de $I = f(\Delta T^{-2})$ mientras que en el caso de ser heterogénea será $I = f(\Delta T^{-1})$.

Estas expresiones se basan en algunas premisas incorrectas como es el hecho de admitir que el espesor del núcleo es igual al espesor de la lamela cristalina, cuando en realidad ésta depende de la temperatura de cristalización (Basset, 1981) (Armitstead et al, 1992) o que, en el término de nucleación se tiene en cuenta una masa molecular infinita. A pesar de ello, esta teoría se considera una buena base para el estudio de la nucleación de polímeros y así la consideraremos.

1.2.2. Proceso de crecimiento.

Una vez formado el núcleo, el crecimiento de la esferulita será en forma radial y su velocidad presentará un máximo entre las temperaturas de fusión y de transición vítrea. Cerca de la temperatura de fusión el material presenta un porcentaje mayor en estado líquido que en estado sólido mientras que alrededor de la transición vítrea hay una dificultad de reorganización debida a la congelación de las moléculas.

La velocidad de crecimiento se considera constante para cada temperatura dada (Evans, 1945). El decrecimiento a bajas temperaturas se debe a la viscosidad del material. El hecho de que se anule para sobreenfriamientos pequeños implica la posibilidad de tener un núcleo en medio líquido sin que éste aumente de tamaño. Este hecho es característico de los polímeros sin que haya sido observado en otros materiales.

La velocidad de crecimiento puede venir controlada de forma difusional o interfacial. Si el control es difusional el factor controlador será el transporte de masa y/o calor en la interfase en movimiento. En este caso serán las ecuaciones de difusión las que darán forma a la velocidad de crecimiento. Si el control es interfacial, será la velocidad de depositación de moléculas en superficie la que controlará el crecimiento, o sea, las interacciones intermoleculares.

En ambos casos la velocidad de crecimiento (G) presenta un máximo frente a la temperatura de cristalización al igual que la velocidad de nucleación. En este caso la dependencia positiva que presenta respecto a la temperatura correspondería a un proceso gobernado por el transporte mientras que la dependencia negativa corresponde

a un proceso limitado por las interacciones intermoleculares (energía libre) (ver figura 3).

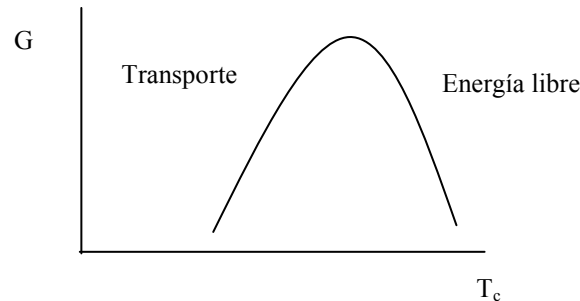


Figura 1.7. Dependencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura.

La teoría cinética de crecimiento descrita por Lauritzen y Hoffman (Lauritzen et al, 1973) (Hoffman, 1975) (Hoffman et al, 1976) se basa en un crecimiento bidimensional que se desarrolla en las caras laterales del núcleo a base del depósito de material de forma escalonada.

Esta teoría no tiene en cuenta los efectos de la difusión necesarios para el estudio de la cinética de cristalización de polímeros a partir del estado fundido pero será la representativa del presente estudio ya que dichas teorías están aún en fase de desarrollo (Keith et al, 1987).

Considerando el caso más simple en el que la masa molecular de las cadenas es infinita y que no existen fluctuaciones en el período de curvamiento de éstas, es posible llegar a una expresión para la velocidad de crecimiento de las esferulitas a partir de esta teoría con la forma,

$$G = G_0 \exp \left\{ -\frac{U}{R(T - T_\infty)} - \frac{K_g}{fT\Delta T} \right\} \tag{ec.1.13}$$

donde G_0 es un factor preexponencial representado por $G_0 = \frac{bK_B T}{h}$ (Hoffman, 1964), b es el espesor de la nueva capa depositada en el frente del crecimiento y $K_B T/h$ es la

frecuencia de vibración de los átomos, U la energía de activación para el transporte del segmento del polímero, R la constante de los gases ideales, T_∞ la temperatura a la cual la movilidad cesa y K_g es la constante de velocidad de crecimiento que presenta formas diferenciadas según el sobreenfriamiento sea bajo, es decir que cuando el número de núcleos secundarios (porciones de material depositado) es pequeño (Hoffman, 1983),

$$K_g(I) = \frac{4b\sigma_i\sigma_e T_f^0}{K_B\Delta H} \quad (\text{ec.1.14})$$

o el sobreenfriamiento sea alto, es decir que cuando el número de núcleos secundarios sea suficientemente elevado para que antes de que la capa molecular se llene completamente ya aparezcan capas superiores,

$$K_g(II) = \frac{2b\sigma_i\sigma_e T_f^0}{K_B\Delta H} \quad (\text{ec.1.15})$$

En general, esta constante se suele representar como,

$$K_g = \frac{Cb\sigma_i\sigma_e T_f^0}{K_B\Delta H} \quad (\text{ec.1.16})$$

donde los diferentes parámetros que aparecen son los definidos anteriormente en este mismo capítulo y C una constante que corresponde a 4 para sobreenfriamientos bajos y 2 para sobreenfriamientos altos (Hoffman, 1983).

1.2.3. Condiciones cinéticas generales de cristalización o de vitrificación.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el número de los gérmenes (o núcleos) producidos en la unidad de volumen y por unidad de tiempo, I , recibe el nombre de frecuencia de germinación. En cambio la velocidad con la cual estas partículas crecen continuamente, G , se define como la velocidad de crecimiento cristalino. Estos dos factores dependen de forma continua con la temperatura.

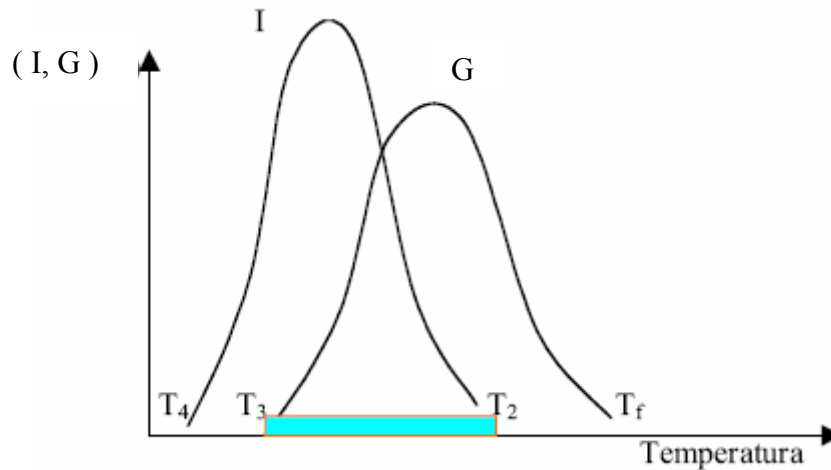


Figura 1.8. Variación de la frecuencia de nucleación, I , y de la velocidad de crecimiento cristalino, G , en función de la temperatura.

Para que un líquido pueda dar lugar a la formación de un vidrio, se debe enfriar rápidamente para evitar la cristalización.

En la figura 1.8 se han representado la frecuencia de nucleación I y la velocidad de crecimiento cristalino G en función de la temperatura. Se indican mediante una banda azul las zonas donde hay mayor probabilidad de ocurrencia simultánea de los dos fenómenos físicos.

Por encima de la temperatura de fusión, T_f , el líquido constituye una fase líquida estable. Cuando se enfría el líquido, este entra en sub-fusión. El crecimiento puede producirse teóricamente entre T_f y T_3 . sin embargo, la formación de los gérmenes previos al crecimiento solo se produce entre T_2 y T_4 . Así, la región crítica en la que la cristalización es más probable está comprendida entre T_2 y T_3 . Las posibilidades de cristalización dependen de la manera como las curvas se solapan la una con la otra.

Si el intervalo común T_2 - T_3 es muy reducido en temperatura, entonces el sistema constituye un buen formador de vidrio ya que no se necesitarán valores elevados de la velocidad de enfriamiento para que el sistema pase al estado vítreo.

Si los valores de I y G son importantes los dos a la vez (recubrimiento total de las dos curvas) entonces la cristalización del sistema es inevitable.

Si en el intervalo T_2 - T_3 , I tiene valores bajos pero G es importante, la cristalización podrá conducir a un número pequeño de cristales distribuidos en una fase vítrea. Pero si, al revés, I es importante mientras que G es reducido entonces obtendremos un material parcialmente cristalino cuyo tamaño de grano será pequeño.

1.3 Algunos parámetros termodinámicos asociados a la cristalización de polímeros.

En el estudio cinético que se va abordando se observa la presencia de diferentes parámetros termodinámicos relevantes, por lo que se hace preciso una introducción de los mismos.

Estos parámetros son la energía superficial y la temperatura de fusión termodinámica como se verá a continuación.

1.3.1. Energía superficial.

En el proceso de cristalización se ponen en contacto dos fases: la fase sólida (cristalina) y la fase líquida. Cada una de ellas lleva asociada una energía libre de Gibbs que marcará el desplazamiento del equilibrio hacia una u otra.

Cuando se forman cristales aparece una interfase entre ellos y el líquido cuyas moléculas tienen una energía libre de Gibbs superior a la de ambas fases. Ese exceso de entalpía libre, expresado por unidad de superficie de la interfase es la entalpía libre superficial, más comúnmente llamada “energía superficial”. Normalmente se define respecto al cristal. De esta forma, la existencia de un cristal de volumen V y n interfases de área A_i se asocia a una energía,

$$\Delta G = -\Delta gV + \sum_{i=1}^n A_i \sigma_i$$

(ec.1.17)

donde σ_i es la energía superficial asociada a la superficie i . A medida que el volumen tiende a infinito el primer término predomina y $-\Delta g$ se puede presentar como la energía libre por unidad de volumen necesaria para formar un cristal de dimensiones infinitas. A medida que el volumen del cristal se considere pequeño el segundo término irá aumentando en importancia.

Tal como se indicó en el apartado 1.2.2 en el caso de cristales poliméricos se distinguen dos tipos de energías superficiales, la energía superficial de encurvamiento de la cadena σ_e , asociada a la superficie superior e inferior de la lamela y la energía superficial lateral, σ_l .

1.3.2. Temperatura de fusión termodinámica.

A partir del estudio de las dimensiones críticas de una lamela (considerando la formación de un núcleo secundario) se obtiene un espesor crítico inversamente proporcional al grado de subenfriamiento de la forma,

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta H \Delta T}$$

(ec.1.18)

donde T_f^0 es la temperatura de fusión termodinámica.

Cuando las fases sólida cristalina y líquida están en equilibrio termodinámico, las temperaturas de fusión y cristalización de la lamela se igualan, de forma que, para temperaturas próximas a la temperatura de fusión termodinámica, la temperatura de fusión de la lamela queda expresada por la ecuación de Thompson-Gibbs:

$$T_f = T_f^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H \cdot l} \right\}$$

(ec.1.19)

donde l corresponde al espesor de una lamela a una temperatura dada y se puede expresar como $l = l^* \cdot \gamma$ en que l^* es el valor del espesor crítico y $\gamma > 1$ indica el espesor lamelar durante la cristalización. Esta ecuación es válida siempre que el proceso de espesamiento lamelar durante la fusión sea evitado (Hoffman et al, 1976) y muestra que el polímero funde a una temperatura inferior a la temperatura de equilibrio de fusión T_f^0 debido al tamaño del cristal. Esta disminución se conoce como depresión del punto de fusión. La temperatura de fusión expresada en función del espesor crítico queda en la forma,

$$T_f = T_f^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H \cdot l^* \cdot \gamma} \right\} \quad (\text{ec.1.20})$$

Teniendo en cuenta que en el equilibrio las temperaturas de fusión y cristalización se igualan es posible expresar esta temperatura como,

$$T_f = T_f^0 \left\{ 1 - \frac{1}{\gamma} \right\} + \frac{T_c}{\gamma} \quad (\text{ec.1.21})$$

Un método para conocer la temperatura del equilibrio líquido-cristal es la representación de la temperatura de fusión T_f en función de la temperatura de cristalización T_c . Representando también la curva $T_f = T_c$ se obtiene el valor de la temperatura de equilibrio T_0 en el punto donde interseccionan ambas curvas. Ello es posible ya que el grosor cristalino aumenta en función de la temperatura de cristalización y tiende hacia infinito cuando T_c tiende hacia T_0 . Esta representación se conoce como gráficos de Hoffman y Weeks (Hoffman et al, 1962).

Capítulo 2

El polietilenglicol

El material objeto de estudio del presente trabajo ha sido el polímero polietilenglicol, PEG, polímero que presenta una amplia gama de aplicaciones. Muchas de estas aplicaciones conllevan la solidificación y cristalización del material en determinadas condiciones lo que lleva a la importancia del conocimiento de este proceso así como de la estructura resultante.

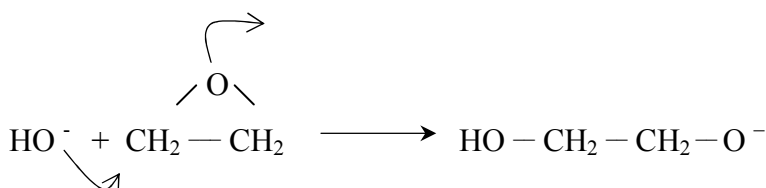
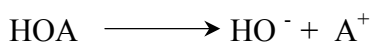
2.1 Preparación

El óxido de etileno es un anillo de tres componentes uno de los cuales es un átomo de oxígeno. Se forma por reacción catalítica entre etileno y oxígeno. Debido a este número pequeño de átomos se produce una tensión en el anillo que le confiere una reactividad superior al resto de éteres cíclicos.

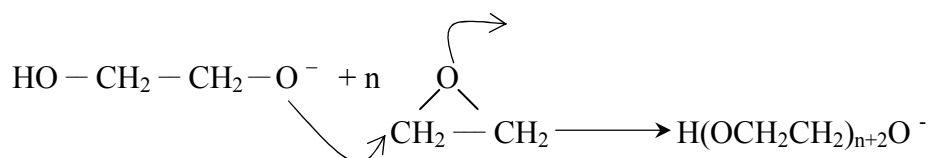
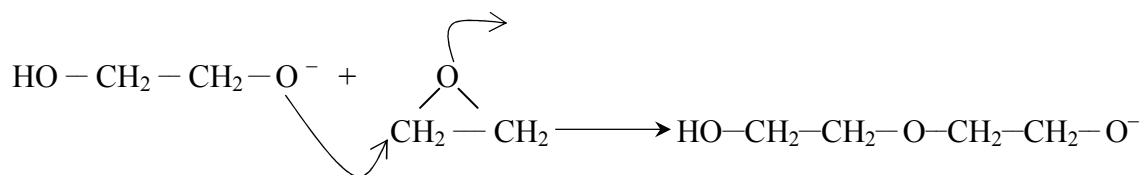
El polietilenglicol se obtiene a partir de la polimerización del óxido de etileno (CH_2OCH_2). Para conseguir la polimerización de este éter se le hace reaccionar con una base (agua o hidróxido “ $\text{HO}^- \text{A}^+$ ”) de manera que se consigue la ruptura del anillo obteniéndose el anión de etilenglicol ($\text{HOH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{A}^+$). Seguidamente este anión es capaz de romper otra molécula de éter cíclico consiguiéndose una reacción en cadena que desembocará en los diferentes polietilenglicoles.

La polimerización del óxido de etileno se puede describir de la forma siguiente:

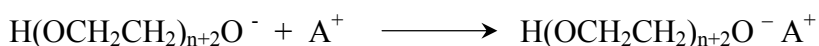
Reacción de Iniciación



Reacción de Propagación

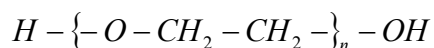


Finalización



Las reacciones de abertura de anillos son reacciones fuertemente exotérmicas por lo que es tan importante el control del proceso como el proceso de formación en sí.

Los derivados poliméricos del óxido de etileno se clasifican en dos tipos, según su peso molecular medio. Este peso molecular medio es el peso molecular mayoritario presente en la muestra considerando aceptable una pequeña proporción de peso molecular ligeramente superior o inferior al considerado. Los de peso molecular menor (de 200 a 20.000 g/mol) se llaman polietilenglicoles y son los que trataremos en este trabajo; mientras que los de pesos moleculares medios mayores (de 10^5 a 10^6) se les conoce como resinas de poli óxido de etileno. Todos ellos responden a una fórmula molecular,



donde n es el grado de polimerización y corresponde al número de unidades de óxido de etileno que contiene la molécula (en el caso del PEG 400 es de 9 mientras que para el PEG 6.000 es de 135).

2.2 Estructura

La estructura del polietilenglicol depende del grado de polimerización siendo una estructura en zig-zag para cadenas cortas (n menor que 10) o estructura de meandro para cadenas largas. Esto se puede observar en la figura 2.1:

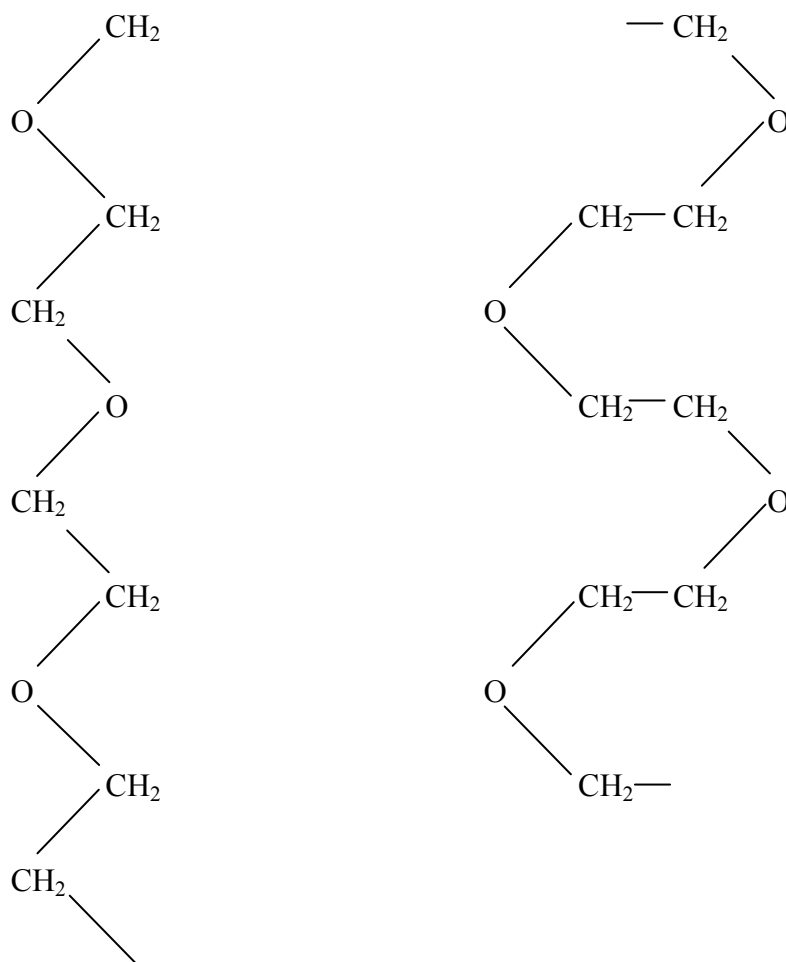


Figura 2.1. Estructura del PEG en forma de zig-zag (izquierda) o en forma de meandro (derecha).

El estudio de moléculas individuales muestra una conformación helicoidal formada por 7 unidades de longitud $20,0 \pm 1,3 \text{ \AA}$ y dos vueltas con períodos de $19,3 \text{ \AA}$.

Cuando el sólido funde se pierde la estructura helicoidal y se obtiene un enrollamiento sin orden, fenómeno que se produce también en solución de cloroformo, mientras que en solución acuosa mantiene la conformación helicoidal aunque en menor orden.

El estudio de monocristales de polímero, por su parte, muestra que éstos están constituidos por finas lamelas en el seno de las cuales se disponen las cadenas macromoleculares, unas paralelas a otras, estiradas o plegadas con los grupos hidroxilo hacia el exterior. En el caso de polímeros de bajo peso molecular, donde las cadenas existen en su forma casi totalmente estirada el espesor de las lamelas reflejan directamente la longitud de las cadenas. Este espesor depende de la masa molecular de forma directa según la relación siguiente:

$$d = d_0 + \frac{\overline{M}_n}{m} \quad (\text{ec.2.1})$$

donde m representa la masa molecular por longitud de la cadena ($m = 16,1 \text{ g} \cdot \text{Å}^{-1}$) y d_0 el incremento de espesor debido a las “extremidades” macromoleculares ($d_0 = 7 \text{ Å}$). En cadenas totalmente estiradas se obtiene un valor de m de $15,95 \text{ g} \cdot \text{Å}^{-1}$.

Dependiendo de las condiciones de cristalización, principalmente del tiempo y de la temperatura, es posible obtener cadenas plegadas un número pequeño de veces (1 para el PEG 4.000 y valores de 1 y 2 para el PEG 6.000).

En muestras cristalinas fundidas se encuentra la formación de esferulitas como morfología predominante, aunque no como la única forma posible ya que se pueden formar también hendritas y óvalos.

Las esferulitas que presenta este polímero pueden llegar a tener un diámetro de hasta 1 cm de longitud debido a la relativa baja velocidad de nucleación.

2.3 Propiedades

Estos polímeros se caracterizan por su resistencia y rigidez moderadas, similares a las correspondientes propiedades del polietileno, a temperatura ambiente; en las proximidades del punto de fusión las propiedades mecánicas disminuyen apreciablemente; se pueden orientar por estiramiento en frío y conservan bien sus propiedades hasta una humedad relativa del 75%; y se pueden procesar por cualquiera de las técnicas comunes de procesamiento de termoplásticos.

En general los PEGs líquidos (peso molecular medio entre 200 y 600) son incoloros o ligeramente amarillentos, son claros, viscosos, y tienen un olor suave y amargo. En cuanto a los sólidos (peso superior a 1000) presentan un rango de consistencia desde pastoso hasta copos cerosos y poseen un olor débil y dulce.

Las propiedades físicas más importantes del polietilenglicol son las siguientes:

2.3.1. Densidad

La densidad del polietilenglicol sólido varía entre 1,20 y 1,22 g / cm³, valor bastante superior al que muestran los líquidos. De esta forma se produce una contracción volumétrica alrededor del 7% cuando tiene lugar el proceso de solidificación.

2.3.2. Calor latente de fusión

El calor latente de fusión del PEG se encuentra alrededor de 167-188 kJ / kg, dependiendo del grado de cristalinidad.

2.3.3. Solubilidad en agua

El PEG de peso molecular medio entre 200 y 600 es soluble en agua a temperatura ambiente en cualquier proporción, a partir del PEG 1000 la solubilidad decrece a medida que aumenta el peso molecular pero nunca es inferior al 50 %.

Las soluciones hechas con polímeros de peso molecular alto presentan fibrosidades en concentraciones por debajo del 1%. Las soluciones más concentradas se transforman en geles elásticos. Concentraciones de un 20% o superiores dan “polímeros plastificados por agua” duros y tenaces.

Al disolver un PEG líquido en agua se obtiene un proceso exotérmico debido a la hidratación del oxígeno; si el PEG es sólido no hay calor apreciable ya que el calor desprendido por la hidratación queda compensado por el propio proceso de disolución. Este proceso de disolución se puede acelerar aumentando la temperatura.

El PEG no presenta comportamiento iónico en disolución acuosa.

Los PEGs líquidos son solubles en acetona, alcohol, benceno, glicerina y glicoles. Los PEGs sólidos son solubles en acetona, diclorometano, etanol y metanol, son débilmente solubles en hidrocarburos alifáticos y éteres pero insolubles en grasas y aceites minerales. A temperaturas por debajo del punto de fusión todos son solubles en todas proporciones con otros PEGs.

2.3.4. Higroscopía

En estado líquido el PEG presenta un carácter muy higroscópico decreciendo a medida que aumenta el peso molecular. En estado sólido, a partir de un peso medio de 2000 prácticamente se puede considerar no higroscópico.

2.3.5. Estabilidad térmica

Los PEGs no son volátiles pero sí descomponen cuando se mantienen a temperaturas elevadas. Los productos de esta descomposición varían dependiendo de la exposición al aire. Además de agua, se pueden formar dióxido de carbono, haldeados (responsables del olor de los vapores), alcoholes simples, ácidos y éteres glicolitos.

En ausencia de aire, la cadena del polímero se rompe por encima de los 250⁰C.

El hecho de que el material presente principalmente cadenas extendidas provoca una independencia entre la temperatura de fusión de las mismas y la temperatura a la que han cristalizado previamente. Así, dependiendo del plegamiento y del grado de cristalización se presenta la siguiente relación (Buckley C. P., 1.976):

Muestra	Grado de polimerización	Plegamiento/molécula	T _f (°C)
H4000	88.6	0	60.4
H4000	88.6	1	55.9
H6000	135.7	0	63.3
H6000	135.7	1	60.7

Tabla 2.1. Temperatura de fusión en función del grado de polimerización y del plegamiento molecular.

De un estudio anterior (Buckley C. P., 1.975) se observa que la entalpía relacionada con el proceso de fusión no varía con el peso molecular, siendo para un cristal perfecto con dimensiones infinitas de 195,8 J / g, valor que permite el conocimiento del grado de cristalización a partir de la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f (J / g)}{195,8} \quad (\text{ec.2.2})$$

Debido a que la cristalinidad del PEG depende del peso molecular, la temperatura de transición vítrea también dependerá de éste, presentando valores entre -98°C y -17°C para pesos medios entre 10² y 10⁷.

2.3.6. Reactividad química

La reactividad de este polímero se basa casi exclusivamente en los dos grupos hidroxílicos terminales que pueden esterificar o eterificar.

En algunas ocasiones pueden presentar un carácter oxidativo debido a la presencia de impurezas de peróxido y productos secundarios formados por auto oxidación.

Algunas de las constantes físicas más interesantes se muestran en la siguiente tabla donde se puede observar en la última columna el número de hidroxilos terminales de cada tipo de PEG:

PEG	Masa molar relativa	Descripción	Puntos de solidificación (°C)	Índice de refracción	Viscosidad a 25°C (mPa · s)	Número de hidroxilos
400	380 - 420	Pálido, claro, ceroso	4 – 8	1,465 (a25°C)	85 – 95	267 – 295
1000	950 - 1050	ceroso	35 – 40	1,453 (a70°C)		107 – 118
4000	3700 - 4500	blanco, ceroso	53 – 58	1,455 (a70°C)		25 – 30
6000	5600 - 7000	blanco, ceroso	55 – 60	1,455 (a70°C)		16 – 20

Tabla 2.2. Propiedades físicas de los polietilenglicoles

2.4 Aplicaciones

El polietilenglicol es muy utilizado en la industria farmacéutica como base de ungüentos, solvente, base de supositorios, tableta, cápsula lubricante y estabilizador de emulsiones.

Debido a su solubilidad en agua es frecuentemente utilizado como excipiente ya que mejora la solubilidad del producto activo en el organismo.

También es utilizado como plastificante y endurecedor en la industria cerámica (Marcort, 1995); como suavizante en los detergentes; como humidificador y suavizante en la industria papelera; como agentes emulsionantes e insecticidas en agricultura, etc.

Una aplicación importante del polietilenglicol es en el tratamiento de conservación de la madera arqueológica, tratamiento por el cual se evita que la madera se quiebre cuando se seca, por lo que resulta más sencillo trabajar con ella y evitar su desintegración.

Otras de las aplicaciones más frecuentes de este material se resumen en la siguiente tabla:

PEG	Aplicación en industrias tipo
200	Textil y metalurgia.
400	Textil, metalurgia, agraria y cosmética.
600	Textil, metalurgia, agraria y cosmética.
1000	Textil, papelera, metalurgia, agraria y cosmética.
2000	Textil y metalurgia.
4000	Textil, papelera, metalurgia, agraria, cosmética y farmacológica.
8000	Textil, papelera, metalurgia, cosmética y farmacológica.

Tabla 2.3. Aplicaciones de los polietilenglicoles

Capítulo 3

Análisis de polímeros

Es amplia la gama de métodos físicos y químicos para analizar sistemas de polímeros, uno de los más extendidos es el *análisis térmico*. Este conjunto de técnicas incluye, además de la calorimetría tradicional, el análisis termogravimétrico, termomecánico, termoeléctrico, etc, y su uso se debe, en parte, a que no sólo es posible el estudio de los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros, sino que puede estudiarse un amplio margen de respuestas de los sistemas a la temperatura, que incluyen polimerización, degradación, u otros cambios químicos. Nuestro trabajo se basa en los resultados obtenidos a través de un análisis térmico del PEG, con la cual cosa veremos en este capítulo detalladamente la técnica y el instrumento utilizado para llevar a cabo este análisis.

De la misma manera hay que destacar como técnica de visualización de muestras la microscopía electrónica y la óptica, que nos permiten obtener imágenes claras y precisas de las diferentes partes del objeto a observar. No hemos llevado a cabo un estudio a partir de estas técnicas de visualización, pero si que hemos conseguido algunas imágenes de la muestra a partir del microscopio óptico que nos pueden servir para complementar el estudio térmico que hemos llevado a cabo en el presente trabajo. Estas imágenes las podemos ver en los anexos.

3.1 Análisis térmico

En el análisis térmico cabe destacar la técnica del análisis diferencial, que registra el cambio de entalpía o temperatura entre una muestra problema y una referencia inerte, cuando ambas son tratadas térmicamente de la misma forma. Dentro de este análisis diferencial se deben considerar dos sistemas diferentes como son el *análisis térmico diferencial* (DTA), y el *análisis calorimétrico diferencial* (DSC).

La principal diferencia entre estas dos técnicas es que en el DTA la muestra y la referencia se calientan a través de la misma resistencia calefactora, mientras que en el DSC cada una está provista de su calentador respectivo así como de sus sondas individuales de temperatura.

El DSC es la técnica con más aceptación debido a que la sensibilidad del DTA depende de varios parámetros como son la naturaleza de la muestra, la forma en que se deposita el material en el crisol, la superficie de contacto térmico entre el crisol y la muestra, la temperatura a la que se realiza la experiencia, etc, inconvenientes que no presenta el DSC, debido a esto se ha utilizado como técnica de análisis térmico el DSC.

Dentro de esta técnica es posible trabajar de manera isotérmica o a régimen de velocidad constante. Nuestras experiencias se basan en estudios no isotérmicos que, aunque pueden presentar problemas de gradientes de temperatura, histéresis térmica y retrasos térmicos, tienen la ventaja de que los procesos aparecen y evolucionan de manera más rápida.

3.1.1 Análisis calorimétrico diferencial: DSC.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy adecuada para la determinación del flujo calorífico diferencial necesario para mantener una muestra de un material y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura puede mantenerse constante, lo que dará lugar a procesos isotermos o puede variarse, dando lugar a procesos no isotermos. En general, en el dominio del análisis calorimétrico hay dos procesos no isotermos bien específicos que son de calentamiento y de enfriamiento.

El aparato DSC está constituido precisamente por dos hornos que son calentados simultáneamente. Uno de ellos contiene la muestra en una cápsula cerrada y el otro contiene una cápsula vacía como compensación, llamada cápsula de referencia. En general la muestra se deposita en un crisol de aluminio o de oro (dependiendo de la temperatura a la que se verá sometida) y la referencia es un crisol vacío igual en masa, forma y tamaño.

Generalmente en calorimetría se emplean dos sistemas de medida, descritos esquemáticamente en la figura 3.1:

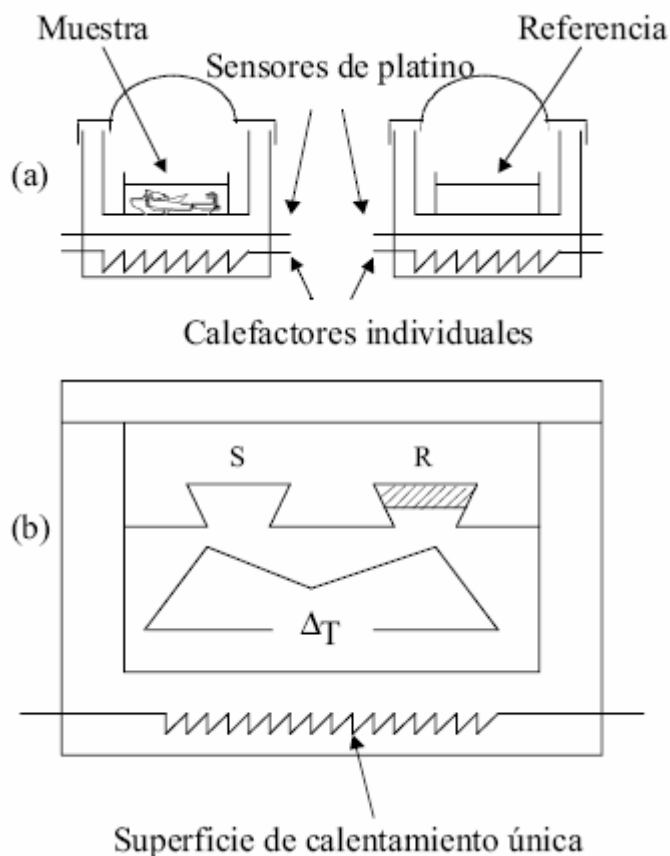


Figura 3.1. (a) Sistemas de medida en calorimetría diferencial de barrido. (b) Calorimetría de flujo.

En la calorimetría de flujo, el instrumento mide la diferencia de temperatura entre la cápsula que contiene la muestra y la cápsula de referencia debida a la transformación (endotérmica o exotérmica) de la muestra, cuando ambas reciben el mismo flujo de calor.

A través de la calibración esta diferencia de temperatura se transforma en flujo diferencial de calor, dQ/dt .

En el método denominado DSC por compensación de potencia, se usan dos calefactores individuales para controlar las velocidades individuales de calentamiento. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tienen lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento proporciona la

energía de compensación para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Se mide directamente dQ/dt .

En la figura 3.2 se ve el esquema del horno de un aparato DSC. El sistema de control está formado por dos bucles tal como se muestra en la figura 3.3:

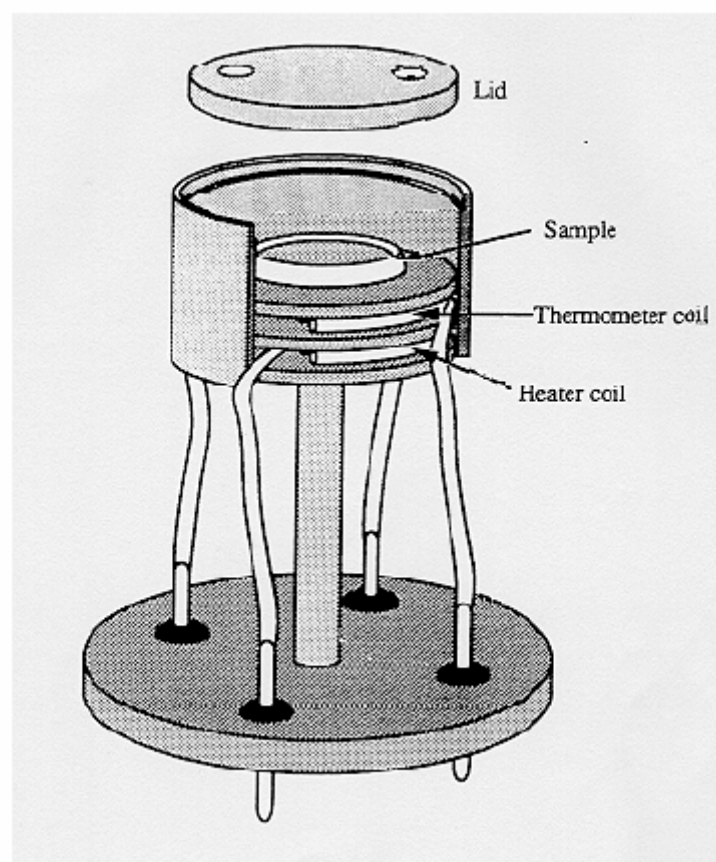


Figura 3.2. Esquema del horno de un aparato de DSC.

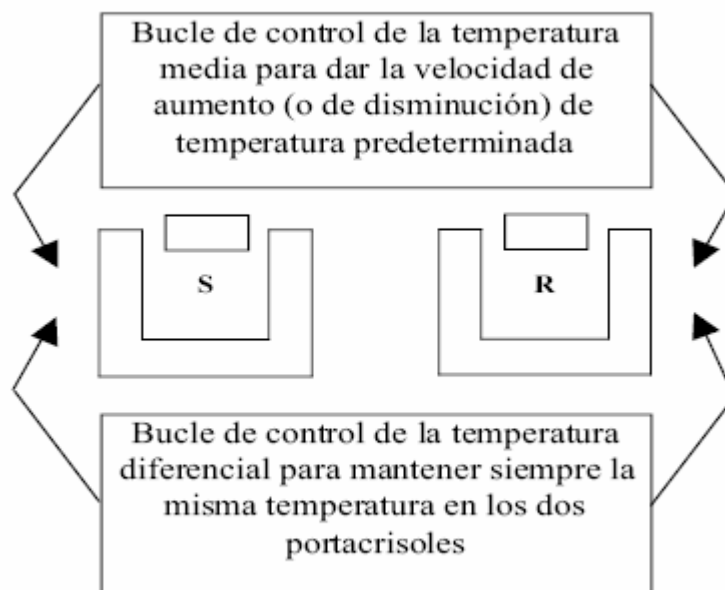


Figura 3.3. Representación de los bucles de control del sistema DSC.

La diferencia de potencia suministrada entre la muestra y la referencia, dQ/dt , es proporcional al cambio de entalpía por unidad de tiempo en el proceso, dH/dt . Ésta puede ser positiva si el proceso es endotérmico o negativa si el proceso es exotérmico. Esta señal se registra, juntamente con la temperatura media del sistema.

Si se representa este flujo de calor dQ/dt respecto a la temperatura media, T , el área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Para obtener una buena exactitud en las medidas calorimétricas hay que tener en cuenta una serie de precauciones:

- Correcta calibración del aparato en cuanto a entalpía y a temperatura utilizando un material de alta pureza y propiedades conocidas.
- Cantidad adecuada de muestra, entre 5 y 10 mg.
- Correcto encapsulado de la muestra, utilizando cápsulas de aluminio, material que no presenta modificaciones en las medidas de flujo de calor y temperatura en nuestro rango de trabajo.

- Velocidad de calentamiento y enfriamiento bajos, entre 2,5 y 80 K / min en las experiencias no isotermas.

3.1.1.1 Interpretación de las curvas.

A continuación se presenta la terminología adoptada por ICTA III (3rd International Conference of Thermal Analysis) en la interpretación de las curvas de DSC.

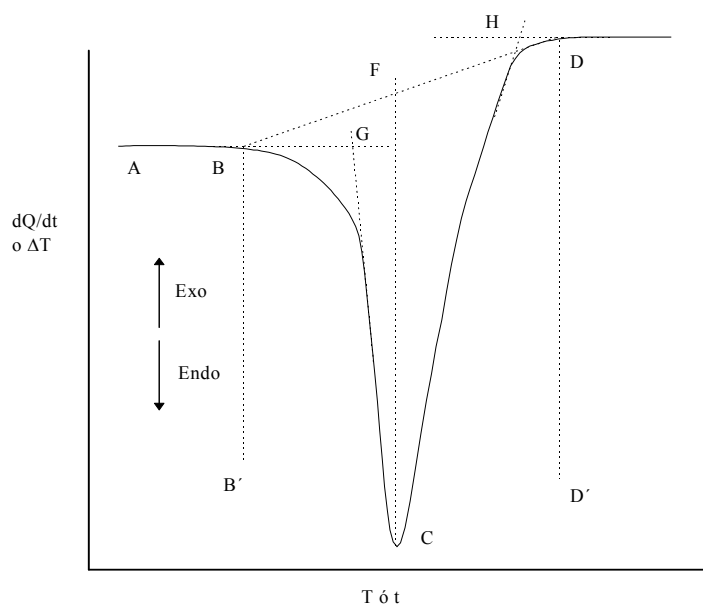


Figura 3.4. Interpretación de una curva según las normas del ICTA III

Línea base: Corresponde a las partes de la curva en que dQ/dt es aproximadamente cero (puntos A-B).

Pico: Parte de la curva que, después de desplazarse de la línea base, vuelve a ella (B-C-D). El pico es endotérmico (exotérmico) cuando el flujo de energía que recibe la

muestra disminuye (aumenta) respecto al de la referencia, entonces dQ/dt es negativo (positivo).

Anchura de pico: Es el intervalo de temperaturas o tiempos entre los puntos en los que la curva no coincide con la línea base (B'-D').

Altura de pico: Es la distancia, perpendicular al eje de temperatura o tiempo, entre la interpolación de la línea base y el vértice del pico (F-C).

Área de pico: Es el área cerrada entre el pico y la interpolación de la línea base (B-C-D-B). El área es directamente proporcional a la entalpía de reacción.

Temperatura de inicio de la transformación: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente dibujada desde el punto que tiene más pendiente en el inicio del pico y la interpolación de la línea base (punto G). En el caso de un desplazamiento de la línea base debido a un cambio del calor específico, se sigue el mismo criterio.

Temperatura final de transformación: Es la temperatura correspondiente al punto de intersección entre la tangente dibujada desde el punto que tiene más pendiente al final del pico y la interpolación de la línea base (punto H).

3.1.1.2 Procesos observables en los PEG.

Un ejemplo de las curvas que obtendremos al estudiar el PEG mediante el DSC es la siguiente,

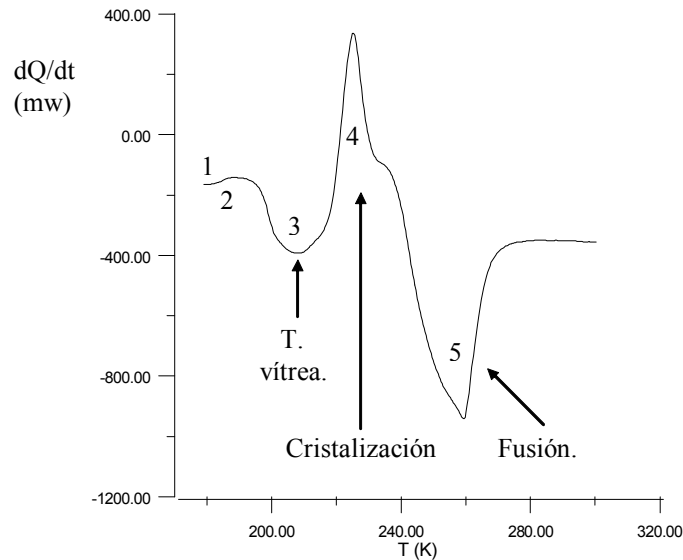


Figura 3.5. Curva en DSC.

donde se observan algunos de los diferentes cambios energéticos que pueden tener lugar en la muestra.

Si el proceso fuese isotermo lo que quedaría registrado sería la variación de temperaturas muestra-referencia, respecto al tiempo.

- 1. Deflexión inicial: Proporcional a la capacidad calorífica de la muestra.
- 2. Transitorio: Una desviación transitoria se observa siempre que el DSC cambia de una condición de estado estacionario a otra. La desviación vuelve a la línea de base cuando se ha establecido el nuevo estado constante.
- 3. Transición vítrea: Los sólidos vítreos no exhiben el mismo punto de fusión en forma de pico característico de los sólidos cristalinos. La transición de sólido desordenado a líquido ocurre gradualmente sobre un intervalo de temperaturas. Este proceso recibe el nombre de transición vítrea, y es esencialmente una transición de segundo orden.

- 4. Cristalización: Es una transición de primer orden que aparece como un pico exotérmico relativamente agudo en el DSC.

- 5. Fusión: La fusión de un sólido cristalino es una transición de primer orden endotérmica que aparece, por tanto, como un pico endotérmico en la exploración mediante DSC.

Si la muestra no sufre ningún cambio energético, la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es nula y lo que se registra es una línea paralela al eje de abscisas; ésta es la llamada línea base y es lo que se observa a la izquierda en la Figura 3.5. Al inicio del registro siempre sucede una pequeña desviación de esta línea debido a la homogeneización de temperaturas entre la muestra y la referencia y el retraso térmico que se desarrolla entre ellas, debido principalmente al calor específico de la muestra.

Si la muestra presenta un cambio físico o químico, éste queda reflejado con una modificación de la forma de la línea base, que puede ser en forma de pico o un desplazamiento de su posición respecto a la línea original. Como ejemplos se tiene en la Figura 3.5 una primera señal debida a la transición vítrea, que se manifiesta por una variación del calor específico de la muestra (un desplazamiento de la línea base); a continuación se obtiene la cristalización (pico exotérmico) seguida de la fusión (pico endotérmico).

En el caso de obtener un pico, se trata de una transformación con una variación de la entalpía de la muestra, lo que provoca que dQ/dt de la muestra no sea igual al de la referencia; si la transformación es endotérmica, se tiene que aportar un flujo de energía suplementaria a la muestra problema para que su temperatura sea, en todo momento, igual a la de la referencia, entonces dQ/dt es negativo. Si la transformación es exotérmica, dQ/dt será positivo.

Para sintetizar, cuando la línea base experimenta un desplazamiento, éste se debe a una variación del calor específico de la muestra problema. Si el calor específico aumenta se tiene que incrementar el flujo de energía y, por tanto dQ/dt pasa de ser nulo a ser

negativo a partir de la temperatura en que hay el cambio del calor específico y viceversa.

3.1.1.3 Instrumentación del DSC.

Existen dos tipos de calorímetros diferenciales, de compensación de potencia o de flujo de calor, tal y como hemos expuesto anteriormente en el apartado 3.1.1. El empleado en el presente estudio es de flujo de calor. Nuestras experiencias se han llevado a cabo en un calorímetro conocido comercialmente como DSC30 de la casa Mettler. A continuación podemos ver el equipo utilizado:

Dimensiones 400 x 170 x 550.

Peso 17,5 Kg



Figura 3.6. Fotografía del DSC30 de la casa Mettler.

La composición instrumental del DSC30 es la siguiente:

– **Célula de calorimetría.**

Es la parte principal del calorímetro y se compone de una pieza cilíndrica metálica o cerámica en las paredes de la cual y enrollada de forma helicoidal se encuentra la resistencia que calienta la cámara y los porta muestras. En la parte externa tenemos una gruesa capa de material aislante. En la Figura 3.7 y 3.8 mostramos de forma esquemática esta célula.

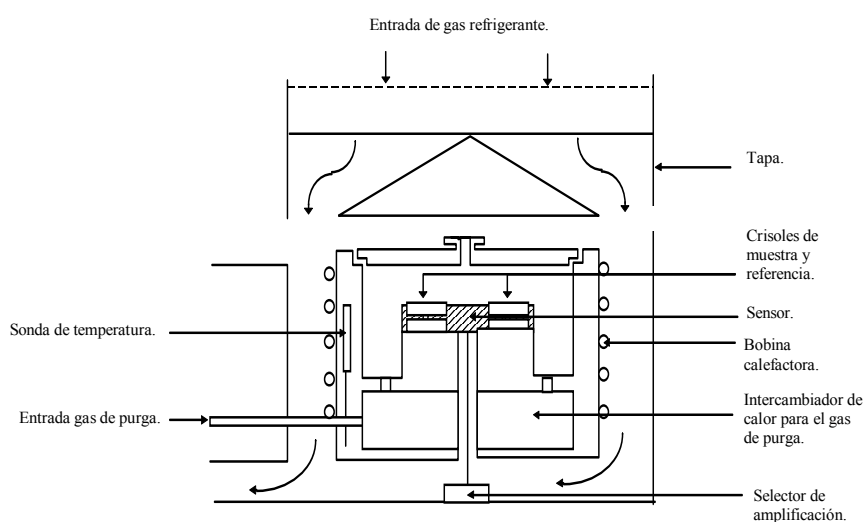


Figura 3.7. Célula calorimétrica.

Cada porta muestras dispone de un elemento calefactor (resistencia de platino) y un sensor de temperaturas independiente (termopar que puede ser de Pt/Pt-Rh al 10%, Ni/Ni-Cr, Au/Ni, etc.). En cada uno de los porta muestras se colocan los crisoles de muestra y referencia respectivamente que suelen ser de aluminio o platino, materiales que no presentan ninguna modificación de entalpía en nuestro rango de trabajo.

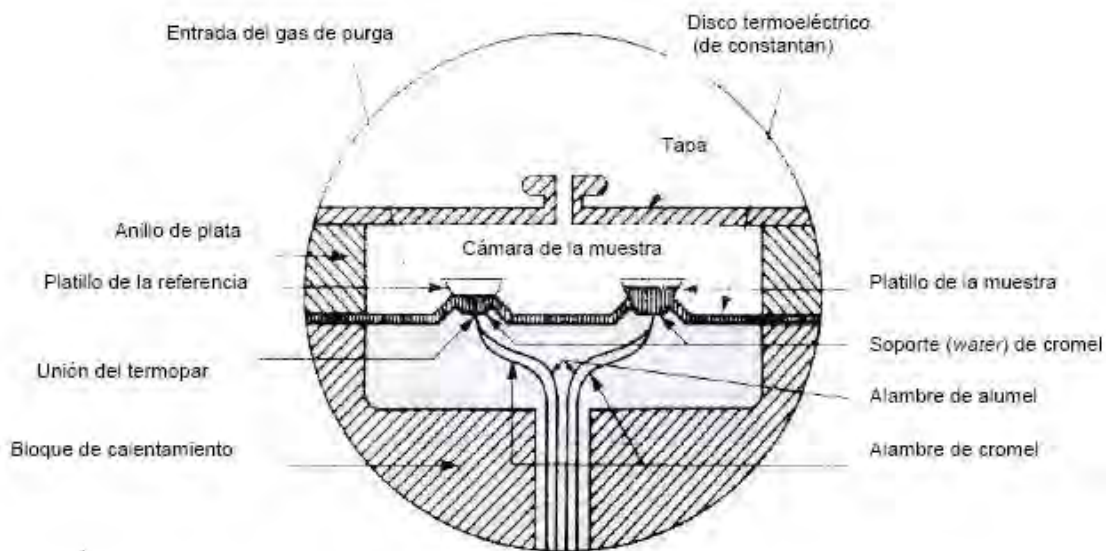


Figura 3.8. Corte transversal de una celda de DSC

Descripción técnica.

Rango de temperaturas: de -170° C a 600° C.

Precisión: $\pm 0.2^{\circ}$ C

Sensores de temperatura Pt - 100

Velocidad de calentamiento: de 0 a 100° C/min.

Velocidad de enfriamiento: incontrolada de 600 a -150° C en 15 min.

controlada 20° C/min hasta 0° C, 10° C/min hasta -150° C

Refrigerante: nitrógeno líquido.

– **Procesador.**

El procesador TA4000 TC11 de Mettler es la unidad central del sistema de configuración del analizador térmico. A través de él podemos introducir los datos necesarios para las diferentes experiencias. Este procesador controla el horno adquiriendo y almacenando los resultados a lo largo de la experiencia. Analiza la curva medida utilizando diferentes métodos de evaluación y calcula los resultados numéricos finales, o bien, transfiere los datos a un ordenador para su posterior evaluación con el programa informático Mettler Graphware TA72.

Descripción técnica.

Intervalo de temperaturas: de -170 hasta 600° C.

Precisión en la visualización de temperaturas: 0.1° C.

Tiempo máximo de cada experiencia: 7 días

Capacidad máxima de almacenamiento de puntos medidos: 6000

Válido para las técnicas de DSC, TMA y TG.

– **Registrador.**

Es el aparato que recibe los datos que suministra el procesador. En nuestro caso se trata de un ordenador personal que después nos permitirá tratar estos datos con los programas desarrollados para este fin.

– **Control de atmósfera y refrigeración.**

El control de la atmósfera dentro de la célula de medida se lleva a cabo mediante un gas inerte, en nuestro caso aire seco con un caudal constante de unos 50 ml/min. Este gas protege la célula de gases corrosivos, evita la congelación del gas refrigerante en ella así como oxidaciones indeseadas en la muestra provocadas por oxígeno, etc.

La refrigeración utilizada es nitrógeno líquido, almacenado en un depósito que se conecta mediante un tubo a la célula calorimétrica. El procesador es el responsable de regular la velocidad de enfriamiento y el caudal de nitrógeno que debe entrar en el calorímetro.

3.1.1.4 Aplicaciones del DSC.

A partir de los termogramas que nos proporciona el DSC, y de los parámetros obtenidos mediante diferentes programas, se puede tener información de:

- Grado de cristalinidad (proporción de moléculas orientadas respecto a las no orientadas). La cantidad de cristales que se forman depende de la naturaleza del material, de su historia térmica, de la presencia de aditivos así como de la estructura esférica de las moléculas. De esta forma podemos conseguir un estudio de la cristalinidad de un material variando estos parámetros.
- Entalpía de transición. Nos da idea de la cantidad de calor que absorbe o desprende una sustancia al pasar de un estado físico a otro diferente.
- Pureza, entendiendo como tal la proporción mayoritaria de una sustancia en un material ante otras sustancias minoritarias consideradas impurezas.
- Temperatura inicial y final de los procesos térmicos, así como las temperaturas de pico.
- Estabilidad ante la oxidación. Podemos conocer a qué temperatura empieza una sustancia a reaccionar con el oxígeno (o con cualquier otro reactivo), o el tiempo que tarda en hacerlo si la experiencia es isotérmica.
- Calor específico a presión constante. Es la cantidad de energía térmica necesaria para elevar la temperatura de una sustancia en un cierto valor respecto a su masa. La podemos encontrar en función de la temperatura a partir de medidas del calor

suministrado cuando variamos la velocidad de calentamiento de manera constante, comparada con un patrón.

A partir de estos parámetros se pueden hacer estudios de las diferentes transiciones (fusión, cristalización, transición vítrea, etc.), construir el diagrama de fases para una sustancia o mezcla de sustancias, o hacer el estudio cinético de procesos químicos o físicos como veremos en capítulos posteriores.

Capítulo 4

Desarrollo teórico de la cinética de la reacción de cristalización

Una manera cómoda y fiable de estudiar la evolución de la cristalización de un material a partir de la fase líquida o desde el estado sólido amorfo es mediante los diagramas transformación - tiempo - temperatura (T-T-T), o transformación - velocidad de la experiencia - temperatura (T-CR-T para enfriamientos y T-HR-T para calentamientos). Estos diagramas nos permitirán conocer esa evolución en función del tiempo a una temperatura dada, o bien en función de la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Para la obtención de las curvas hay que conocer la evolución de α (fracción cristalizada) en función del tiempo, temperatura y/o velocidad de la experiencia. Esta función se puede obtener a partir de dos métodos distintos, el utilizado por Uhlmann, denominado teoría clásica, y el método basado en la ecuación cinética fundamental que a su vez está dividida en dos partes según se suponga el mecanismo de cristalización conocido o no.

El método de Uhlmann no lo utilizaremos en este trabajo pero hemos querido hacer una breve descripción de este para poder ver los principios en que se basa la teoría clásica.

4.1 - Uhlmann.

La teoría de Uhlmann (Uhlmann , 1969, 1972) se basa en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev (Avrami, 1939, 1940, 1941), (Erofe'ev, 1946), (Johnson and Mehl, 1939) que relaciona la fracción cristalizada de un material en función del tiempo a una temperatura determinada (Clavaguera-Mora, 1991):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4 \left(\frac{\pi I G^3}{3} \right)^{\frac{1}{4}} (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{3}{4}} \quad (\text{ec.4.1})$$

La integración de esta ecuación en condiciones de régimen isotérmico nos llevaría a:

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{\pi I G^3 t^4}{3}} \quad (\text{ec.4.2})$$

donde I es la velocidad (o probabilidad) de nucleación por unidad de tiempo y G es la velocidad de crecimiento, funciones que tienen la forma

$$I = \frac{N_v^0 K_B T}{3\pi a_0^3 \eta} e^{-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 T_m^4}{(\Delta H_m)^2 (\Delta T)^2 R T^3}} \quad (\text{ec.4.3})$$

$$G = \frac{f K_B T}{3\pi a_0^2 \eta} \left(1 - e^{-\frac{\Delta H_m \Delta T}{R T T_m}} \right) \quad (\text{ec.4.4})$$

donde N_v^0 es el número de átomos por unidad de volumen

a_0 la distancia interatómica

σ la entalpía libre molar interfacial

η la viscosidad

K_B la constante de Boltzmann

R la constante universal de los gases

ΔH_m la entalpía molar de fusión

T_m la temperatura de fusión

f la fracción de huecos en la interfase líquido-cristal donde los átomos pueden entrar y salir preferentemente y

$\Delta T = T_m - T$ es el subenfriamiento.

La ecuación 4.2 responde a la forma $\alpha = \alpha(t, T)$ de manera que, para cada fracción de muestra cristalizada determinada se obtiene una relación temperatura-tiempo que proporcionará curvas T-T-T. A partir de estas curvas se puede conocer qué tiempo debe transcurrir para obtener una fracción determinada a una temperatura dada.

Si la ecuación 4.1 se integra en condiciones de velocidad de calentamiento o enfriamiento constante se obtendría la expresión que relaciona la fracción cristalizada con la temperatura y la velocidad de calentamiento o enfriamiento β :

$$\frac{-\ln(1-\alpha)}{4} = \frac{1}{\beta} \int \left(\frac{\pi I u^3}{3} \right)^{\frac{1}{4}} dT \quad (\text{ec.4.5})$$

La curva transformación-velocidad de la experiencia-temperatura (T-CR/HR-T) permitirá conocer hasta qué temperatura se tiene que calentar una muestra a una velocidad concreta para obtener una fracción cristalizada determinada.

4.2 – Método basado en la ecuación cinética fundamental.

Este método es en el que nos basaremos en el presente trabajo para obtener los resultados de modo que lo explicaremos detalladamente.

4.2.1 Expresión de Avrami.

El estudio de la cristalización a partir de un punto de vista global o macroscópico está basado en la evolución de la fracción de material cristalizado, α , respecto al tiempo bajo condiciones isotérmicas o la fracción cristalizada respecto a la temperatura bajo regímenes de velocidad constante.

Para comenzar, el estudio del proceso de cristalización bajo condiciones isotérmicas, es decir a una misma temperatura durante todo el proceso, puede describirse a través de la expresión de Avrami (Avrami, 1939):

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left\{- (k \cdot t)^n\right\} \quad (\text{ec.4.6})$$

donde n es conocido como el exponente de Avrami que puede tomar un valor entero o semientero. Escribiendo la ecuación 4.6 en forma diferencial, para un proceso activado térmicamente, se obtiene la ecuación cinética fundamental:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad (\text{ec.4.7})$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de transformación o de cristalización.

$f(\alpha)$ es una función matemática que describe el mecanismo de cristalización y depende del modelo cinético.

K es la constante de velocidad que depende de la frecuencia de nucleación y del crecimiento del cristal.

4.2.1.1. La velocidad de cristalización.

En una experiencia isotérmica se obtienen datos del calor absorbido o cedido por unidad de tiempo de la reacción de manera que el área bajo el pico de cristalización, S, es proporcional al incremento de entalpía ΔH .

$$S = \int_0^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt = \Delta H \quad (\text{ec.4.8})$$

La fracción cristalizada se puede evaluar a partir del cociente entre un ΔH_p parcial y el ΔH total:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H} = \frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\int_0^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt} = \frac{S_p}{S} \quad (\text{ec.4.9})$$

de donde podemos obtener,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d \left(\frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{S} \right)}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad (\text{ec.4.10})$$

Si la experiencia no es isotérmica, el calor absorbido o cedido está en función de la temperatura; suponiendo una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante (β) se obtiene que el área total del pico de cristalización en función de la temperatura, S, puede expresarse como:

$$S = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dT = \int_{t_0}^{t_f} \frac{dQ}{dt} \frac{dT}{dt} dt = \int_{t_0}^{t_f} \beta \cdot \frac{dQ}{dt} dt = \beta \cdot \Delta H$$

$$S = \Delta H \cdot \beta$$

(ec.4.11)

con ΔH la entalpía total de la reacción correspondiente al pico.

Se puede evaluar α de la misma manera que antes y obtener:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H} = \frac{1/\beta \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{1/\beta \int_0^{t_f} \frac{dQ}{dt} dt} = \frac{S_p}{\beta} \cdot \frac{\beta}{S} = \frac{S_p}{S}$$

(ec.4.12)

De donde tendremos la variación de α respecto al tiempo,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d \left(\frac{\int_0^t \frac{dQ}{dt} dt}{\frac{S}{\beta}} \right)}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \frac{dQ}{dt}$$

(ec.4.13)

Entonces, como dQ/dt es la señal suministrada por el calorímetro y es proporcional a la altura del pico, h , se obtiene que

$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{h}{S}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{h}{\Delta H}$
isotérmico	no isotérmico

(ec.4.14)

Cabe añadir que la velocidad de transformación se puede expresar de una manera global y general válida para todos los casos como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\phi}{\Delta H}$$

(ec.4.15)

donde \dot{Q} es el símbolo que utilizaremos para referirnos al flujo de calor de la muestra, dQ / dt .

4.2.1.2. La constante de velocidad.

4.2.1.2.1 Arrhenius

Es frecuente en la literatura suponer que la constante de velocidad sigue un comportamiento tipo Arrhenius, donde esta constante se relaciona con la temperatura de la siguiente manera:

$$K_A(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{ec.4.16})$$

en la que

K_0 es un factor pre-exponencial relacionado con la frecuencia de Debye,

E es la energía de activación necesaria para el inicio del proceso,

R la constante de los gases

y T la temperatura

La ecuación de Arrhenius es válida siempre que se produzca una cristalización gobernada por el crecimiento de unos núcleos pre-existentes en el material, por ejemplo en una cristalización en que se parte de un material sólido, como sería el caso de una cristalización por calentamiento.

4.2.1.2.2. Aproximación de Mora

Hay casos en que se parte de un material fundido donde los núcleos están destruidos y posteriormente se enfría este material para que cristalice, es decir, se lleva a cabo una cristalización por enfriamiento, de manera que la cristalización se espera que esté gobernada por nucleación y una vez formados los núcleos se espera que se produzca el crecimiento cristalino del material. Este comportamiento del proceso de cristalización

no queda descrito por Arrhenius, ya que este solo refleja la fase de crecimiento del material pero no la nucleación. Por esto es necesario modificar la constante de Arrhenius para los procesos de cristalización por enfriamiento.

Para que este tipo de procesos se lleve a cabo es necesario un cierto sobreenfriamiento de la muestra, es decir, necesitaremos que la muestra alcance una temperatura inferior a la de fusión o solidificación antes de empiece a cristalizar ya que esta necesitará un tiempo para crear unos núcleos alrededor de los cuales puedan cristalizar las moléculas desordenadas y así empezar la solidificación, este sobreenfriamiento se puede expresar como $\Delta T = T_{f-s} - T$ donde T_{f-s} es la temperatura de solidificación o fusión del material, es decir, la temperatura a la que las dos fases (líquido-sólido) están en equilibrio.

La fuerza dirigente de la nucleación en este caso, corresponde a la variación de la energía libre de Gibbs entre los estados líquido y sólido. Esta energía es proporcional al sobreenfriamiento $\Delta G = 1 / (\Delta S_f \Delta T)$ donde ΔS_f es la entropía asociada a la fusión.

En una nucleación homogénea (en régimen de enfriamiento), la energía de activación del proceso presenta la forma,

$$E = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta G^2} \quad (\text{ec.4.17})$$

donde σ es la energía superficial de interfase líquido-sólido.

Teniendo en cuenta la relación de la energía de Gibbs con la temperatura, la energía de activación queda de la forma:

$$E = \frac{\sigma^3}{\Delta S_f^2 \Delta T^2} \quad (\text{ec.4.18})$$

A partir de aquí, sustituyendo en la ecuación de Arrhenius podemos conseguir una variante de esta que sea válida para cristalizaciones por enfriamiento, es decir conseguimos una constante de Arrhenius modificada para procesos de enfriamiento la

cual llamaremos constante de Mora, la cual describe tanto el proceso de nucleación como el de crecimiento cristalino de material.

$$K_M(T) = Ae^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} \quad (\text{ec.4.19})$$

donde $\Delta T = T_{f-s} - T$

A es una función que presenta una ligera dependencia con la temperatura en el rango $\Delta T \leq 0,2 T_{f-s}$.

B es una constante proporcional a $\sigma^3 / \Delta S_{f-s}^2$.

4.2.1.3. Mecanismo de cristalización $f(\alpha)$.

Este tipo de reacciones se basan en tres etapas y tendrán un mecanismo u otro dependiendo de cual de ellas domine. Las etapas en las que se pueden dividir son las siguientes(Otero, 1991):

- 1.- transporte de las especies reactantes hacia la zona de reacción (etapa difusional).
- 2.- incorporación de la especie reactante a la fase contorno del producto (etapa propagacional).
- 3.- nucleación y crecimiento de gérmenes cristalinos en el seno del reactivo.

Existen diferentes modelos para el dominio de cada una de las etapas entre los que cabe destacar el de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev, abreviado como JMAE, basado en el dominio de la etapa de nucleación y crecimiento (Johnson et al, 1939) en el que:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{ec.4.20})$$

$$g(\alpha) = |-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}} \quad (\text{ec.4.21})$$

donde

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (\text{ec.4.22})$$

Para el modelo de JMAE el valor de n es equivalente al valor del exponente de Avrami que hemos visto en la ecuación 4.6, cuyo significado físico lo hemos descrito en el apartado 4.4.

Todos los modelos se pueden expresar en la forma general propuesta por Sestak and Berggren (Sesták et al, 1971):

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n |-\ln(1-\alpha)|^p \quad (\text{ec.4.23})$$

o partir de su forma simplificada:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (\text{ec.4.24})$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \alpha^{-m} (1-\alpha)^{-n} d\alpha \quad (\text{ec.4.25})$$

donde n , m y p son tres parámetros de los que se necesita conocer solamente uno o dos de ellos para conocer el modelo y dependen del mecanismo de nucleación y crecimiento del material, de forma que según el resultado que obtengamos de estos parámetros nos pueden dar una idea del mecanismo seguido por la muestra para cristalizar.

4.3 Energía aparente de activación.

4.3.1 Calentamientos “E”.

La determinación de la energía aparente de activación se puede conseguir mediante diferentes métodos. Todos ellos sirven para tamaños pequeños de muestras y bajas velocidades de calentamiento ya que así se consigue mantener la temperatura uniforme en toda la muestra para todas las velocidades.

4.3.1.1 Kissinger.

Uno de los métodos más utilizados es el de Kissinger. Este se basa en considerar que, en el máximo del pico, la velocidad de reacción es máxima, y la fracción cristalizada en este punto no varía de manera considerable con la velocidad de calentamiento. Teniendo esto en cuenta, partimos de la expresión de Arrhenius (ec. 4.16) y de la ecuación fundamental de la cinética (ec. 4.7):

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

La variación de la fracción transformada respecto al tiempo se puede expresar de la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

(ec.4.26)

donde β es la velocidad de calentamiento de la muestra y equivale a dT/dt .

Derivando la ecuación cinética fundamental se obtiene:

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{\alpha=\alpha_p} = K(T) \left. \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_p} + \left. \frac{dK(T)}{dT} \right|_{\alpha=\alpha_p} f(\alpha_p) = 0$$

donde α_p es la fracción cristalizada en el punto máximo del pico. Aplicando la regla de la cadena a la variación de $f(\alpha)$ y teniendo en cuenta que $K(T)$ sigue la relación de Arrhenius quedará:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} K(T)f(\alpha) = f'(\alpha)K(T)f(\alpha)$$

$$\frac{dK(T)}{dt} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{(RT)^2} R = \frac{E}{RT^2} K(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E}{RT^2} K(T) \beta$$

$$K(T)f(\alpha) \left[K(T) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} + \beta \frac{E}{RT^2} \right] = 0$$

aplicando estas relaciones se obtiene:

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{\alpha=\alpha_p} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} f'(\alpha_p) + \frac{E}{RT^2} \beta = 0$$

de donde:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln \left(\frac{K_0 R}{E} (-f'(\alpha_p)) \right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_p} + cte$$

(ec.4.27)

Considerando constante $\ln \left(\frac{K_0 R}{E} (-f'(\alpha_p)) \right)$. Una representación gráfica de $\ln(\beta/T_p^2)$

frente a $1/T_p$ daría una recta de pendiente $-E/R$.

4.3.1.2 Ozawa.

Siguiendo el procedimiento descrito para el método de Kissinger podemos obtener para el método de Ozawa una relación directa entre la velocidad de la experiencia y la temperatura de pico:

$$\beta = -\frac{RT_p^2}{E} K_0 e^{-\frac{E}{RT_p}} \frac{df(\alpha)}{dt}$$

$$\ln \beta = \ln \left(-\frac{RT_p^2}{E} K_0 \frac{df(\alpha)}{dt} \right) - \frac{E}{RT_p} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_p} + cte \tag{ec.4.28}$$

en la que se obtendría un valor de $-E/R$ de la recta representada por $\ln \beta$ frente a $1/T_p$.

4.3.1.3 Marseglia.

Y, en la misma línea vendría el método de Marseglia donde la relación es la siguiente:

$$\ln \frac{\beta}{T_p} = -\frac{E}{RT_p} + cte \tag{ec.4.29}$$

en la que $-E/R$ sería la pendiente de la recta entre $\ln (\beta/T_p)$ y $1/T_p$.

Si hacemos las representaciones graficas descritas por los métodos de Kissinger y Ozawa obtendremos resultados como los de la figura siguiente:

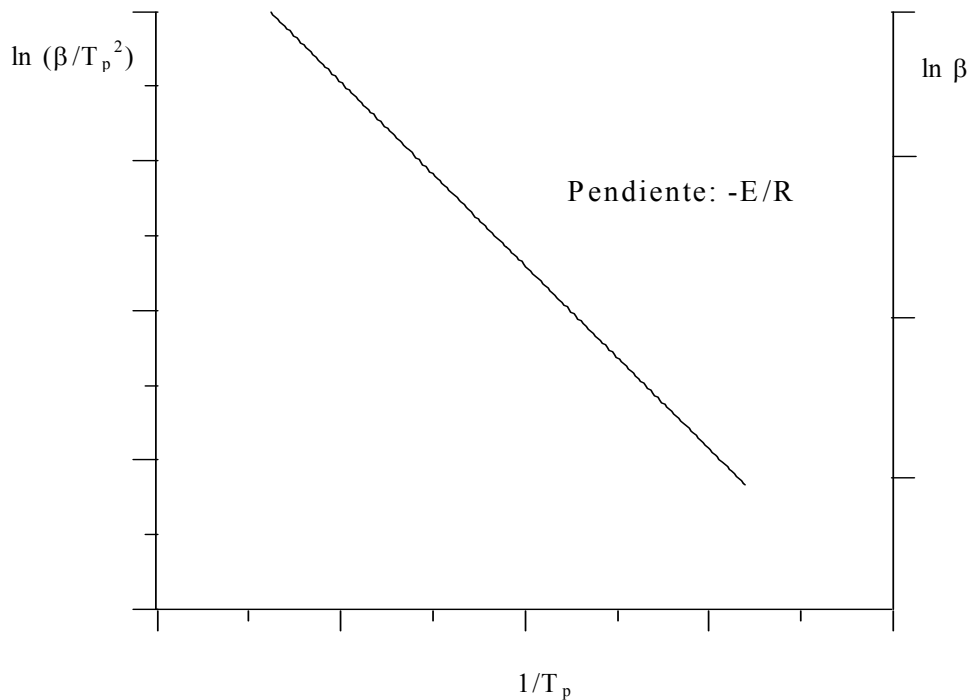


Figura 4.1. Ejemplo del resultado de las representaciones graficas propuestas por Kissinger y Ozawa

4.3.1.4 Cálculo de E_a aplicando el método isoconvensional de Malek para procesos de cristalización por calentamiento sin núcleos pre-existentes.

El método isoconvensional se basa en las mismas premisas que el método conocido como “múltiples barridos” y relaciona el flujo de calor del DSC con la variación de la fracción transformada y la entalpía del proceso. A partir de la ecuación cinética fundamental (ec. 4.7), de la constante de Arrhenius (ec. 4.16) y de la ecuación 4.15 se obtiene:

$$\frac{\phi}{\Delta H} = \frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{\Delta H}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(K_0 f(\alpha))$$

O, en términos generales

$$\ln\left(\frac{\phi}{\Delta H}\right) = -\frac{E_a}{RT} + h(\alpha) \tag{ec.4.30}$$

Así, para cada valor de fracción cristalizada α se puede calcular $\phi(\alpha)$, $\Delta H(\alpha)$, $T(\alpha)$ y $\Delta T(\alpha)$. Con todo ello es calculable $E_a(\alpha)$.

Con la representación de E_a frente a α , podremos visualizar las fluctuaciones que presenta y obtener así un valor de E_a global que será constante para todas las fracciones transformadas.

4.3.2 Enfriamientos (B).

Los métodos de Kissinger, Ozawa o Marseglia no los podemos aplicar para una cristalización en enfriamiento donde no hay núcleos pre-existentes, puesto que para encontrar la energía de activación parten de la ecuación de Arrhenius y anteriormente hemos visto que para una cristalización por enfriamiento esta ecuación no es válida ya

que hay núcleos preexistentes en el material y habría que utilizar la ecuación de Mora en la cual la energía de activación ha sido reemplazada por el parámetro B. Por lo tanto nuestro siguiente paso será intentar encontrar el valor de este parámetro B que desempeña, sin serlo, un papel análogo al de la energía de activación pero válido bajo condiciones de enfriamiento.

Describiremos dos formas básicas de encontrar un valor para el parámetro B:

- Método de Kissinger modificado para enfriamientos.
- Método Isoconvensional de Malek.

4.3.2.1 Método de Kissinger modificado para procesos de cristalización por enfriamiento sin núcleos pre-existentes.

En este caso partimos de la Ecuación cinética fundamental (ec. 4.7), de la constante de Mora (ec. 4.19) y de la ecuación 4.26:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

$$K(T) = Ae^{-\frac{B}{T\Delta T^2}}$$

Es posible evaluar el coeficiente B teniendo en cuenta que, en la temperatura de pico de solidificación la velocidad de transformación es máxima y $\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{T_p} = 0$. De esta manera:

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{T_p} = \frac{dK(T)}{dt} f(\alpha) + \frac{df(\alpha)}{dt} K(T)$$

$$\frac{dK(T)}{dt} = \frac{dK(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = -\beta \left(A e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} \frac{B}{T^2 \Delta T^4} (\Delta T^2 - T 2\Delta T) \right) = \beta \frac{K(T)B}{T^2 \Delta T^3} (2T - \Delta T)$$

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} K(T) f(\alpha)$$

A la temperatura de pico,

$$\left. \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right|_{T_p} = K(T) f(\alpha) \left\{ \frac{\beta B}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p) + \frac{df(\alpha)}{d\alpha} K(T) \right\} = 0$$

De donde se obtiene:

$$\frac{\beta B}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p) = -\frac{df(\alpha)}{d\alpha} K(T)$$

$$\ln B + \ln \left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p) \right) = \ln \left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) + \ln K(T)$$

A partir de la expresión de $K_M(T)$ se relaciona

$$\ln K(T) = \ln \left(A e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} \right) = \ln A - \frac{B}{T_p \Delta T_p^2}$$

Que, sustituyendo y reordenando obtenemos,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p) \right) = \ln \left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) - \ln B + \ln A - \frac{B}{T_p \Delta T_p^2}$$

Una aproximación propuesta por Mora es la de considerar constante, en la temperatura de pico, la relación

$$\ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right) - \ln B + \ln A = cte$$

De esta forma

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p)\right) = -\frac{B}{T_p \Delta T_p^2} + cte \quad (\text{ec.4.31})$$

La representación del $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p)\right)$ frente a $\frac{1}{T_p \Delta T_p^2}$ ofrece como pendiente de la recta $-B$.

4.3.2.2 Cálculo de B aplicando el método isoconversional de Málek para procesos de cristalización por enfriamiento sin núcleos pre-existentes.

El método isoconversional relaciona el flujo de calor del DSC con la variación de la fracción transformada y la entalpía del proceso. A partir de la ecuación cinética fundamental (ec. 4.7), de la constante de Mora (ec. 4.19) y de la ecuación 4.15:

$$\frac{\phi}{\Delta H} = \frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = Ae^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} f(\alpha)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{\Delta H}\right) = -\frac{B}{T\Delta T^2} + \ln(Af(\alpha))$$

O, en términos generales

$$\ln\left(\frac{\phi}{\Delta H}\right) = -\frac{B}{T\Delta T^2} + h(\alpha) \quad (\text{ec.4.32})$$

Así, para cada valor de fracción cristalizada α se puede calcular $\phi(\alpha)$, $\Delta H(\alpha)$, $T(\alpha)$ y $\Delta T(\alpha)$. Con todo ello es calculable $B(\alpha)$.

Con la representación de B frente a α , podremos visualizar las fluctuaciones que presenta y obtener así un valor de B global que será constante para todas las fracciones transformadas.

4.4. Descripción breve de la teoría de Ozawa.

En principio la teoría de Avrami se confeccionó para proceso isotérmicos. Ozawa extendió la teoría de Avrami para cristalizaciones isotérmicas hasta la situación de las cristalizaciones no isotérmicas, asumiendo que la muestra se calienta o se enfría a una velocidad constante con lo cual la derivación matemática propuesta por Evans sería válida. Por consiguiente, el grado de fracción transformada $\alpha(T)$ a una temperatura T y una velocidad de enfriamiento constante β se da por:

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{k^n(T)}{|\beta|^n}\right)$$

(ec.4.33)

donde $k^n(T)$ es la constante de velocidad de cristalización y n es el índice de Ozawa (también conocido como exponente de Avrami) el cual depende del tipo de nucleación y de crecimiento cristalino. Los valores teóricos de n para varios mecanismos de cristalización están expuestos en la tabla siguiente:

Crecimiento del cristal	Modo de nucleación	Exponente de Avrami n
Crecimiento en una dimensión.	Heterogéneo	1
	Homogéneo	2
Crecimiento en dos dimensiones.	Heterogéneo	2
	Homogéneo	3
Crecimiento en tres dimensiones.	Heterogéneo	3
	Homogéneo	4

Tabla 4.1. Relación del índice de Ozawa “n” con el tipo de cristalización.

Hay que comentar respecto a la tabla 4.1 que cuando se produce un crecimiento unidimensional la muestra cristaliza en forma de vara o fibras, en un crecimiento bidimensional se obtienen discos y en uno tridimensional esferas.

Respecto al modo de nucleación recordamos que cuando nos referimos a que es homogéneo queremos decir que no hay núcleos sólidos con la cual cosa existe la misma probabilidad de que haya nucleación en cualquier punto de la muestra, mientras que cuando nos referimos a una nucleación heterogénea es que hay zonas en las que es más probable que se de una nucleación debido a la presencia de por ejemplo núcleos potenciales pre-existentes (impurezas, material sólido,...).

Por último decir que la frecuencia con la que se produce una nucleación altera el valor del exponente de Avrami de manera que para un modo de nucleación heterogéneo los resultados de n no variarán casi nada de los expuestos en la tabla ya que la frecuencia de nucleación en este caso será casi nula ya que habrá núcleos preexistentes con la cual cosa la muestra crecerá a partir de estos núcleos y por lo tanto casi no nucleará. Mientras que cuando el modo de nucleación es homogéneo en la tabla se han expuesto los valores de n teniendo en cuenta que la frecuencia de nucleación es constante, si se diese el caso de que hubiese una frecuencia de nucleación creciente los valores de n podrán ser superiores a los expuestos en la tabla, $n > 2$ - $n > 3$ - $n > 4$ según si el crecimiento es en una dos o tres dimensiones respectivamente mientras que con una frecuencia de nucleación decreciente los valores de n podrán estar comprendidos entre el valor de n con una nucleación nula y una constante, es decir que para un crecimiento

unidimensional tendremos $1 < n < 2$, para uno bidimensional $2 < n < 3$ y para uno tridimensional $3 < n < 4$.

Volviendo a la ecuación 4.33, sacando logaritmos dos veces en ambos lados, a temperatura constante, obtenemos:

$$\ln[-\ln(1-\alpha(T))] = \ln(k''(T)) + n \ln|\beta|^{-1} \quad (\text{ec.4.34})$$

Esta ecuación permite la determinación del índice de Ozawa en términos de velocidad de enfriamiento y de fracción cristalizada de material. Teóricamente, una representación grafica del $\ln[-\ln(1-\alpha(T))]$ en función del $\ln|\beta|^{-1}$ será lineal, siendo n el pendiente y $\ln(k''(T))$ la ordenada al origen.

De la ecuación 4.33 podemos definir φ como,

$$\varphi = \frac{k''(T)}{|\beta|^n} \quad (\text{ec.4.35})$$

Si expresamos la velocidad de enfriamiento o calentamiento como:

$$|\beta| = \left| \frac{dT}{dt} \right| = \left| \frac{\Delta T}{\Delta t} \right| \quad (\text{ec.4.36})$$

donde Δt es el tiempo necesario para pasar de una temperatura T' (según si estamos enfriando o calentando) a una T con la cual $\Delta t = t - 0 = t$.

Podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\varphi = \left[\frac{k''(T)}{(\Delta T)^n} \right] t^n = k^*(T) \cdot t^n \quad (\text{ec.4.37})$$

donde $k^*(T)$ será el ratio de $k''(T)$ entre ΔT^n . Sustituyendo en la ecuación 4.33 obtenemos:

$$\alpha(T) = 1 - \exp(-k^*(T) \cdot t^n) \quad (\text{ec.4.38})$$

Podemos decir que esta ecuación es de la misma forma que la obtenida por Avrami para cristalizaciones isotérmicas (ec. 4.6) que recordamos,

$$\alpha = 1 - \exp(-(k \cdot t)^n) \quad \rightarrow \quad \alpha = 1 - \exp(-ct \cdot t^n)$$

(ec.4.6) (ec.4.39)

y en su forma derivada se presenta como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad \rightarrow \quad \frac{d\alpha}{dT} = \frac{K(T) \cdot f(\alpha)}{\beta}$$

isotérmico no isotérmico

(ec.4.7) (ec.4.40)

por lo tanto estamos demostrando que la ecuación cinética fundamental es válida para todos los casos tanto para cristalizaciones isotérmicas como para cristalizaciones no isotérmicas simplemente introduciendo alguna modificación, de modo que hemos extendido la teoría de Avrami para las cristalizaciones no isotérmicas.

Para una cristalización por calentamiento constante la $K(T)$ en muchos casos se puede describir mediante Arrhenius (ec. 4.16), de modo que:

$$K(T) \equiv k^*(T) = K_A(T) = K_0 e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

Sacando logaritmos en ambos lados podemos obtener la ecuación de una recta:

$$\ln[K_A(T)] = \ln K_0 - \frac{E}{R \cdot T} \quad (\text{ec.4.41})$$

donde haciendo una representación gráfica del $\ln[K_A(T)]$ en función de $\frac{1}{R \cdot T}$ obtenemos como pendiente de la recta el valor de E y como ordenada al origen el valor de $\ln K_0$.

Para procesos de cristalización por enfriamiento a partir de una serie de ecuaciones matemáticas expuestas por (A. Hammami et al, 1992) podemos llegar a obtener que:

$$K(T) \equiv k^*(T) = c_1 \Delta T \exp\left(\frac{-c_2}{T(\Delta T)^2}\right) \quad (\text{ec.4.42})$$

de este modo podemos llegar a la expresión propuesta por Mora en la ecuación 4.19:

$$K_M(T) = \frac{k^*(T)}{\Delta T} = A \exp\left(\frac{-B}{T(\Delta T)^2}\right)$$

y sacando logaritmos obtenemos la ecuación de una recta:

$$\ln[K_M(T)] = \ln A - \frac{B}{T(\Delta T)^2} \quad (\text{ec.4.43})$$

donde $K_M(T)$ es igual a $k^*(T)/\Delta T$ o lo que sería equivalente $\frac{k''(T)}{(\Delta T)^{n+1}}$. Haciendo una representación gráfica del $\ln[K_M(T)]$ en función de $\frac{1}{T(\Delta T)^2}$ obtenemos como pendiente de la recta el valor de B y como ordenada al origen el valor de $\ln A$.

4.5 Modelización de la reacción de cristalización

Para realizar la modelización primeramente debemos desarrollar la función $f(\alpha)$ hasta la obtención de la función $g(\alpha)$ a partir de la cual se realizan los diagramas de transformación. Es importante que el modelo se ajuste perfectamente a lo que sucede realmente con lo que veremos varios métodos para ver si esto ocurre y en que medida. Finalmente veremos como se realiza la construcción de los diagramas de transformación.

4.5.1 Desarrollo de $f(\alpha)$.

4.5.1.1 Análisis de la función $f(\alpha)$ para calentamientos

A partir de la ecuación fundamental y la expresión de Arrhenius para la constante cinética (considerando calentamiento),

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha)$$

(ec.4.44)

por integración, es posible estudiar la forma de la función $f(\alpha)$.

- Integración de la ecuación cinética fundamental en régimen de velocidad constante.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K_0 \int_{t_0}^t e^{-\frac{E}{RT}} dt$$

(ec.4.45)

Si se considera que la velocidad de la experiencia es constante (ec 4.26) se puede sustituir en la ecuación fundamental obteniendo la relación:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

(ec.4.46)

Para resolver la ecuación se pueden utilizar programas de cálculo integral o métodos de aproximación como el que veremos a continuación y a partir de los cuales se basan los programas descritos en el capítulo 6.

Resolviendo la integral por partes y haciendo un cambio de variable quedará:

$$x = \frac{E}{RT} \quad T = \frac{E}{Rx} \quad dT = -\frac{E}{Rx^2} dx$$

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left[\frac{e^{-x}}{x} + \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x} dx \right] = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - E_1(x) \right] \tag{ec.4.47}$$

donde se puede considerar la expresión de Abramowitz, en la que $E_1(x)$ es una función tabulada y $x=E/(RT)$,

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = e^{-x} \sum_{k=1}^m (-1)^{k-1} \frac{(k-1)!}{x^k} = E_1(x) \tag{ec.4.48}$$

para resolver la integral que queda dentro del paréntesis, también se podría decir que:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left\{ \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{\frac{E}{RT}} - \int_{\frac{E}{RT}}^{\infty} \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{\frac{E}{RT}} d\left(\frac{E}{RT}\right) \right\}$$

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} p(x) \tag{ec.4.49}$$

donde $p(x) = \left(\frac{1}{x}\right)e^{-x} - E_1(x)$.

Esta función $p(x)$ se puede aproximar de dos formas diferentes:

- Método de Chen,

$$p(x) \cong e^{-\frac{x}{x^2}} = e^{-\frac{1}{x}} \tag{ec.4.50}$$

- Ozawa,

$$\ln p(x) \cong -5.3305 - 1.0516x \tag{ec.4.51}$$

La aproximación de Chen presenta una dispersión menor al método de Ozawa. De esta forma se obtiene la expresión:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} e^{-\frac{RT}{E}} \quad (\text{ec.4.52})$$

que relaciona, conociendo el modelo cinético, la fracción cristalizada con la temperatura y la velocidad de la experiencia.

4.5.1.2 Análisis de la función $f(\alpha)$ para enfriamientos

A partir de la ecuación fundamental y la expresión de Mora para la constante cinética (considerando enfriamiento):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} f(\alpha)$$

(ec.4.53)

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dt$$

(ec.4.54)

Se considera que la velocidad de enfriamiento de la experiencia es constante (ec. 4.26) sustituyendo en la ecuación cinética fundamental llegamos a la expresión siguiente:

$$g(\alpha) = -\frac{A}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

(ec.4.55)

Para realizar la integración de esta expresión definimos $x = \frac{B}{T\Delta T^2}$ y se obtiene:

$$g(\alpha) = -\frac{A}{\beta} B \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{\frac{B}{e^{-x}} \int_{T_f}^T e^{-x} dT}{x} \right) = -\frac{A}{\beta} B \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{\int_{T_f}^T B e^{-x} dT}{\frac{e^{-x}}{x}} \right) \tag{ec.4.56}$$

definiendo,

$$\tau(x) = \frac{\int_{T_f}^T B e^{-x} dT}{\frac{e^{-x}}{x}} \tag{ec.4.57}$$

$$g(\alpha) = -\frac{A}{\beta} B \frac{e^{-x}}{x} \tau(x) = \frac{A e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} T\Delta T^2}{\beta} \tau(x) = -\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x) K(T) \tag{ec.4.58}$$

4.5.2 Estudio del grado de ajuste del modelo teórico con los datos experimentales.

Una vez desarrollada la función $f(\alpha)$ para calentamientos o enfriamientos hasta este punto podemos estudiar su forma a partir de los datos experimentales. Además, también podemos reproducir la $f(\alpha)$ a partir de los modelos teóricos y comparar ambos resultados con la finalidad de poder observar que modelo cinético teórico se ajusta mejor a los datos experimentales.

Existen dos formas de poder ver que modelo se ajusta mejor a los datos experimentales:

- A partir de la representación gráfica del $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ conocido como “curvas L-L”.
- A partir de las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$.

4.5.2.1 Ajuste del modelo teórico a los datos experimentales a partir de la representación gráfica de $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$.

Una manera de poder encontrar un modelo cinético a partir de datos experimentales consiste en representar gráficamente el $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ y comparar el resultado con los diferentes modelos teóricos existentes. Este ajuste puede verse dificultado en el caso de tener no sólo un proceso de cristalización sino varios procesos solapados.

La velocidad de transformación para calentamientos se puede expresar como la ecuación 4.44,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha)$$

Entonces sacando logaritmos se puede describir:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln |K_0 f(\alpha)| - \frac{E}{RT}$$

de la que se puede despejar

$$\ln |K_0 f(\alpha)| = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{RT}$$

(ec.4.59)

Para el caso de enfriamientos la ecuación cinética fundamental se puede expresar como la ecuación 4.53:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = A e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} f(\alpha)$$

A partir de aquí, al igual que para los calentamientos, sacando logaritmos y despejando podemos obtener:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln |Af(\alpha)| - \frac{B}{T\Delta T^2} \quad \rightarrow \quad \ln |Af(\alpha)| = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{B}{T\Delta T^2}$$

(ec.4.60)

Anteriormente hemos podido comprobar que $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{h}{\Delta H}$ (ec. 4.14), por lo tanto sustituyendo en el caso de calentamientos y enfriamientos obtenemos:

$$\ln|K_0 f(\alpha)| = \ln \frac{h}{\Delta H} + \frac{E}{RT} \quad \ln|Af(\alpha)| = \ln \frac{h}{\Delta H} + \frac{B}{T\Delta T^2}$$

(calentamientos) (enfriamientos)

(ec.4.61)

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos hacer un listado de para cada T^a que fracción cristalizada α se ha obtenido y por lo tanto obtener los diferentes valores de $\ln|K_0 f(\alpha)|$ para cada α y T . Así podemos representar gráficamente a partir de los datos experimentales la forma de $\ln|K_0 f(\alpha)|$ para cada α .

Por otro lado, a partir de los modelos cinéticos teóricos de JMAE o Sestak-Bergren podemos visualizar la forma de $f(\alpha)$ para cada α .

El siguiente paso es sobreponer las representaciones del $\ln|K_0 f(\alpha)|$ frente a $-\ln(1-\alpha)$ para los datos experimentales y para los modelos cinéticos (suponiendo en un principio que para los modelos cinéticos que $K_0 = 1$) en el mismo gráfico. Entonces variando los coeficientes n para el modelo de JMAE y de n, m para el modelo empírico de Sestak-Bergren podremos intentar conseguir que la forma del modelo sea igual a la de los datos experimentales y variando el valor del coeficiente K_0 podremos ajustar el máximo del modelo a la de los datos experimentales de forma que si al final se consigue un buen ajuste podremos decir qué modelo describe mejor el proceso de cristalización, para que valores de n o n y m se consigue este ajuste y sabremos cual es el valor del coeficiente K_0 .

4.5.2.2 Ajuste del modelo teórico a los datos experimentales a partir de las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$.

Hay que decir que los programas descritos en el capítulo 5 se basan en estas funciones para realizar los cálculos.

4.5.2.2.1 Obtención de las funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$

- Para calentamientos

Si recuperamos la ecuación 4.47,

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \left[\frac{e^{-x}}{x} - E_i(x) \right]$$

Esta ecuación la podemos describir de la forma siguiente:

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \frac{E}{R} \frac{e^{-x}}{x} \pi(x) \tag{ec.4.62}$$

donde,

$$\pi(x) = 1 - \frac{E_i(x)}{\left(\frac{e^{-x}}{x} \right)} \tag{ec.4.63}$$

Existen dos aproximaciones para hallar el valor de $\pi(x)$:

- Malek

$$\pi(x) \approx \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \tag{ec.4.64}$$

- Chen

$$\pi(x) \approx \frac{1}{x} \tag{ec.4.65}$$

donde recordamos que $x = \frac{E}{RT}$

Por lo tanto $\pi(x) \approx \frac{RT}{E}$

Utilizando la aproximación de Chen y la constante de Arrhenius para calentamientos obtenemos:

$$g(\alpha) = \frac{T}{\beta} \pi(x) K(T) = \frac{RT^2 K(T)}{\beta E} = \frac{RT^2 K_0 e^{-\frac{E}{RT}}}{\beta E} \quad (\text{ec.4.66})$$

Para conocer el modelo cinético que describe el proceso definimos dos funciones:

$$y(\alpha) = \Delta H K_0 f(\alpha) \quad \text{y} \quad z(\alpha) = g(\alpha) \Delta H f(\alpha) \quad (\text{ec.4.67})$$

Podemos transformar la ecuación cinética fundamental (ec. 4.7) mediante la ecuación 4.15 hasta llegar a la siguiente relación:

$$K(T) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{f(\alpha)} = \frac{\phi}{\Delta H} \frac{1}{f(\alpha)} \quad (\text{ec.4.68})$$

De la que podemos obtener a partir de la ecuación 4.66:

$$g(\alpha) = \frac{T}{\beta} \pi(x) \frac{\phi}{\Delta H} \frac{1}{f(\alpha)} \quad (\text{ec.4.69})$$

Entonces podemos encontrar una función $z(\alpha)$ de la forma,

$$z(\alpha) = \frac{T}{\beta} \pi(x) \phi \quad (\text{ec.4.70})$$

o eliminando el término $\pi(x)$,

$$z(\alpha) = \frac{RT^2\phi}{\beta E} \quad (\text{ec.4.71})$$

Podemos encontrar una función $y(\alpha)$ (ec. 4.67) a partir de la ecuación 4.68, como:

$$\Delta H = \frac{\phi}{K(T)f(\alpha)} = \frac{\phi}{K_0 e^{-x} f(\alpha)}$$

$$y(\alpha) = \Delta H K_0 f(\alpha) = \phi e^x \quad (\text{ec.4.72})$$

- Para enfriamientos

Si recuperamos la ecuación 4.58:

$$g(\alpha) = -\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x) K(T)$$

Podemos escribir la relación siguiente a partir de la ecuación 4.62,

$$K(T) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{f(\alpha)} = \frac{\phi}{\Delta H} \frac{1}{f(\alpha)}$$

y sustituyendo en la ecuación 4.58 obtenemos:

$$g(\alpha) = -\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x) \frac{\phi}{\Delta H} \frac{1}{f(\alpha)} \quad (\text{ec.4.73})$$

A partir de aquí y definiendo las funciones $z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ como en el caso de calentamiento, se obtiene

$$y(\alpha) = \Delta H A f(\alpha) = \phi e^x \quad (\text{ec.4.74})$$

$$z(\alpha) = g(\alpha)\Delta Hf(\alpha) = -\frac{T\Delta T^2}{\beta}\tau(x)\phi \quad (\text{ec.4.75})$$

o eliminando el término $\tau(x)$:

$$z(\alpha) = \frac{y(\alpha)g(\alpha)}{A} = -\frac{\phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}}}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT = -\frac{\phi e^x}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-x} \quad (\text{ec.4.76})$$

Una vez definidas y desarrolladas las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ se trabajo con ellas tanto de forma gráfica como de forma numérica y como nos facilitaran el cálculo de los factores n y m , así como de los factores preexponenciales A o K_0 .

4.5.2.2.2. Como utilizar las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ en modo gráfico:

La función $y(\alpha)$ es proporcional a la función $f(\alpha)$ y, por tanto, depende del modelo cinético. Cada modelo presenta una forma característica en la representación de $f(\alpha)$ respecto a la fracción cristalizada α , debido a ello, es posible conocer el modelo cinético a partir de la representación de valores experimentales de la función $y(\alpha)$ respecto a α por comparación con la forma del gráfico $y(\alpha)$ encontrado a partir de los modelos cinéticos teóricos versus α .

Para encontrar la función $y(\alpha)$ según los datos experimentales podemos utilizar el resultado obtenido en la ecuación 4.72 y 4.74 modificado para cada caso:

$$\begin{array}{ll} y(\alpha) = \phi e^{\frac{E}{RT}} & y(\alpha) = \phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}} \\ (\text{calentamientos}) & (\text{enfriamientos}) \end{array}$$

Para encontrar la función $y(\alpha)$ según los modelos cinéticos utilizamos las ecuaciones 4.72 y 4.74 sin modificar:

$$y(\alpha) = \Delta HK_0 f(\alpha) \quad y(\alpha) = \Delta H A f(\alpha)$$

(calentamientos) (enfriamientos)

donde el valor del $\Delta H = S / \beta$ tal y como hemos comprobado en la ecuación 4.11.

Para conseguir que la forma de la función $y(\alpha)$ obtenida a partir de los modelos se aproxime lo máximo a la $y(\alpha)$ experimental debemos ir variando los valores de n para JMAE y de n , m para Sestak-Bergren.

El valor del factor preexponencial no lo sabemos, por lo tanto al hacer la representación gráfica estamos suponiendo que es 1, de forma que variando este factor variamos el tamaño del gráfico $y(\alpha)$ versus α de los modelos hasta conseguir una buena aproximación. Si hay un buen ajuste podremos decir que los datos experimentales siguen la forma descrita por los modelos, a la vez podremos verificar qué modelo se ajusta mejor a los datos experimentales y cuál es el valor del término preexponencial así como de los factores n , o n , m .

De igual modo un buen ajuste de la representación de $z(\alpha)$ en función de α entre los datos experimentales y el modelo cinético teórico nos confirma que los datos experimentales pueden ser descritos por los modelos.

Para encontrar el valor de $z(\alpha)$ en función de los datos experimentales podemos usar las ecuaciones 4.71 y 4.76:

$$z(\alpha) = \frac{RT^2\phi}{\beta E} \quad z(\alpha) = -\frac{\phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}}}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

(calentamientos) (enfriamientos)

Para encontrar el valor de $z(\alpha)$ en función de los modelos cinéticos utilizamos la ecuación 4.67:

$$z(\alpha) = g(\alpha)\Delta H f(\alpha)$$

4.5.2.2.3 Utilización de manera numérica

- Como utilizar la función $y(\alpha)$ trabajando de forma numérica:

En el caso de modelos como el de JMAE (para $n > 1$) o S-B la representación de $y(\alpha)$ o $f(\alpha)$ vs α presenta un máximo. Este máximo de la función en el caso de JMAE depende del exponente n de la forma siguiente,

$$\frac{n \log(1 - \alpha) - 1 + n}{[-\log(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}}} = 0$$

$$\alpha = 1 - \exp\left\{\frac{1-n}{n}\right\}$$

(ec.4.77)

Entonces la representación de $y(\alpha)$ respecto a α a partir de los datos experimentales ofrece la posibilidad de encontrar el valor del exponente n simplemente observando en que valor de α la función $y(\alpha)$ es máxima. De forma que:

Si	$n=1$	$\alpha=0$
Si	$n=1.5$	$\alpha=0.283469$
Si	$n=2$	$\alpha=0.393469$
Si	$n=2.5$	$\alpha=0.451188$
Si	$n=3$	$\alpha=0.486583$
Si	$n=3.5$	$\alpha=0.510458$

Es decir que si por ejemplo el máximo de la representación a partir de los datos experimentales de $y(\alpha)$ respecto a α se obtiene para un valor de $\alpha = 0,4$ el valor de n para que el máximo de $y(\alpha)$ del modelo de JMAE coincida con el experimental y por lo tanto que se ajusten lo mejor posible debería de ser ligeramente superior a 2.

Para el modelo de SB el máximo de la función depende de los exponentes m y n de la forma siguiente:

$$\alpha = \frac{m}{m+n} \quad (\text{ec.4.78})$$

Entonces para este caso solo podemos ir variando los valores de m y n hasta conseguir que el valor obtenido de α en la ecuación 4.78 coincida con el valor que presenta α para el máximo de $y(\alpha)$ experimental.

○ $z(\alpha)$ de forma numérica

En el caso de la función de $z(\alpha)$, ésta presenta un máximo característico para cada modelo cinético que no depende del valor del exponente en el caso del modelo JMAE aunque sí lo hace en el modelo de SB. Por lo tanto para JMAE:

$$\frac{dz(\alpha)}{d\alpha} = n[1 + \log(1 - \alpha)] = 0$$

$$z(\alpha) = n(\alpha - 1)\ln(1 - \alpha) \quad (\text{ec.4.79})$$

de esta forma α presenta un valor determinado en el máximo de $z(\alpha)$ para JMAE:

$$\alpha = 0.632121$$

Así, es posible evaluar si el modelo de JMAE se ajusta a los puntos experimentales a partir de la observación del máximo en la representación de $z(\alpha)$ respecto a α .

De esta forma es posible conocer el modelo cinético de un proceso de cristalización a partir de la forma del gráfico de la función $y(\alpha)$ y de los máximos que presentan tanto esta función como $z(\alpha)$ respecto a α .

4.5.2.3 Cálculo de n y A sabiendo que el modelo teórico se ajusta al experimental.

En este caso podemos igualar las funciones $g(\alpha)$ experimental y las propuestas por los modelos cinéticos teóricos.

Si recuperamos la ecuación 4.66 para calentamientos:

$$g(\alpha) = \frac{T}{\beta} \pi(x) K(T)$$

En el caso de JMAE (ec 4.21):

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$$

Si las igualamos:

$$\frac{T}{\beta} \pi(x) K(T) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$$

Como estamos en el caso de cristalización por calentamiento sustituimos la $K(T)$ por la expresión de Arrhenius y sacando logaritmos obtenemos:

$$\ln \left\{ \frac{AT}{\beta} \pi(x) e^{\frac{E}{RT}} \right\} = \ln [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \ln \left(\frac{AT}{\beta} \pi(x) \right) + \ln \frac{E}{RT} = \ln [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$$

$$\left\{ \ln \left(\frac{AT}{\beta} \pi(x) \right) + \ln \frac{E}{RT} \right\}^n = \left\{ \ln [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} \right\}^n \Rightarrow \ln \left(\frac{AT}{\beta} \pi(x) \right) + \frac{nE}{RT} = \ln [-\ln(1-\alpha)]$$

Si suponemos que $\ln \left(\frac{AT}{\beta} \pi(x) \right)^n$ es constante podemos obtener una expresión

equivalente a la ecuación de una recta:

$$\ln|-\ln(1-\alpha)| = \frac{nE}{RT} + const. \quad (\text{ec.4.80})$$

Entonces representando el $\ln|-\ln(1-\alpha)|$ en función de por ejemplo $1/T$ obtendremos como pendiente de la recta un valor equivalente a $\frac{nE}{R}$ y sabiendo los valores de E/R podemos obtener el valor de n .

Recuperando la ecuación 4.58 para enfriamientos e igualándola con la $g(\alpha)$ propuesta por JMAE (ec. 4.21):

$$-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)K(T) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$$

Como estamos en el caso de cristalización por enfriamiento sustituimos la $K(T)$ por la expresión de Mora y sacando logaritmos obtenemos:

$$\ln\left\{-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)e^{\frac{B}{T\Delta T^2}}\right\} = \ln|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \ln\left(-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)\right) + \ln\frac{B}{T\Delta T^2} = \ln|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}}$$

$$\left\{\ln\left(-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)\right) + \ln\frac{B}{T\Delta T^2}\right\}^n = \left\{\ln|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}}\right\}^n \Rightarrow \ln\left(-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)\right)^n + \frac{nB}{T\Delta T^2} = \ln|-\ln(1-\alpha)|$$

Si suponemos que el $\ln\left(-\frac{T\Delta T^2}{\beta} \tau(x)\right)^n$ es constante podemos obtener una expresión equivalente a la ecuación de una recta:

$$\ln|-\ln(1-\alpha)| = \frac{nB}{T\Delta T^2} + const. \quad (\text{ec.4.81})$$

Entonces representando el $\ln|-\ln(1-\alpha)|$ en función de por ejemplo $\frac{1}{T\Delta T^2}$ obtendremos como pendiente de la recta un valor equivalente a nB y sabiendo el valor de la constante B se calcula n .

Para calcular el valor del término preexponencial podemos volver a igualar las funciones $g(\alpha)$ o $y(\alpha)$ experimentales con las obtenidas a partir de los modelos.

De forma que para calentamientos obtendríamos:

$$y(\alpha) = \phi e^{\frac{E}{RT}} = \Delta H A f(\alpha)$$

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} e^{-\frac{E}{RT}} = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}}$$

(ec.4.82)

Y para enfriamientos obtendremos:

$$y(\alpha) = \phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}} = \Delta H A f(\alpha)$$

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = -\frac{A}{\beta} B \frac{e^{-x}}{x} \tau(x)$$

(ec.4.83)

Estamos en disposición de poder saber todos los parámetros menos el del término preexponencial, y si lo despejamos obtendremos el valor de este.

4.5.3 Diagramas transformación-velocidad de la experiencia-temperatura.

4.5.3.1 Utilizando los modelo teóricos

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS “T-HR-T” PARA CALENTAMIENTOS

Recuperando la ecuación 4.46 y despejando β ,

$$g(\alpha) = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \Rightarrow \beta = \frac{K_0}{g(\alpha)} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (\text{ec.4.84})$$

que relaciona, conociendo el modelo cinético, la fracción cristalizada con la temperatura y la velocidad de la experiencia. Donde $g(\alpha)$ sería el modelo JMAE o S-B.

Así, si se considera una α determinada se puede tener una relación entre la velocidad y temperatura a partir de la cual se obtiene la curva T-HR-T para calentamientos.

Además a partir de los modelos podemos obtener directamente valores de fracción cristalizada α en función de la temperatura, por ejemplo utilizando JMAE podemos obtener:

$$|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \Rightarrow \alpha = 1 - \exp\left[-\left(K_0 \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT\right)^n\right] \quad (\text{ec.4.85})$$

Observamos como la ecuación obtenida es equivalente a la de Avrami.

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS “T-CR-T” PARA ENFRIAMIENTOS

Partiendo del conocimiento del modelo cinético se obtiene de forma relativamente sencilla la evolución de la fracción transformada respecto a la temperatura expresada en forma gráfica por el diagrama T-CR-T.

Recuperando la ecuación 4.55:

$$g(\alpha) = -\frac{A}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

Conociendo el modelo cinético podemos obtener los valores de $g(\alpha)$ para cada α , entonces los diagramas se podrán obtener fácilmente a partir de:

$$\beta = -\frac{A \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha)}$$

(ec.4.86)

4.5.3.2 Construcción de los diagramas T-CR-T y T-HR-T directamente a partir de los datos experimentales.

Se pueden utilizar varias alternativas para la construcción de los diagramas de transformación a partir de los datos experimentales, aunque la más adecuada es con la ayuda de un punto experimental y por lo tanto es la que se muestra a continuación.

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS “T-HR-T” PARA CALENTAMIENTOS

En el apartado 4.5.1.1 se llegaba a la expresión de la ecuación 4.46 en el caso de tener un régimen a velocidad constante, de la cual podemos obtener la ecuación 4.84:

$$\beta = \frac{K_0}{g(\alpha)} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Para la construcción de los diagramas T-HR-T nos ayudamos con un punto experimental conocido $g(\alpha_1)$ e igualamos:

$$\frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{K_0}{\beta_1} \int_{T_0}^{T_1} e^{-\frac{E}{R \cdot T_1}} dT$$

$$\beta = -\frac{\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{\frac{1}{\beta_1} \int_{T_0}^{T_1} e^{-\frac{E}{R \cdot T_1}} dT}$$

(ec.4.87)

El denominador es invariable de modo que podremos obtener valores de β a partir de la Temperatura de trabajo.

CONSTRUCCIÓN DE LOS DIAGRAMAS “T-CR-T” PARA ENFRIAMIENTOS

Para el caso de enfriamientos se seguirá el mismo procedimiento que el utilizado para el caso de calentamientos. Por lo tanto a partir de la ecuación 4.55 despejando podemos obtener:

$$\beta = - \frac{\int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha)}$$

Con la ayuda de un punto experimental α_1 , igualando, $g(\alpha) = g(\alpha_1)$:

$$\beta = - \frac{\int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha_1)} = - \frac{\int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{\frac{1}{\beta_1} \int_{T_f}^{T_1} e^{-\frac{B}{T_1\Delta T_1^2}} dT}$$

(ec.4.88)

Capítulo 5

Descripción del software utilizado

Mediante la calorimetría diferencial de barrido “DSC” hemos obtenido una serie de resultados térmicos. Estos datos están ordenados siguiendo una estructura en forma de tabla en la cual queda expresado para cada temperatura su flujo de calor asociado y a su vez estas tablas se han obtenido para diferentes velocidades de enfriamiento o calentamiento “ β ” según el tipo de polietilenglicol estudiado.

Estos datos se obtienen en documentos de texto con la extensión estándar “*.txt” en un formato ASCII reconocible por la mayoría de los programas de tratamiento de datos, como por ejemplo el Excel, con lo que el estudio de estos resultados no queda limitado únicamente al procesamiento de los datos mediante nuestros programas. Cabe decir que estos trabajan directamente sobre la estructura del archivo que se obtiene con el DSC de forma que si modificamos esta estructura los programas no podrán ser utilizados.

El software que hemos usado está compuesto por una cadena de programas que hay que utilizar de manera ordenada tal y como indica el siguiente diagrama de flujo:

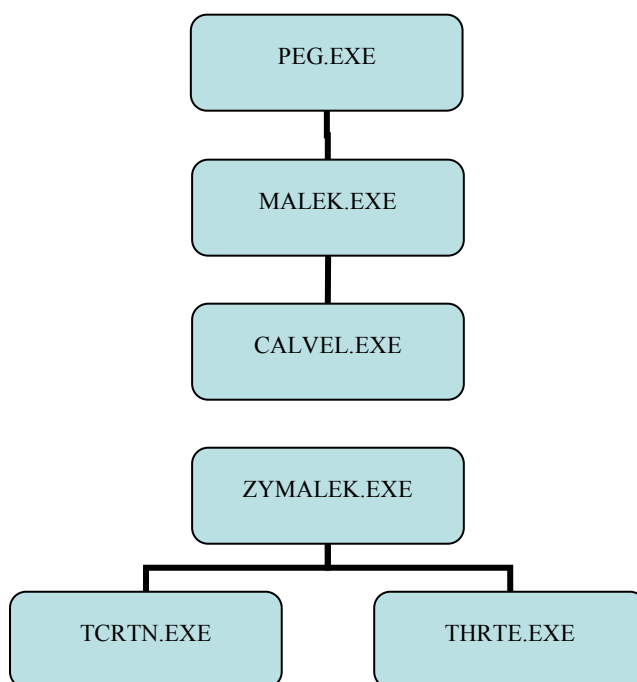


Figura 5.1. Orden a seguir en la utilización de los programas.

De forma que el primer programa que hemos utilizado es el Peg y el último el Tcrtn o el Thrte.

Todos los programas se ejecutan a partir del sistema operativo Msdos con la cual cosa para utilizarlos deberemos conocer los principios básicos de su nomenclatura. También se pueden ejecutar a través de un simulador de Msdos que el Windows incorpora. Por ejemplo si trabajamos con el Windows e instalamos los programas y los archivos con los datos del DSC directamente en el disco duro (o unidad C) para utilizarlos deberemos hacer lo siguiente:

Menú inicio → Ejecutar → escribimos “Command” → Aceptar.

Esta es una de las maneras de ejecutar un simulador de MsDos, el Command, a través de Windows.

Una vez estemos en el MsDos debemos introducir el comando “cd.” hasta que estemos trabajando sobre la unidad C que es donde tenemos instalados los programas, es decir hasta que en la respuesta del programa únicamente aparezca C:\> .

(Nota: Siempre que queramos utilizar uno de nuestros programas deberemos llegar hasta este punto.)

Los nombres de los archivos deben tener la siguiente estructura “*.dat” y la extensión del asterisco no puede ser mayor de 8 caracteres a la hora de trabajar con el Msdos, cuando los guardemos en el Windows les podemos cambiar el nombre. Por lo tanto para explicar como se utilizan los programas y para referirnos a algunos archivos utilizaremos una nomenclatura específica.

Antes de empezar a explicar los programas por separado cabe decir que partimos de varios archivos con datos del DSC todos referentes al mismo tipo de polietilenglicol pero cada uno de estos archivos se diferencian en que la velocidad de enfriamiento o calentamiento de la muestra (β) ha sido diferente. Los llamaremos beta5, beta10, beta20 y beta40 haciendo referencia en este caso a la velocidad de enfriamiento a la que fue sometida la muestra cuando se recogieron los datos.

5.1 PEG

Nos ayuda a centrar el estudio de los datos del DSC en la zona que nos interesa, nos calcula la fracción de material cristalizado “ α ” y el flujo de calor real del proceso asociados a cada una de las temperaturas en las que hemos tomado los datos.

Este programa no es significativo, puesto que los cálculos que realiza ya los hace el programa siguiente, el Malek, pero nos sirve para poder realizar un pequeño estudio de los datos antes de empezar a trabajar con el programa Malek.

Para utilizar el Peg deberemos introducir los comandos siguientes:

```
C:\> peg beta5.dat
```

El Peg nos genera automáticamente un nuevo archivo en la unidad C al que llama por defecto igual que el archivo original pero con una “x” delante para poder diferenciarlos, es decir el archivo que genera se llama “xbeta5.dat”.

En este archivo quedan registrados la temperatura, el flujo de calor obtenidos con el DSC y a continuación añade el flujo de la línea de base, la fracción cristalina correspondiente para cada temperatura y el flujo real del pico, donde:

Flujo real (\emptyset) = Flujo DSC – Flujo línea de base.

El Peg se puede utilizar para cada una de las velocidades de calentamiento o enfriamiento.

5.2 MALEK

Nos ayuda a centrar el estudio de los datos del DSC en la zona de interés, calcula el flujo real del pico y la temperatura asociados a cada una de las fracciones cristalinas del material.

Para utilizar el Malek deberemos introducir los comandos siguientes:

```
C:\> malek beta5.dat ybeta5.dat
```

“ybeta5.dat” es el nombre con el que queremos que se llame el nuevo archivo que generará el Malek para guardar los resultados.

El programa nos da como respuesta una especie de resumen de los datos del archivo utilizado:

Programa de tractament de dades de calorimetria DSC

Fitxer triat : beta5.dat

Dades del fitxer :

Fitxer : EXP04041.002
Data : 1/0/0
Hora : 1:0
Tipus : DSCB
Temperatura Inicial : 100.000000 [°C]
Temperatura Final : -30.000000 [°C]
Velocitat variació Temperatura : -5.000000 [°K/Min]
Temps d'isoterma : 0.000000 [Min]
Pes de la mostra : 4.800000 [mg]
Identificació procés : 1.000000
Tau Lag : 8.000000 [seg]
Interval de temps entre mesures: 1.000000 [seg]
Numero de punts enregistrats : 382

A continuación nos hace una serie de preguntas

Vols filtrar les dades (S/N) n

En el caso de que tuviésemos algún dato atípico podríamos filtrarlo para que no se utilizara en los cálculos.

Determinació del principi del pic (1-3): 1

1-Manual

2-Automàtica recte

3-Automàtica Horitzontal
 Temps Inicial del pic (0- 381)[s]? 101

Determinació del final del pic (1-3): 1

1-Manual

2-Automàtica recte

3-Automàtica Horitzontal

Temps Final del pic (101- 381)[s]? 279

Introduciendo el principio y el final de pico manualmente lo que estamos haciendo es centrar el estudio de los datos en la zona que nos interesa, es decir en el pico y despreciamos los demás datos ya que no aportarían información significativa a los cálculos.

Tipus linia Base (1-4): 3

1-Recta

2-Esgraó

3-Integrat a partir recta

4-Integrat a partir esgraó

Para delimitar la parte inferior del pico y poder calcular el área de este elegimos la opción 3 “integrar a partir de una recta” de forma que el programa trazará una recta ficticia entre los dos puntos de principio y fin de pico que hemos delimitado anteriormente y calculará el área del pico a partir de una integral.

A continuación el Malek nos da un pequeño resumen de los datos calculados y para acabar nos pregunta cuantas partes queremos que haya entre la fracción de material cristalizado mínima “0” y máxima “1”. Mientras más divisiones hagamos más datos tendremos para hacer los cálculos y más precisos serán los resultados, hemos considerado que 1000 datos serán suficientes, este valor es el que toma el programa por defecto.

Rang de temps pic : 101 - 279 [s]

Temperatura de pic : 32.664 [°C]

Temps de pic : 213.593 [s]

Flux al pic : 28.097 [mW]

Velocitat refredament : 5.0000 [K/min]

Entalpia per u.m. : 292.219 [J/g]

Nº de fraccions cristal.lines (aconsellat 1000)? 1000

Execució finalitzada normalment

En el archivo “ybeta5.dat” se guarda una tabla en la que se expresan el flujo de calor normalizado y la temperatura del material correspondientes a cada una de las mil divisiones uniformes de la fracción cristalina.

Nota: Utilizamos el Malek para cada uno de los archivos del DSC con las diferentes velocidades de enfriamiento o calentamiento que tengamos para cada polietilenglicol, es decir para el beta5, beta10, beta20 y beta40 de forma que obtendremos los archivos ybeta5, ybeta10, ybeta20 e ybeta40.

Además el malek nos guarda la configuración de los datos que hemos introducido en los archivos originales del DSC para que no tengamos que introducirlos cada vez en los siguientes programas y de este modo evitamos posibles errores al introducir los datos.

5.3 CALVEL

Cuando estamos trabajando con archivos de cristalización por calentamiento nos calcula los datos necesarios para obtener la energía de activación del proceso por los métodos de Kissinger y de Ozawa y además nos calcula la energía de activación que le corresponde a cada uno de los mil puntos de fracción transformada.

Cuando estamos trabajando con archivos de cristalización por enfriamiento nos calcula los datos necesarios para obtener el valor del parámetro B del proceso mediante el método de Kissinger modificado para procesos de enfriamiento. Además nos calcula el valor de B que corresponde a cada uno de los mil puntos de fracción transformada.

Para hacer todos estos cálculos el programa necesitará todos los datos del material para cada una de las velocidades de calentamiento o enfriamiento por eso para poder utilizar el Calvel debemos crear un único archivo en el que estén agrupados todos los resultados del Malek, este archivo lo llamaremos “grupo.dat”. Una vez creado el archivo debemos ir abriendo ybeta5, ybeta10, ybeta20 e ybeta40 y debemos copiar todo su contenido en el archivo “grupo.dat” uno a continuación del otro sin modificar nada.

Una vez creado el nuevo archivo y guardado en la unidad C para utilizar el programa escribimos los comandos siguientes:

```
C:\> calvel grupo.dat eact.dat kis.dat
```

“kis.dat” y ”eact.dat” son los nombres que nos hemos inventado referirnos a los dos nuevos archivos generados por el Calvel para guardar los resultados.

- Si estamos trabajando con datos de cristalización por calentamiento el programa nos dará una respuesta como:

Programa per l'obtenció del coeficient del terme de
velocitat de procés aplicant el mètode Isoconversional (Malek)

Nº de fraccions cristal.lines : 1000

El fitxer grupo.dat conté dades d'escalfament

----- Prem una tecla per continuar -----

```
Fitxer :      EXP00012.00
Ritme :      40.000000 [K/s]
Temperatura de Pic:  -45.34797
Flux al Pic :   13.684383
Entalpia :     99.345954 [J/Kg]
Fitxer :      EXP00013.00
Ritme :      20.000000 [K/s]
Temperatura de Pic:  -48.332027
Flux al Pic :   11.365133
Entalpia :     94.382767 [J/Kg]
Fitxer :      EXP00014.00
Ritme :      10.000000 [K/s]
Temperatura de Pic:  -53.198494
Flux al Pic :   5.720071
Entalpia :     36.924419 [J/Kg]
Fitxer :      EXP00015.00
Ritme :      5.000000 [K/s]
Temperatura de Pic:  -59.341816
Flux al Pic :   4.415617
Entalpia :     30.706718 [J/Kg]
```

Quin model vols aplicar :

1-Escalfament

2-Mora

3-Ozawa

Aconsellem 1-Escalfament

Energia d'activació segons Kissinger 50.1468 [Kj/mol]

Desviació standart 0.00629623

Energia d'activació segons Ozawa 46.4922 [Kj/mol]

Desviació standart 0.00621651

Execució finalitzada normalment

Además el Calvel en el archivo denominado “eact.dat” hay una tabla de resultados de la energía de activación en función de la fracción cristalina.

En el archivo “kis.dat” se guardará una tabla con los valores de $1/T_p \cdot R$, $\log(\beta/T_p^2)$ y $\log(\beta)$ que son los datos que necesitamos para calcular la energía de activación según el método de Kissinger y según el método de Ozawa mediante una regresión lineal.

- En el caso de que trabajemos con datos de cristalización por enfriamiento podremos elegir entre trabajar con Mora (opción 2) o con Ozawa (opción 3) y la respuesta del programa será:

Programa per l'obtenció del coeficient del terme de velocitat de procés aplicant el mètode Isoconversional (Malek)

Nº de fraccions cristal.lines : 1000

El fitxer grupodat conté dades de refredament

----- Prem una tecla per continuar -----

Fitxer : EXP04006.00

Ritme : -5.0000000 [K/s]

Temperatura de Pic: 35.476017

Flux al Pic : 15.922758

Entalpia : 188.068981 [J/Kg]

Fitxer : EXP04041.00

Ritme : -10.000001 [K/s]

Temperatura de Pic: 32.573181

Flux al Pic : 28.523106
 Entalpia : 185.139128 [J/Kg]
 Fitxer : EXP04038.00
 Ritme : -19.999999 [K/s]
 Temperatura de Pic: 29.939053
 Flux al Pic : 35.441723
 Entalpia : 171.451918 [J/Kg]
 Fitxer : EXP04004.00
 Ritme : -40.000001 [K/s]
 Temperatura de Pic: 25.364727
 Flux al Pic : 20.924086
 Entalpia : 165.435099 [J/Kg]

Quin model vols aplicar :

- 1-Escalfament
- 2-Mora
- 3-Ozawa

Aconsellem 2-Mora

- Si introducimos la opción 2 el programa nos pregunta la temperatura de fusión del material y a continuación nos da como respuesta el valor del coeficiente B calculado aplicando Mora.

Temperatura de Fusió °C? 55

Coeficient B segons Mora -90078.5 [K³]

Desviació standart 0.696243

Execució finalitzada normalment

- Si introducimos la opción 3 el programa nos pregunta por la temperatura de fusión del material y por el exponente de Ozawa y a continuación nos da como respuesta el valor del coeficiente B calculado aplicando Mora porque es más fiable.

Temperatura de Fusió °C? 55

Exponent ? 1

Coeficient B segons Mora -90078.5 [K³]

Desviació standart 0.696243

Execució finalitzada normalment

(nota: los valores de la temperatura de fusión y el exponente de Ozawa hay que conocerlos o calcularlos previamente para poder utilizar el programa Calvel).

Tanto si escogemos la opción 2 como la 3 el Calvel nos guardará en el archivo “kis.dat” los datos con los valores de $1/T_p \cdot (T_f - T_p)^2$ y $\log(\beta \cdot 3 T_p - T_f) / (T_p^2 / (T_f - T_p)^3)$ necesarios para calcular el valor de la constante B mediante una regresión lineal aplicando el método de Kissinger modificado para enfriamientos.

Además el Calvel en el archivo que llamamos “eact.dat” nos escribirá una tabla de resultados de la constante B en función de la fracción cristalina. Si hemos decidido trabajar con la opción 2 el programa nos dará los resultados obtenidos a traves de la aplicación del método de Mora, en el caso de utilizar la opción 3 el programa realizará los cálculos aplicando lo conceptos de Ozawa. De manera que la única diferencia entre los resultados obtenidos trabajando con Mora o Ozawa se constatará en este archivo.

5.4 ZYMALEK

Este programa nos ayuda a hacer una comparativa entre el mecanismo de cristalización calculado de forma experimental y el calculado a partir de los modelos teóricos de JMAE o bien de Sestack-Bergreen. De forma que genera dos archivos, uno referente a los datos experimentales y otro a partir del modelo cinético elegido, en los que aparece para cada fracción transformada el flujo de calor, la temperatura y las funciones $y(\alpha)$ y $z(\alpha)$ asociadas.

Además calcula el valor del factor pre-exponencial K_0 o A , según si trabajamos con datos de calentamiento o enfriamiento respectivamente, el valor del parámetro “n” o “n” y “m”, según si trabajamos con el modelo de JMAE o Sestack-Bergreen respectivamente, y el valor de la entalpía calculado a partir de los datos experimentales y a partir de los modelos cinéticos.

Para utilizar el Zymalek a partir del modelo de JMAE introduciremos los comandos siguientes:

```
C:\> zymalek beta5.dat exbeta5.dat Jmbeta5.dat
```

Si queremos aplicar el modelo de Sestack-Bergreen introduciremos los comandos siguientes:

```
C:\> zymalek beta5.dat exbeta5.dat SBbeta5.dat
```

El archivo “exbeta5.dat” lo podemos llamar como queramos y es el nombre del archivo nuevo que generará el programa y será donde se guardarán los resultados que el Zymalek calculará a partir de los datos experimentales.

Los archivos “Jmbeta5.dat” y “SBbeta5.dat” son los nombres que asignamos a los archivos nuevos que generará el programa y será donde se guardarán los resultados que el Zymalek calculará a partir de los modelos cinéticos JMAE o Sestack-Bergreen.

El programa nos da como respuesta:

Programa que calcula les funcions Z i Y de la fracció cristal·lina

Un cop avaluat el terme de velocitat de procés

Fitxer triat : beta5.dat

Dades del fitxer :

Fitxer : EXP04041.002
Data : 1/0/0
Hora : 1:0
Tipus : DSCB
Temperatura Inicial : 100.000000 [°C]
Temperatura Final : -30.000000 [°C]
Velocitat variació Temperatura : -5.0000000 [°K/Min]
Temps d'isoterma : 0.000000 [Min]
Pes de la mostra : 4.800000 [mg]
Identificació procés : 1.000000
Tau Lag : 8.000000 [seg]
Interval de temps entre mesures: 1.000000 [seg]

Numero de punts enregistrats : 382

Existeix una configuració per determinar linea de base:

No filtrem les dades

Determinació del principi pic Manual

Temps Inicial del Pic 181.000000 [s]

Determinació del final de pic Manual

Temps final del Pic 279.000000 [s]

Linea base recta

Vols utilitzar aquesta configuració (S/N)

Respondemos que sí para utilizar la misma configuración que hemos utilizado anteriormente y a continuación el programa nos da un pequeño resumen de algunos datos del archivo:

Rang de temps pic : 181 - 279 [s]

Temperatura de pic : 32.604 [°C]

Temps de pic : 213.779 [s]

Flux al pic : 28.509 [mW]

Velocitat refredament : 20.000 [K/s]

Area del pic : 292.219 [mW s]

Quin model vols aplicar :

1-Arrhenius

2-Mora

Aconsellem 1-Escalfament

Aconsellem 2-Refredament

Si el archivo contiene datos de cristalización por calentamiento elegiremos la opción 1 (Arrhenius) si estamos trabajando con datos de cristalización por enfriamiento elegiremos la opción 2 (Mora).

Temperatura de Fusió °C? 55

Coefficient B K³? 90000 (O Energia d'activació [KJ/mol]?)

Si utilizamos datos de enfriamiento el programa nos pedirá el parámetro B en el caso de trabajar con datos de calentamiento nos pedirá la energía de activación.

Interval de fraccions cristal.lines fiable :

Fracció mínima (0.0-1.0) 0.1

Fracció màxima (0.000000-1.0) 0.9

Introducimos un intervalo de fracciones cristalinas fiable para menospreciar a la hora de hacer los cálculos los datos que no estén en el intervalo seleccionado puesto que al inicio y al final del proceso suelen haber errores en los datos experimentales.

Fracció crsital.lina corresponent al màxim de Z :0.456546

Fracció crsital.lina corresponent al màxim de Y :0.191897

A quin model vols ajustar les dades:

1.- JMAE

2.- Sestak-Bergen (aconsellat)

Si utilizamos JMAE obtenemos la siguiente respuesta:

Coefficient 'n' = 1.270753

Entalpies calculades a partir de:

Dades experimentals : 14.610957

Model triat: 24.149434

Factor prexponencial : 2.921525

Execució finalitzada normalment

Si utilizamos Sestack-Bergreen obtenemos:

Coefficient 'm' = 0.451773

Coefficient 'n' = 1.902481

Entalpies calculades a partir de:

Dades experimentals : 14.610957

Model triat: 28.349805

Factor prexponencial : 5.812426

Execució finalitzada normalment

Este programa lo utilizaremos para cada una de las velocidades de calentamiento o enfriamiento y para cada uno de los diferentes modelos cinéticos teóricos.

5.5 THRTE

Nos calcula los datos necesarios para la construcción de los diagramas T-HR-T si trabajamos con datos de calentamiento o T-CR-T si trabajamos con datos de enfriamiento. Todos los cálculos los obtiene a partir de los datos experimentales, no utiliza ningún modelo cinético.

Para utilizarlo con datos de calentamiento escribimos los siguientes comandos:

```
C:\> thrte grupo.dat thrte05.dat
```

Para utilizarlo con datos de enfriamiento escribimos los siguientes comandos:

```
C:\> thrte grupo.dat tcrte05.dat
```

Los nuevos archivos optamos por denominarlos “thrte05.dat” y “tcrte05.dat” los podemos llamar como queramos y son los nuevos archivos que generará el programa para guardar los resultados, en los que podremos ver una tabla con datos de temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento o enfriamiento con las que hemos trabajado (5, 10, 20, 40).

El programa da como respuesta:

```
Programa per l'obtenció de diagrames T-HR-T o T-CR-T  
a partir d'arxius de dades experimentals
```

```
Nº de fraccions cristal.lines : 1000
```

Es necesario seleccionar para que fracción de material cristalizado queremos los resultados, elegimos 0,5 para tener como referencia un valor central ya que será más preciso y es el que mejor englobará a cada una de las diferentes fracciones cristalinas. Si utilizamos datos de calentamiento en el programa veremos algo parecido a lo de la izquierda, para enfriamientos algo como lo de la derecha.

El fitxer grupo.dat conté dades d'escalfament

Valor de la fracció cristal.lina ? 0.5

Fitxer : EXP00014.00
 Ritme : 40.000000 [K/s]
 Fitxer : EXP00013.00
 Ritme : 20.000000 [K/s]
 Fitxer : EXP00014.00
 Ritme : 10.000000 [K/s]
 Fitxer : EXP00015.00
 Ritme : 5.000000 [K/s]

Execució finalitzada normalment

El fitxer grupo.dat conté dades de refredament

Valor de la fracció cristal.lina ? 0.5

Fitxer : EXP04006.00
 Ritme : -5.000000 [K/s]
 Fitxer : EXP04041.00
 Ritme : -10.000001 [K/s]
 Fitxer : EXP04038.00
 Ritme : -20.000000 [K/s]
 Fitxer : EXP04004.00
 Ritme : -40.000001 [K/s]

Execució finalitzada normalment

Podemos utilizar este programa para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas del material que nos interesen obteniendo así los archivos tcrte03.dat, tcrte04.dat, tcrte06.dat, ... y thrte03.dat, thrte04.dat, thrte06.dat, ...

5.6 TCRTN

Nos calcula los datos necesarios para la construcción de los diagramas T-HR-T si trabajamos con datos de calentamiento o T-CR-T si trabajamos con datos de enfriamiento. Todos los cálculos los obtienen utilizando únicamente los modelos cinéticos, con la cual cosa no necesitaremos ningún archivo con datos experimentales.

Para utilizar el programa con datos de calentamiento escribimos:

```
C:\> tcrtn thrte05b.dat
```

Para utilizarlo con datos de enfriamiento escribimos los siguientes comandos:

```
C:\> thrte tcrte05b.dat
```

Los archivos “thrte05b.dat” y “terte05b.dat” los podemos llamar como queramos y son los nuevos archivos que generará el programa para guardar los resultados, en los que podremos ver una tabla con datos de temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento o enfriamiento con las que hemos trabajado (5, 10, 20, 40).

El programa nos abre el siguiente cuadro de diálogo:

Programa que realitza diagrames T-HR-T i T-CR-T a partir de models.

Quin model de velocitat vols aplicar :

- 1-Arrhenius (para calentamientos)
- 2-Mora (para enfriamientos)

Quin model de transformaió vols aplicar :

- 1.- JMAE
- 2.- Sestak-Bergen

Si elegimos la opción 1 el programa nos pide los datos siguientes:

Temperatura de Fusió °C?

Coefficient B K³? (O Energia d'activació [KJ/mol]? Para procesos de calentamiento)

Fracció Cristal.lina (0.0-1.0) 0.5

Coefficient 'n'?

Coeffient Preexponencial [s-1]?

Temperatura mínima [°C]?

Temperatura màxima [°C]?

Execució finalitzada normalment

Si elegimos la opción 2 el programa nos pide los datos siguientes:

Temperatura de Fusió °C?

Coefficient B K³? (O Energia d'activació [KJ/mol]? Para procesos de calentamiento)

Fracció Cristal.lina (0.0-1.0) 0.5

Coefficient 'm'?

Coefficient 'n'?

Coeffient Preexponencial [s-1]?

Temperatura mínima [°C]?

Temperatura màxima [°C]?

Execució finalitzada normalment

Cuando el programa nos pide la temperatura máxima y la mínima se refiere a que necesita el rango de temperaturas para las cuales queremos expresados los resultados, de forma que la tabla de resultados empezará por la temperatura mínima y acabará en la temperatura máxima elegida.

Podemos utilizar este programa para cada una de las diferentes velocidades de calentamiento o enfriamiento, para cada una de las fracciones cristalizadas de material que nos interesen y para cada uno de los dos modelos cinéticos teóricos.

Con todos los datos obtenidos con estos programas podremos construir los diagramas T-CR-T y T-HR-T obtenidos a partir de los datos experimentales y a partir de los modelos teóricos de JMAE y S-B de modo que podremos constatar si los modelos se ajustan a los datos experimentales.

A continuación se muestra una tabla resumen donde se relacionan los cálculos más relevantes con el programa que los realiza:

PROGRAMA	CÁLCULOS RELEVANTES
PEG	No es significativo.
MALEK	Incremento de entalpía ΔH .
CALVEL	Energía de activación (Kissinger y método isoconversional). Parámetro B (Kissinger, método isoconversional y Ozawa).
ZYMALEK	Funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$ experimentales y a partir del modelo teórico. Factor preexponencial K_0 o A. Exponente de Avrami n. Exponentes n y m de S-B. Incremento de entalpía ΔH calculado a partir de los modelos.
THRTE	Diagramas T-CR-T y T-HR-T experimentales.
TCRTN	Diagramas T-CR-T y T-HR-T a partir del modelo JMAE o S-B.

Tabla 5.1. Resumen de los cálculos más importantes que realizan cada uno de los programas utilizados.

Para acabar decir que todos y cada uno de los cálculos que se han realizado con los programas han sido contrastados de manera manual, con la cual cosa se ha podido comprobar que los programas funcionan correctamente. De esta manera hemos cumplido uno de los objetivos del trabajo que era aprender la utilización de los programas, además de comprobar y contrastar su correcto funcionamiento.

Capítulo 6

Cálculos y análisis de los resultados

El material estudiado es el polietilenglicol “PEG” de diferentes pesos moleculares:

- PEG 400
- PEG 4.000
- PEG 6.000

Al realizar el estudio hemos podido observar que a temperatura ambiente ($\approx 20^\circ \text{C}$) el PEG de menor peso molecular, el PEG 400, se presentaba en forma líquida, mientras que los PEGs de mayor peso molecular se presentaban en forma sólida. De manera que, como hemos visto en otros capítulos, hemos tenido que abarcar el estudio del proceso de cristalización del PEG desde dos puntos de vista distintos:

- Cristalización por calentamiento (PEG 400)
- Cristalización por enfriamiento (PEG 4.000 y 6.000)

Los resultados que hemos utilizado para llevar a cabo el presente estudio se han obtenido a través del análisis calorimétrico diferencial “DSC” en forma de tablas de resultados donde se muestra la variación de temperatura a la que ha sido sometida la muestra en función de su flujo de calor asociado (termogramas).

Para realizar la modelización se ha utilizado tanto para el PEG 400, 4000 y 6000 el método basado en la teoría de Ozawa descrito en el apartado 5.4 del capítulo 5 puesto que se ha considerado fundamental a la hora de obtener resultados.

Además para el PEG 400 se ha contrastado este método con el de las curvas L-L, mientras que para los PEGs 4000 y 6000 se ha contrastado con el método basado en las funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$. De esta manera se utilizan todos los procedimientos descritos en la teoría y se agiliza este capítulo.

Los diagramas de transformación se construyen de forma experimental y a partir de los modelos en todos los casos, aunque para el PEG 400 solo se utiliza el modelo de JMAE porque sabemos de antemano, por la bibliografía, que probablemente será útil, mientras

que para los PEGs 4000 y 6000 se utilizan los modelos de JMAE y S-B para comprobar si funcionan en enfriamientos y en este caso comprobar cual es mejor.

6.1 PEG 400

6.1.1 Estudio de los resultados del DSC

Mediante los ensayos con el DSC hemos podido comprobar que este material se encuentra en forma de “líquido estable” a temperatura ambiente y al enfriarlo a diferentes velocidades de enfriamiento elevadas suele llegar a convertirse en un “sólido amorfo” con la cual cosa no cristaliza sino que simplemente se va endureciendo paulatinamente. A continuación mostramos un ejemplo del proceso enfriamiento obtenido para una muestra de PEG 400 que se ha enfriado una velocidad de enfriamiento de $-100^{\circ}\text{C} / \text{min}$:

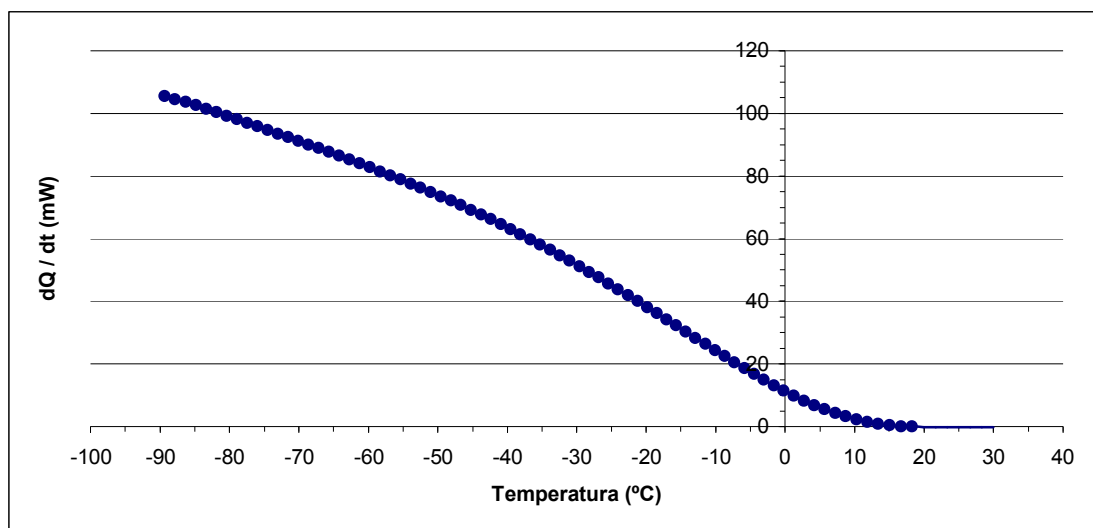


Figura 6.1. Proceso de enfriamiento de una muestra de PEG 400 a una velocidad de $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Podemos ver que no se produce ningún pico de cristalización, simplemente se observa un aumento progresivo del flujo de calor de la muestra a medida que disminuye la temperatura de trabajo.

Entonces, una vez tenemos la muestra en forma de “sólido amorfo” (o vidrio), para llevar a cabo el proceso de cristalización se calienta a velocidades de calentamiento moderadas y el material en vez de volver a pasar a ser un “líquido estable” pasa a la forma de “líquido subenfriado” y a continuación empieza a llevarse a cabo el proceso de cristalización, donde el PEG 400 pasa a ser un “sólido ordenado” o “cristal”.

Este proceso descrito lo reproducimos a continuación para una muestra de PEG 400 que, como acabamos de explicar, ha sido enfriada a una velocidad de enfriamiento controlada de $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la forma de sólido amorfo y posteriormente se han recogido datos del proceso de calentamiento de la muestra a una velocidad de calentamiento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los resultados obtenidos se pueden visualizar en el siguiente gráfico:

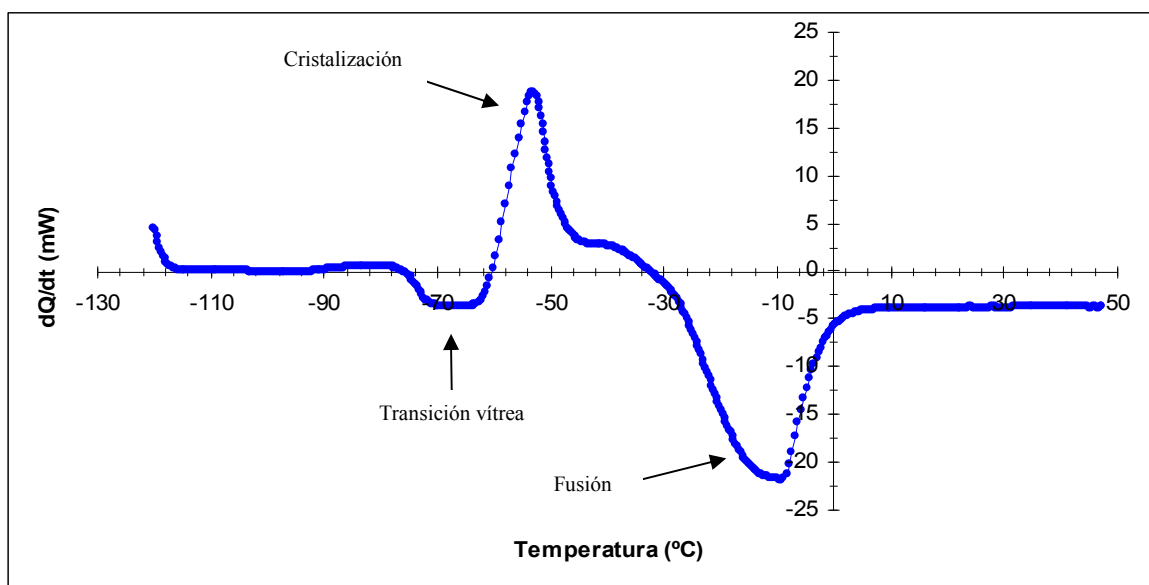


Figura 6.2. Proceso de calentamiento desde un estado de sólido amorfo de una muestra de PEG 400 a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Al principio del gráfico podemos observar la línea de base, donde la muestra no sufre ningún cambio energético ya que la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es nula, aunque al inicio del registro vemos una pequeña desviación de esta línea debido sobre todo a que se está llevando a cabo una homogeneización de las

temperaturas. A medida que aumenta la temperatura vemos desviaciones de la línea de base correspondientes a una transición vítrea, una cristalización y una fusión respectivamente. Las desviaciones positivas de la línea de base corresponden a picos exotérmicos, como por ejemplo la cristalización mientras que las desviaciones negativas corresponden a picos endotérmicos como en el caso de la fusión y la transición vítrea.

En los procesos exotérmicos el ΔH del sistema es inferior a cero con la cual cosa la fase sólida tiene menos energía que la líquida y esto hace que el proceso desprenda calor. En procesos endotérmicos necesitaremos un aporte de calor para llevar a cabo el proceso y el ΔH del sistema será positivo.

Hay que aclarar que la entalpía (ΔH) es el contenido calorífico de un proceso que se realiza a presión constante, es decir, es la cantidad de energía de un sistema termodinámico que éste puede intercambiar con su entorno. Por ejemplo, en una reacción química a presión constante, el cambio de entalpía del sistema es el calor absorbido o desprendido en la reacción. En un cambio de fase, por ejemplo de líquido a gas, el cambio de entalpía del sistema es el calor latente, en este caso el de vaporización. En un simple cambio de temperatura, el cambio de entalpía por cada grado de variación corresponde a la capacidad calorífica del sistema a presión constante.

Del mismo modo que en la representación anterior, se han recogido datos para diferentes velocidades de calentamiento " β " ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) manteniendo constante la velocidad de enfriamiento a $-100^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Los resultados obtenidos los podemos ver en el gráfico:

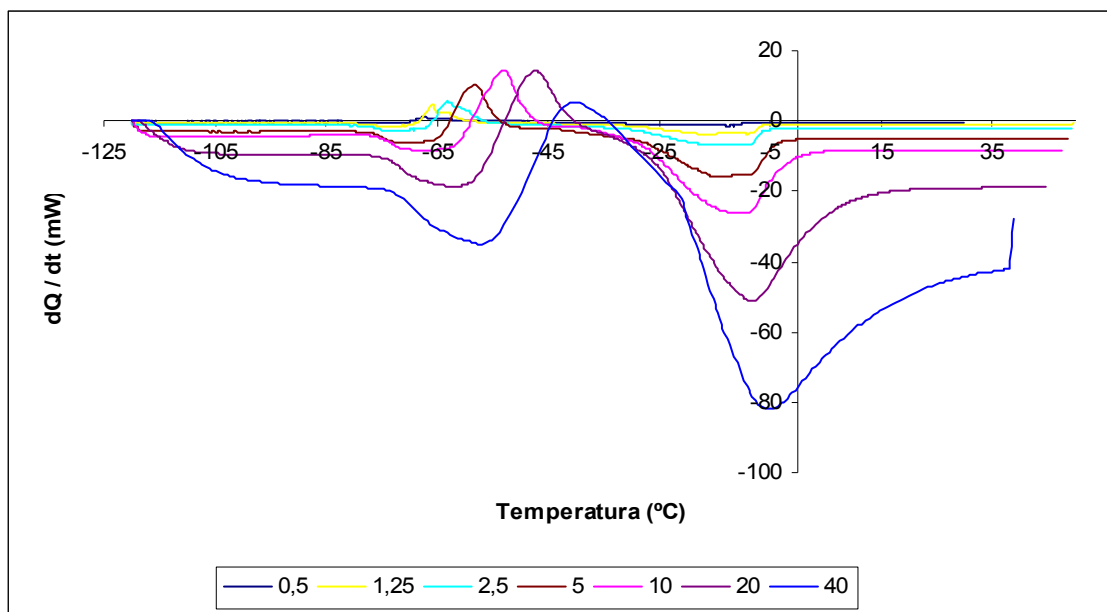


Figura 6.3. Proceso de calentamiento desde un estado de sólido amorfo de muestras de PEG 400 calentadas a diferentes velocidades 0,5 - 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20 y 40 °C/min.

Vemos que los resultados obtenidos presentan un pequeño desfase unos de otros ya que a veces la muestra y la referencia se equilibran de forma diferente debido a que cada experimento se ha realizado a una velocidad de calentamiento distinta y además las cantidades de muestra analizada varían de un ensayo a otro, todo esto se traduce mostrando la línea de base sobre un valor del eje de las “y” diferente en cada ensayo, aunque el hecho de que sea horizontal para todos los casos implica que la variación de dQ/dt es nula y cualquier variación de dQ/dt representará la misma proporción para cada uno de los ensayos, lo que hace que los resultados sean igualmente válidos aunque tengan este pequeño desfase, de forma que para poder trabajar con todos los resultados en una misma escala de valores, sin desfases, y así poder estudiar los datos en conjunto haremos coincidir las líneas de base de cada ensayo con el eje de abscisas.

Todo esto lo podemos ver representado en el gráfico siguiente donde además hemos centrado un poco más el gráfico acotando los ejes de las “x” e “y” para poder visualizar mejor los resultados descartando los datos que no son relevantes:

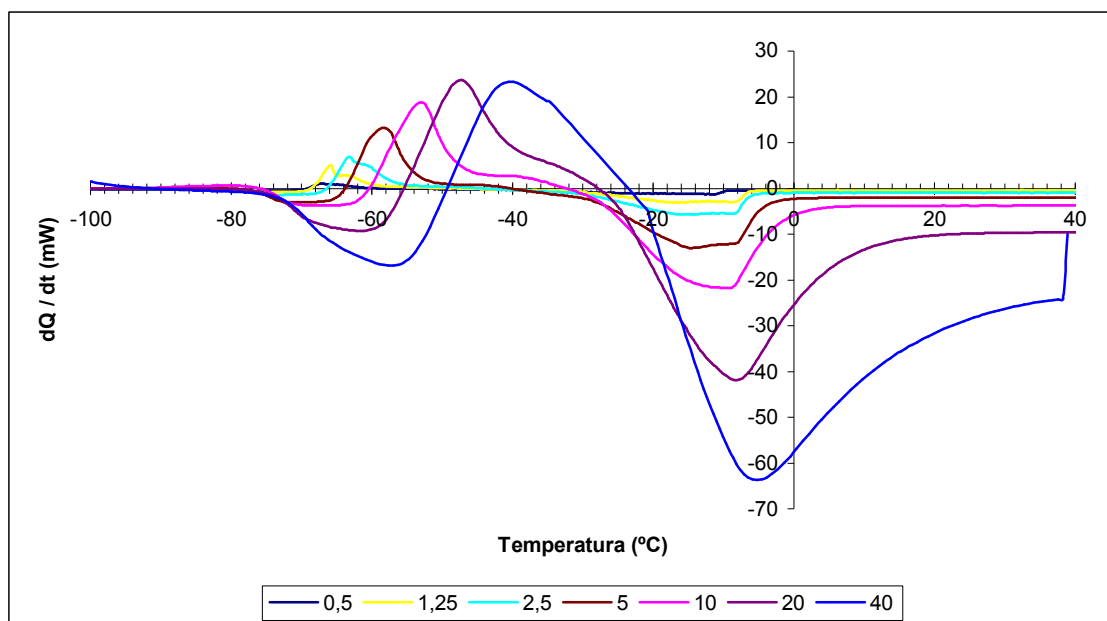


Figura 6.4. Proceso de calentamiento desde un estado de sólido amorfo de muestras de PEG 400 calentadas a diferentes velocidades 0,5 - 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20 y 40 °C/min.

En el gráfico 6.4 podemos observar de manera cualitativa como la transición vítrea se lleva a cabo a una temperatura más elevada a medida de que la velocidad de calentamiento va aumentando. Este comportamiento también se puede trasladar al proceso de cristalización, al que vemos que se desplaza hacia temperaturas más elevadas a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Sin embargo el proceso de fusión se lleva a cabo prácticamente a la misma temperatura independientemente de la velocidad de calentamiento.

A partir de estos gráficos y siguiendo la normativa adoptada por la ICTA III (3rd International Conference of Thermal Analysis) en la interpretación de las curvas del DSC expuesta en el capítulo 4.1.1.1 podemos saber a que temperatura empiezan y acaban los procesos de transición vítrea, cristalización y fusión para cada una de las distintas velocidades de calentamiento β . Los resultados obtenidos los veremos a continuación en las tablas siguientes:

o Transición vítrea

β °C / min	0,5	1,25	2,5	5	10	20	40
T _o transición vítrea	-80	-79	-77	-77	-76	-75	-74
T _f transición vítrea	-69	-70	-66	-63	-60	-55	-49
T ^a pico t. vítrea	-76	-75	-73	-71	-66	-62	-57

Tabla 6.1. Resultados obtenidos de las temperaturas de inicio, final y de pico de transición vítrea a partir de la normativa ICTA III.

o Cristalización

β °C / min	0,5	1,25	2,5	5	10	20	40
T _o cristalización	-70	-69	-67	-64	-62	-59	-50
T _f cristalización	-60	-59	-55	-51	-45	-35	-21
T ^a pico cristalización	-67	-66	-63	-58	-53	-48	-40

Tabla 6.2. Resultados obtenidos de las temperaturas de inicio, final y de pico de cristalización a partir de la normativa ICTA III.

o Fusión

β °C / min	0,5	1,25	2,5	5	10	20	40
T _o fusión	-35	-33	-32	-31	-29	-26	-21
T _f fusión	-9	-7	-6	-3	-1	7	38
T ^a pico fusión	-11	-8	-8	-13	-8	-8	-6

Tabla 6.3. Resultados obtenidos de las temperaturas de inicio, final y de pico de fusión a partir de la normativa ICTA III.

Los resultados mostrados en estas tablas anteriores no son exactos, ya que se han obtenido de forma cualitativa a partir de la ampliación del gráfico anterior, pero nos pueden servir como referencia. Cabe decir que la mayoría de los datos tienden a desplazarse hacia la derecha en la escala de temperaturas a medida que aumentamos la

velocidad de calentamiento excepto los resultados de la temperatura de pico de fusión donde no se observa ninguna tendencia clara y los valores se mantienen constantes alrededor de unos -10°C . El hecho de que todos los resultados tengan una tendencia lógica suele ser indicativo de que los datos recogidos son correctos.

Cabe añadir que a velocidades de calentamiento extremas, muy altas o muy bajas, se han observado comportamientos extraños de la muestra.

Para velocidades de calentamiento muy bajas observamos un desdoblamiento del pico de cristalización, al que llamamos “doble pico”, y es debido a que aparecen dos fases cristalinas diferenciables. Podemos ver el fenómeno del doble pico en el ejemplo gráfico siguiente obtenido para una velocidad de enfriamiento de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una velocidad de calentamiento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$:

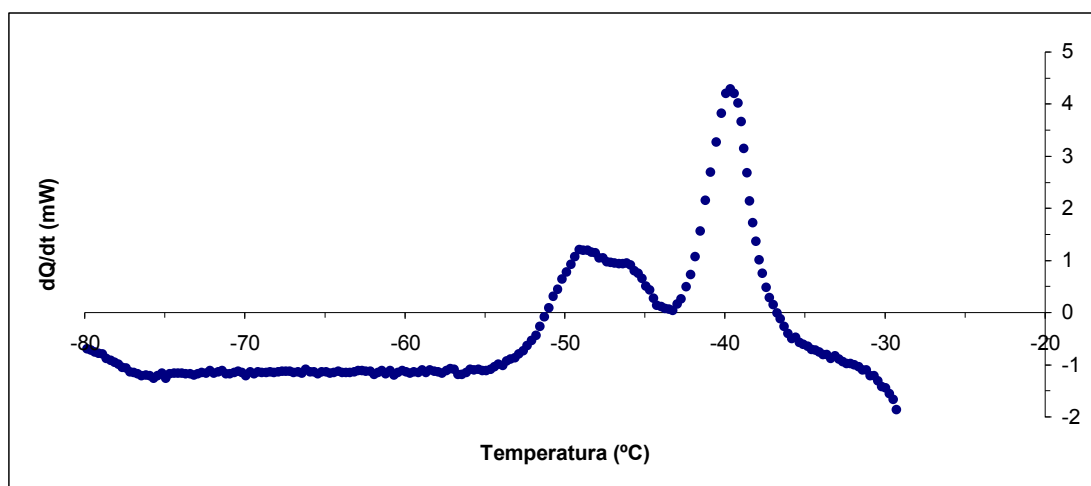


Figura 6.5. Pico de cristalización donde se observa el fenómeno del “doble pico” obtenido en un proceso de calentamiento desde un estado de sólido amorfo de una muestra de PEG 400 calentadas a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para velocidades de calentamiento altas, para 20 y $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, observamos en las representaciones anteriores un pequeño solapamiento de los procesos de cristalización y de fusión mientras que para el resto de velocidades de calentamiento se pueden distinguir bien ambos procesos. Esto se debe a que a velocidades de calentamiento elevadas hay menos tiempo para realizar el cambio de fase y mientras algunas moléculas intentan cristalizar hay otras que ya empiezan a llevar a cabo la fusión, incluso podemos decir que algunas no llegan a cristalizar y pasan directamente de

líquido subenfriado a líquido estable. Este fenómeno se ve agravado para velocidades de calentamiento más altas, 60°C/min, donde ya no se distingue ningún proceso debido a un solapamiento total de los procesos. Este fenómeno lo podemos visualizar en el ejemplo siguiente obtenido para una velocidad de enfriamiento de -40°C/min y una velocidad de calentamiento de 60°C/min, este solapamiento de los procesos se ve facilitado por que hay una disminución del pico de cristalización debido a que como veremos más adelante, el enfriamiento se ha realizado a una velocidad relativamente baja:

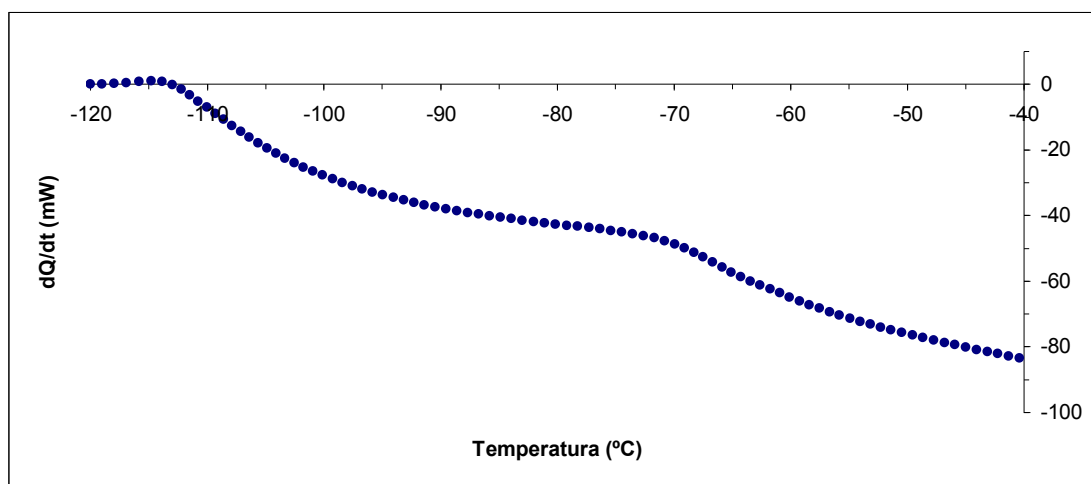


Figura 6.6. Calentamiento de una muestra de PEG 400 a 60 °C/min donde hay un solapamiento de procesos.

Ahora vamos a centrarnos en los procesos de cristalización del ensayo realizado con una velocidad de enfriamiento constante y diferentes velocidades de calentamiento β . Para ello hemos aislado los picos de cristalización del resto de procesos con la ayuda del malek, el resultado obtenido se observa en el gráfico 6.7.

Cabe decir que para aislar los picos de cristalización del resto de procesos hemos introducido en el programa unas líneas de base de forma subjetiva intentado utilizar los mismos criterios para cada uno de los picos. Observamos que la forma de estos ha cambiado, por este motivo intentar hallar en estas representaciones las temperaturas de inicio o fin del proceso a partir de la normativa de la ICTA III sería un error aunque el área de los picos y las temperaturas de pico de cristalización no varían.

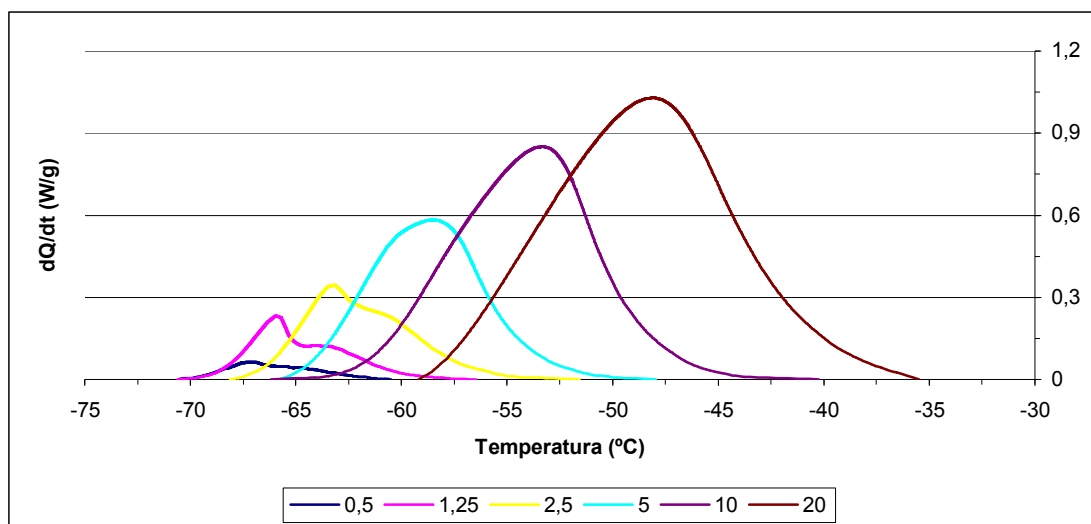


Figura 6.7. Picos de cristalización obtenidos para el PEG 400 enfriado hasta el estado sólido amorfo a una velocidad de enfriamiento constante de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y posteriormente calentado a diferentes velocidades de calentamiento ($0,5 - 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20$) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para obtener este gráfico también hemos normalizado los flujos de calor de cada ensayo, de modo que estamos representando el flujo de calor obtenido por cada gramo de muestra analizada. Podemos observar que a medida que aumentamos la velocidad de calentamiento de la muestra obtenemos picos más grandes y más desplazados hacia temperaturas de cristalización más elevadas. Recordamos que en el apartado 4.1.1.1 hemos visto que el área de los picos de cristalización es directamente proporcional a la entalpía de reacción con lo que teniendo en cuenta que la entalpía de la reacción está totalmente ligada a la cantidad de sustancia que ha cristalizado, se puede decir que la obtención de picos de cristalización mayores debería implicar que ha cristalizado más material. Pero en este caso el hecho de que el área de los picos sea mayor no es indicativo de que hay más cristalización ya que resulta muy lógico pensar que habrá más área de pico a velocidades de calentamiento más elevadas simplemente porque se está sometiendo a la muestra a unos cambios energéticos más fuertes y no por el hecho de que cristalice más material.

Entonces si recordamos la teoría expuesta en el capítulo 4.2.1.1 en un proceso no isotérmico el área de pico se relaciona con la entalpía de la siguiente manera (ec. 4.11):

$$S = \Delta H \cdot \beta$$

donde,

S corresponde al área del pico

ΔH es la entalpía y

β es la velocidad de calentamiento

Con la finalidad de intentar comprobar a que velocidad de calentamiento se obtiene una mejor cristalización y sabiendo que la entalpía del proceso es proporcional al grado de cristalización obtenido realizaremos la siguiente representación:

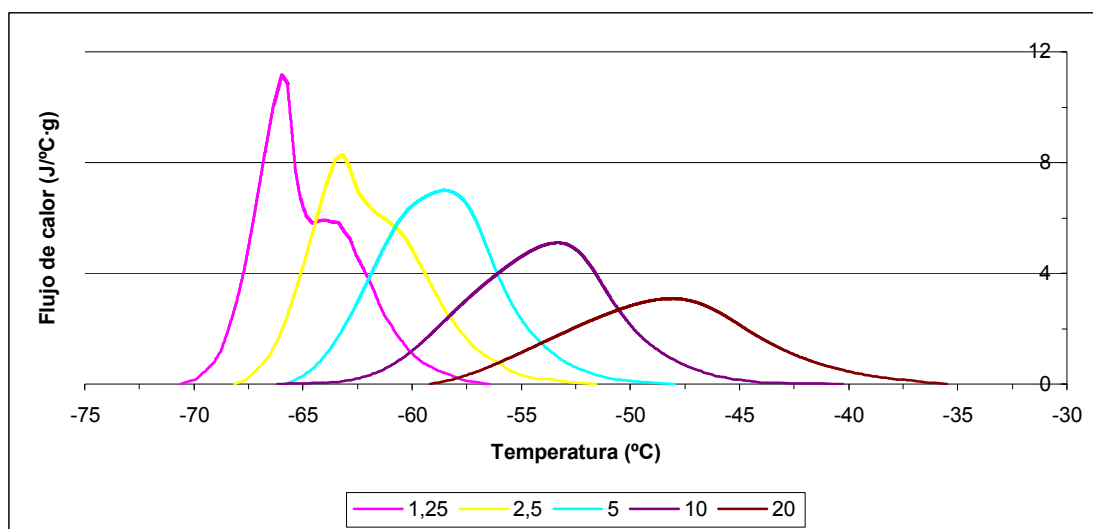


Figura 6.8. Picos de cristalización donde se representa el flujo de calor en (J/(°C g)) obtenido para el PEG 400 enfriado hasta el estado sólido amorfo a una velocidad de enfriamiento constante de - 100 °C/min y posteriormente calentado a diferentes velocidades de calentamiento (1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) °C/min.

Esta representación la hemos obtenido dividiendo cada uno de los picos de cristalización conseguidos anteriormente con el malek entre la velocidad de calentamiento β con la que se ha obtenido el pico, con el fin de aplicar la ecuación anterior ($\Delta H = S / \beta$), de manera que en el gráfico anterior hemos obtenido picos en que se observa el área ligada únicamente a la entalpía ocasionada por la cristalización ya que les hemos descontado el área ligada a la velocidad de calentamiento. En el gráfico 6.8 se cumple que:

$$S = \phi \cdot T^a = \Delta H \Rightarrow \frac{J}{^{\circ}C \cdot g} \cdot ^{\circ}C = \frac{J}{g}$$

Las entalpías obtenidas las vemos resumidas en la tabla siguiente:

Vel. Calentamiento (°C/min)	1,25	2,5	5	10	20
Incremento de entalpía “ΔH” (J/g)	51,69	45,73	47,42	38,98	29,18

Tabla 6.4. Resultados de los incrementos de entalpía obtenidos para cada una de las velocidades de calentamiento que se ha trabajado.

Podemos observar como a velocidades de calentamiento menores se ha obtenido un área mayor de los picos y a medida que esta velocidad aumenta el área, que es equivalente a la entalpía, se va viendo reducida. De forma que a partir de estos gráficos podemos afirmar que a velocidades de calentamiento más bajas el PEG 400 cristaliza mejor que a velocidades de calentamiento más elevadas.

Entonces hemos obtenido una cantidad diferente de sustancia cristalizada para cada velocidad de calentamiento a la que se ha sometido la muestra. Además esta velocidad de calentamiento va directamente ligada con la temperatura que adquiere la muestra, con la cual cosa existe una relación entre la temperatura y el porcentaje de material que ha cristalizado respecto al total obtenido “α” para cada una de las diferentes velocidades de calentamiento empleadas, aunque esta relación no existe respecto a la cantidad de material cristalizado obtenido. La evolución de la fracción cristalizada de material α (porcentaje de material cristalizado) en función de la temperatura se representa como:

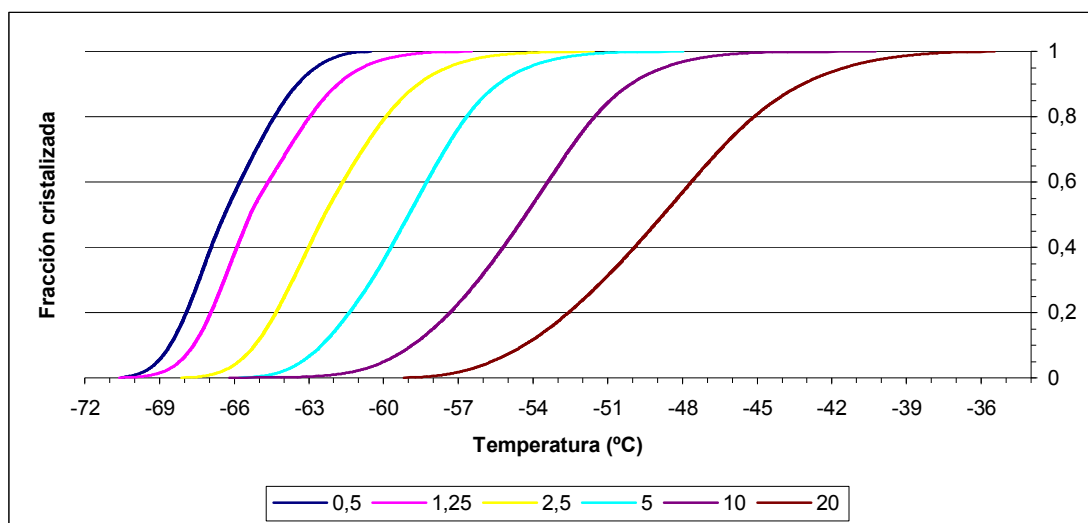


Figura 6.9. α en función de la Tª para vel. de calentamiento (0,5 - 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) ° C/min.

Mediante estas representaciones podemos corroborar como la cristalización empieza a una temperatura inferior a velocidades de calentamiento pequeñas y a medida que esta aumenta, el inicio y el final de la cristalización se desplazan a temperaturas más elevadas. Además podemos añadir que a velocidades de calentamiento inferiores el proceso de cristalización se consigue en un rango más pequeño de temperaturas, aunque no podemos decir que se lleve a cabo más rápidamente puesto que las velocidades de calentamiento son diferentes.

Si analizamos la forma de los resultados obtenidos en el gráfico 6.9 vemos que hay una fase de aceleración y una de desaceleración en el principio y final del proceso de cristalización, estos fenómenos en un principio se podrían asociar a que hay una nucleación y un posterior crecimiento. Si recordamos que se había considerado que como en la cristalización del PEG 400 se parte de un material sólido, no hay prácticamente nucleación ya que habrán núcleos preexistentes a partir de los cuales se pueda realizar el crecimiento cristalino, podemos pensar que se llega a una situación contradictoria. De hecho si se hubiesen obtenido los resultados de la figura 6.9 en régimen isotérmico sí que probablemente serían debidos a fenómenos de nucleación y crecimiento ya que en este caso la temperatura permanece constante en todo el proceso. En nuestro caso realizamos un calentamiento constante con lo que la primera fase de aceleración puede explicarse debido a la influencia de la temperatura en la cristalización. Más adelante se estudiará como influye la temperatura en el mecanismo de cristalización. También puede suceder una combinación de las dos hipótesis, es decir que haya algo de nucleación y a su vez haya una influencia de la temperatura. Por supuesto que el hecho de una desaceleración al final del proceso se debe a que cada vez van quedando menos moléculas que puedan adherirse a los núcleos cristalinos y esto hace que el crecimiento cristalino se vea limitado y vaya disminuyendo paulatinamente.

Otra manera de visualizar la evolución de la fracción cristalizada respecto a la temperatura es de forma proporcional respecto a una base. Esto se puede realizar representando por ejemplo el logaritmo neperiano de α en función de la temperatura. El resultado obtenido se observa a continuación:

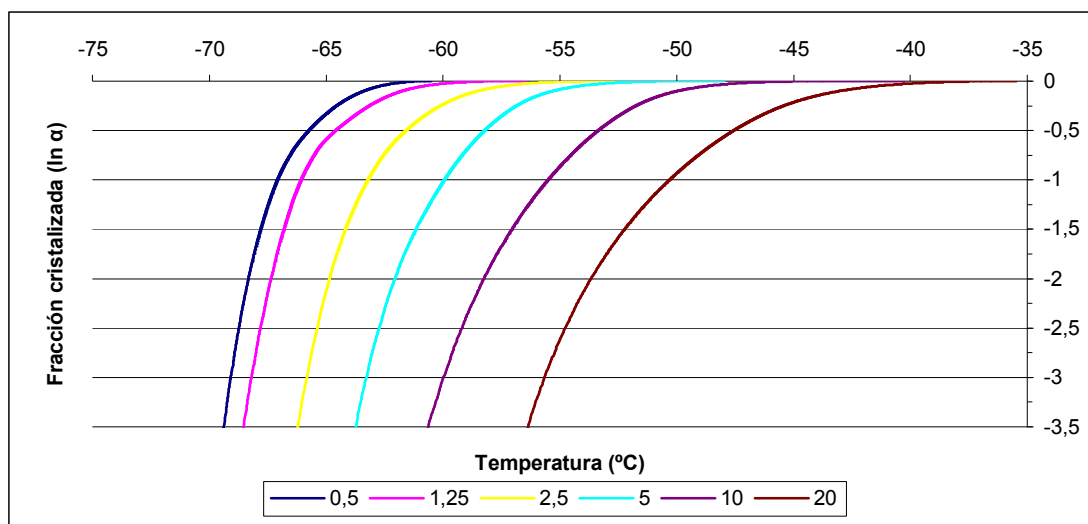


Figura 6.10. Ln(α) en función de la T^a para vel. de calentamiento (0,5 - 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) ° C/min.

El logaritmo neperiano de $\alpha = 0,03$ es aproximadamente de -3,5 con lo que si nos trasladamos a la figura 6.9 observamos que para una $\alpha = 0,03$ el proceso de cristalización se encuentra en plena fase de aceleración, sin embargo en la figura 6.10 vemos como no se observa esta aceleración. De este modo se comprueba como estudiando la progresión de la fracción cristalizada de forma proporcional se obtiene una evolución lineal, que en nuestro caso, como hemos utilizado el logaritmo neperiano, implica que hay un incremento continuo de 2,7 veces, y que este incremento es constante hasta la parte final del proceso donde la progresión de la fracción cristalizada disminuye hasta anularse. Estos resultados únicamente sugieren un crecimiento cristalino proporcional y continuo, el cual va menguando hasta el final de la cristalización.

Por otro lado, para poder valorar si la velocidad de enfriamiento a la que ha sido sometida la muestra de PEG 400 antes de llevar a cabo la cristalización por calentamiento influye en este proceso de cristalización, se ha realizado un ensayo en el que se somete la muestra de PEG 400 a diferentes velocidades de enfriamiento hasta el estado de sólido amorfo y posteriormente se calienta siempre a una velocidad de calentamiento constante de 10° C/min. Los resultados normalizados obtenidos para cada gramo de muestra estudiado se pueden ver en la gráfica siguiente:

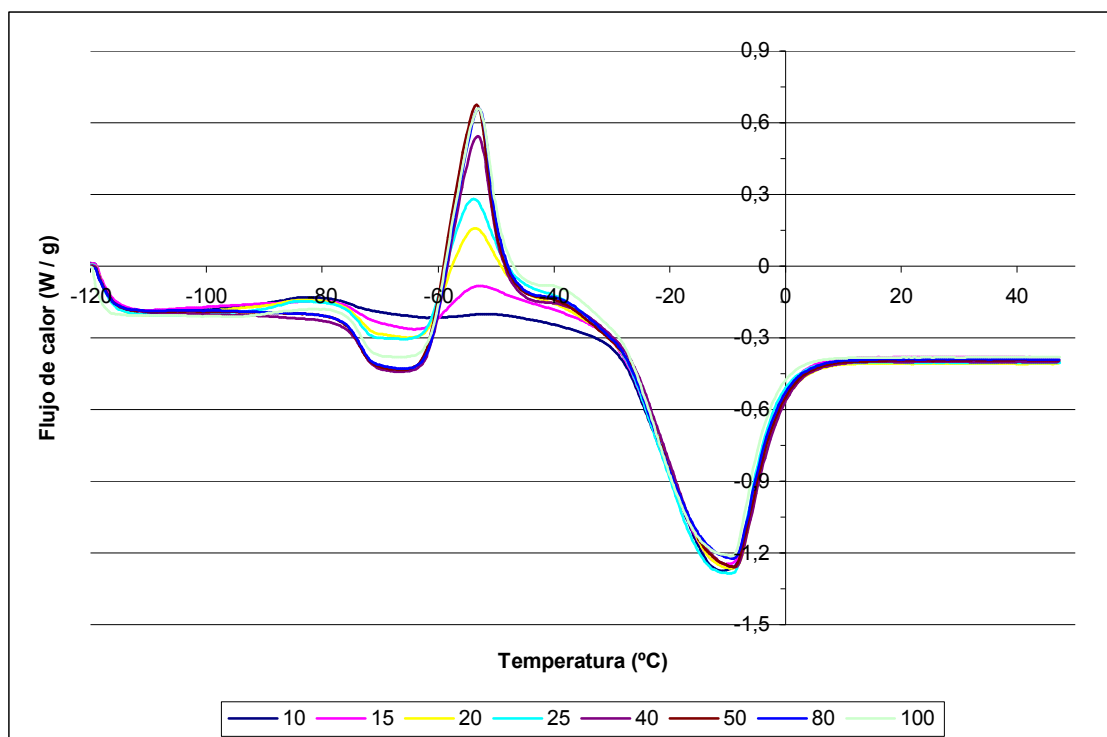


Figura 6.11. Proceso de calentamiento siempre constante a 10° C/min donde cada muestra de PEG 400 se ha enfriado previamente a diferentes vel. de enfriamiento - (10 - 15 - 20 - 25 - 40 - 50 - 80 - 100) ° C/min.

Podemos observar que todas las temperaturas de inicio, final o de pico de procesos prácticamente coinciden para todas las velocidades de enfriamiento con la cual cosa podemos decir de forma cualitativa que la velocidad de enfriamiento no influye en el comienzo, final o pico de las transiciones termodinámicas.

Si nos centramos en los picos correspondientes a la cristalización podemos observar que hay una relación del área del pico con la velocidad de enfriamiento, donde el pico que presenta una mayor área es el que se ha enfriado más rápido y viceversa. Además en este caso el hecho de que el área del pico de cristalización tienda a aumentar a medida que aumentamos la velocidad de enfriamiento es indicativo de que ha cristalizado más material ya que en todos los ensayos se ha trabajado con la misma velocidad de calentamiento y esto hace que el área de los picos sea directamente proporcional a la entalpía del proceso ya que al llevar a cabo la cristalización en este caso únicamente se observarán las variaciones del flujo de calor debidas a la variación de entalpía y no resultaran significativas las variaciones debidas al gradiente de temperatura generado

por las diferentes velocidades de calentamiento ya que estamos trabajando siempre con la misma.

Podemos explicar este suceso estudiando gráficamente los procesos de enfriamiento:

- Para velocidades de enfriamiento altas superiores a $-50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como por ejemplo para una velocidad de $-80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtenemos:

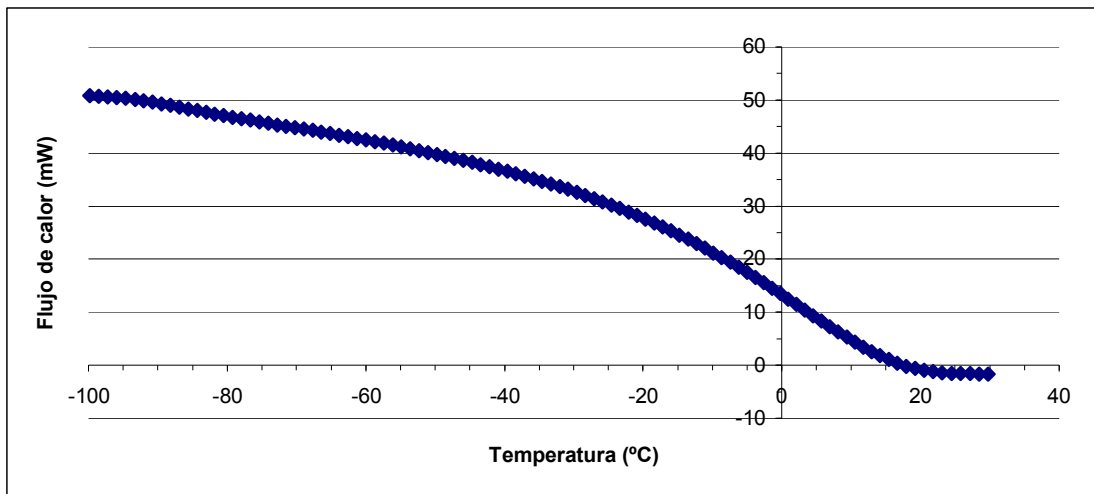


Figura 6.12. Proceso de enfriamiento del PEG 400 a una velocidad de $-80^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- Para velocidades de enfriamiento intermedias de -35 a $-50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como por ejemplo para una velocidad de $-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtenemos:

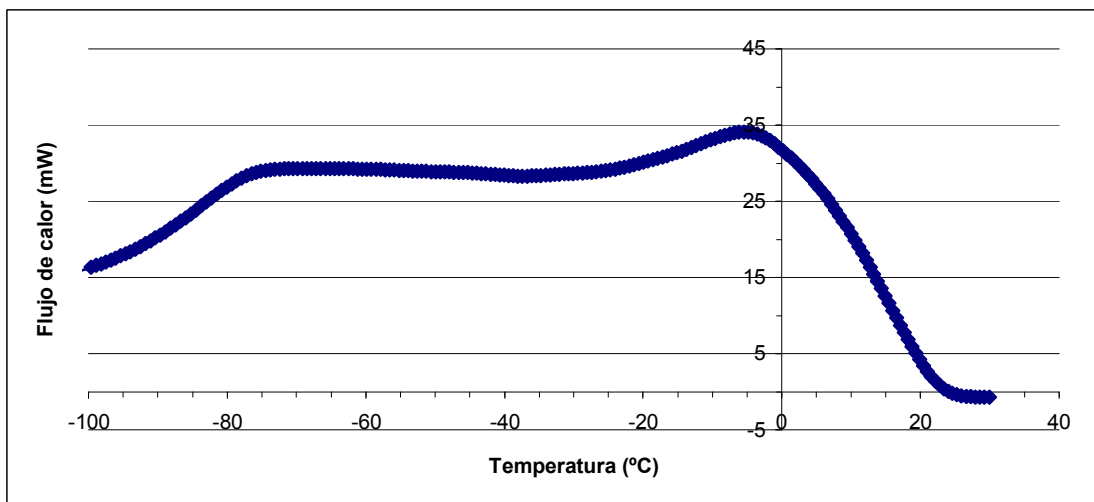


Figura 6.13. Proceso de enfriamiento del PEG 400 a una velocidad de $-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- Para velocidades de enfriamiento bajas, inferiores a $-35^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como por ejemplo para una velocidad de $-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ obtenemos:

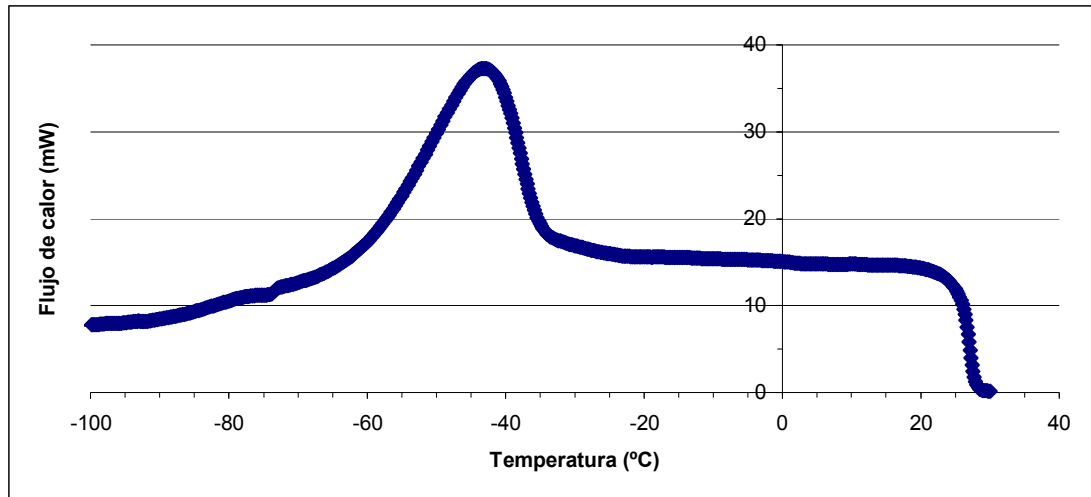


Figura 6.14. Proceso de enfriamiento del PEG 400 a una velocidad de $-15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Si observamos las representaciones podemos ver como cuando enfriamos la muestra a velocidades de enfriamiento bajas obtenemos un pico exotérmico que solo puede ser debido a que obtenemos una cristalización de la muestra durante el enfriamiento, con la cual cosa muy poco porcentaje de muestra conseguirá llegar al estado de sólido amorfo y esto por consiguiente hará que en el proceso de calentamiento obtengamos un pico de cristalización muy pequeño, ya que la mayor parte del material ya habrá cristalizado durante el enfriamiento.

Cuando enfriamos la muestra a velocidades altas observamos como no se produce ningún pico de cristalización con la cual cosa nos da pie a creer que la mayor parte de la muestra estudiada habrá llegado a alcanzar un estado de sólido amorfo de manera que en el posterior calentamiento se llevará a cavo la mayor parte de la cristalización de la muestra.

Para enfriamientos a velocidades intermedias parece como si se viesan entrelazados los dos fenómenos anteriores, es decir que observamos que una parte del material pasa a un estado cristalino y otra parte pasa un estado vítreo.

Esto explica porque para velocidades de enfriamiento bajas en el posterior calentamiento observamos picos de cristalización pequeños y mientras aumentamos la velocidad de enfriamiento en el posterior calentamiento los picos de cristalización van aumentando hasta que se consigue un máximo a una velocidad de $-50^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ya que a partir de esta velocidad es cuando conseguimos que toda o la mayor parte de la muestra llegue a su estado vítreo y por tanto a partir de esta velocidad es cuando en el calentamiento posterior veremos la cristalización de la muestra por completo.

6.1.2 La energía de activación.

La energía de activación es la energía mínima que deben poseer las entidades químicas (átomos, moléculas, iones o radicales) para producir una reacción química. La energía de activación representa una barrera energética que tiene que ser sobrepasada para que la reacción tenga lugar. En nuestro caso no llevamos a cabo una reacción química, pero también debemos superar una barrera energética para que pueda llevarse a cabo el proceso de cristalización. Por eso el conocimiento de esta energía es de interés para entender mejor la cristalización de nuestra sustancia.

Mediante el Calvel.exe a partir de los ficheros obtenidos con el Malek.exe hemos calculado la energía aparente de activación “ E_a ” necesaria para llevar a cabo el proceso de cristalización utilizando dos métodos diferentes:

- Método isoconversional para calentamientos.

Recordamos que este método se basa en relacionar el flujo de calor del DSC con la fracción transformada y la entalpía del proceso a partir de la ecuación cinética fundamental y expresando la constante de velocidad mediante Arrhenius (ec 4.30):

$$\ln(\dot{Q}/\Delta H) = - E_a \frac{1}{RT} + \ln(K_0 \cdot f(\alpha))$$

Si suponemos que la función $f(\alpha)$ depende solo de la fracción transformada y no de la temperatura obtenemos un comportamiento lineal de la ecuación anterior,

$$\ln(\emptyset/\Delta H) = - E_a \frac{1}{RT} + ct$$

De forma que para cada valor de fracción transformada podemos encontrar un valor de E_a representando el $\ln(\emptyset/\Delta H)$ frente a $1/(RT)$ y posteriormente representamos los resultados obtenidos de E_a para cada valor de fracción transformada.

Este método es equivalente al conocido como el “método de múltiples barridos” que hemos podido ver en algunos artículos. Si hacemos la representación conjunta del $\ln(\emptyset/\Delta H)$ en función de $1/(RT)$ obtenida para cada ensayo con diferentes velocidades de calentamiento obtenemos:

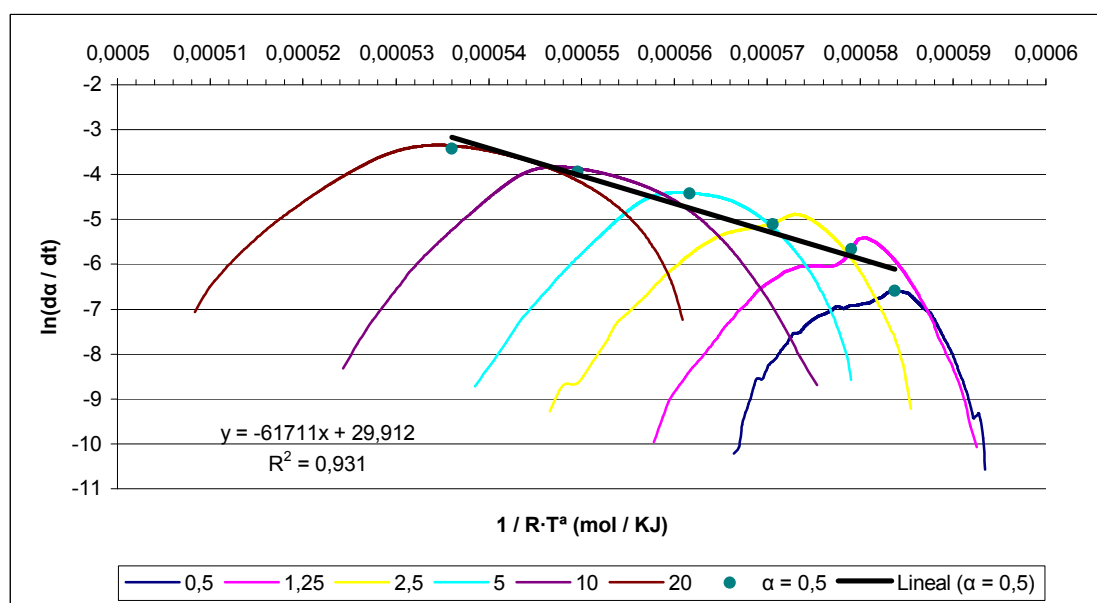


Figura 6.15. Representación del $\ln(da/dt)$ en función de $1/RT^a$ para los ensayos con diferentes velocidades de calentamiento con el fin de aplicar el método de los múltiples barridos. En este caso se muestra como ejemplo el ajuste lineal obtenido para una fracción cristalizada de 0,5.

Los puntos señalados corresponden a la obtención de una fracción cristalizada de 0,5 en cada ensayo por separado, vemos que estos puntos se pueden ajustar a una recta cuyo pendiente (61.711 KJ / mol) es igual a la energía de activación aparente de la reacción de cristalización. Podemos repetir este procedimiento para cada una de las fracciones

crystalizadas que nos interese (múltiples barridos) y obtener un valor de energía aparente de activación para cada una de las fracciones cristalizadas estudiadas.

Además la figura 6.15 nos aporta información adicional puesto que se puede observar la evolución de la velocidad de la reacción con la temperatura.

A continuación podemos visualizar los resultados calculados de la energía de activación en función de la fracción cristalizada para la que se han obtenido:

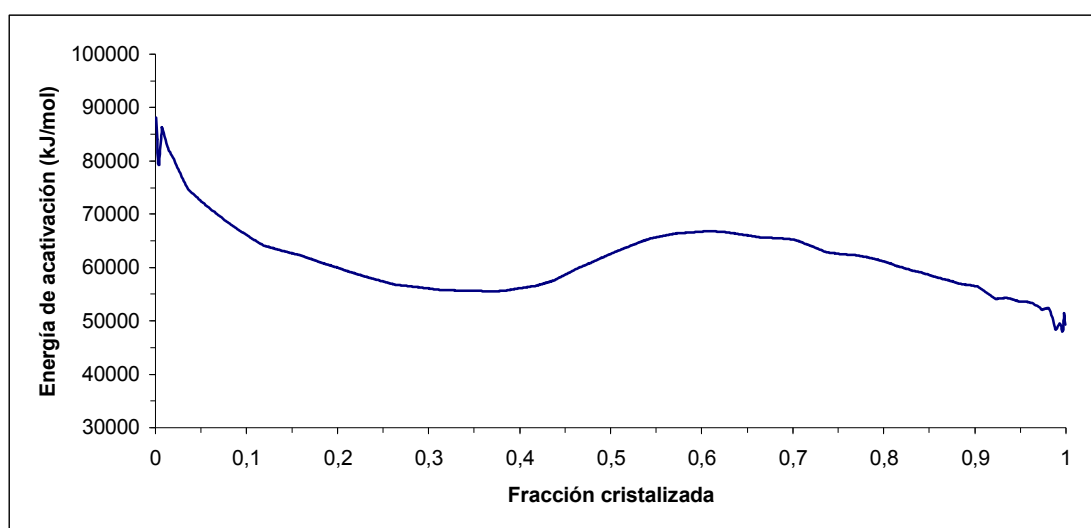


Figura 6.16. Representación de la energía de activación obtenida para cada fracción transformada “método isoconvensional”.

Observando el gráfico obtenido vemos que la tendencia del global de los datos es de oscilar entorno a una energía de activación, es decir que la energía de activación tiende a mantenerse constante para una amplia gama de fracciones cristalizadas. También observamos que para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno los valores obtenidos de la energía de activación se desvían del centro de gravedad de los datos, esto se debe a que el flujo térmico suele tender a cero en estos márgenes, además en fracciones transformadas bajas el error relativo en la determinación de la fracción es mayor.

Como que no hay una invariabilidad de los resultados obtenidos de la energía de activación pero si que los datos oscilan entorno a un valor de esta, podemos considerar

un único resultado de la energía de activación, de modo que hemos hecho un promedio de los datos descartando los cercanos a cero y a uno ya que tienen mucho error. El resultado obtenido es:

Energía de activación (kJ / mol)	61.465
----------------------------------	--------

- Método de Kissinger y Ozawa.

Como se ha expuesto en el apartado 4.3.1.2 el método de Ozawa se obtiene de la representación del $\ln(\beta)$ frente a $-1/(T_p R)$ obteniendo la siguiente recta (ec. 4.28):

$$\ln(\beta) = -E \frac{1}{RT_p} + ct$$

$$Y = -b X + a$$

Donde el valor de la energía de activación equivale al valor del pendiente b.

El método de Kissinger es muy similar y consiste en la representación del $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $-1/(T_p R)$ obteniendo la siguiente recta (ec. 4.27):

$$\ln(\beta/T_p^2) = -E \frac{1}{RT_p} + ct$$

$$Y = -b X + a$$

Donde el valor de la energía de activación equivale al valor del pendiente b.

Las representaciones obtenidas mediante los dos métodos las podemos ver a continuación:

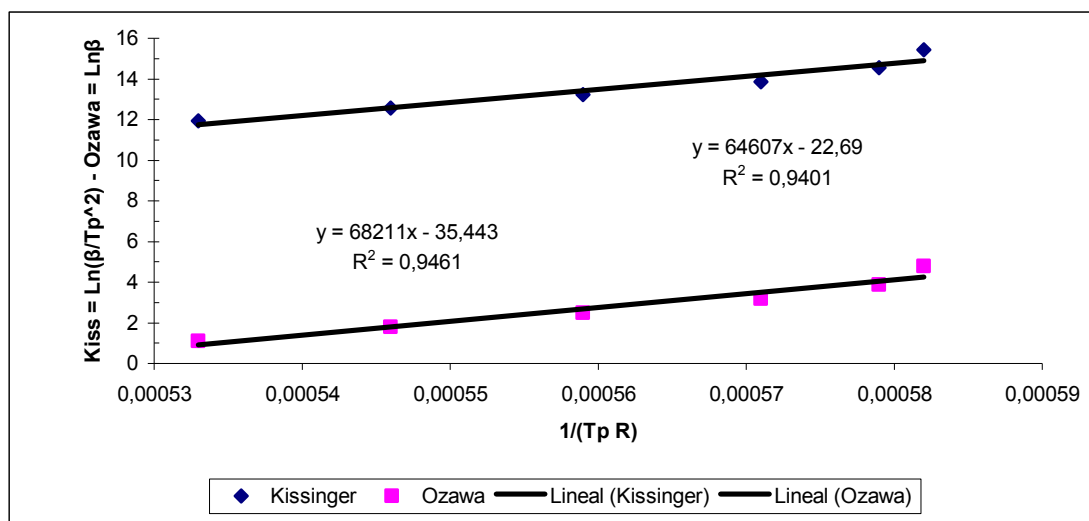


Figura 6.17. Representación gráfica del $\ln(\beta)$ en función de $1/T_p R$ para aplicar el método de Ozawa (recta inferior) y del $\ln(\beta/T_p^2)$ en función de $1/T_p R$ para aplicar el método de Kissinger (recta superior).

Los resultados obtenidos los podemos ver resumidos a continuación:

Energía activación “Ozawa” (kJ/mol)	68.211
Energía activación “Kissinger” (kJ/mol)	64.607

Podemos comprobar que el resultado obtenido de la energía de activación por el método de Ozawa es ligeramente superior al de Kissinger y en los dos casos las rectas obtenidas se ajustan bien a los puntos experimentales tal y como queda reflejado en los coeficientes de correlación que son superiores a 0,9.

Comparando los valores obtenidos por el método isoconvensional para cristalizaciones por calentamiento y los métodos de Kissinger-Ozawa vemos que el resultado del método isoconvensional se aproxima aunque es ligeramente inferior.

Los métodos de Kissinger y Ozawa son muy conocidos y utilizados en la bibliografía para la obtención de la energía de activación en procesos de calentamiento con la cual cosa están muy contrastados y serán más fiables que los obtenidos por el método isoconvensional, que como hemos dicho anteriormente vemos que nos cuesta encontrar

una energía de activación constante y esto hace que supongamos que los resultados tienen cierto error.

Consideraremos que la energía de activación es constante y los valores de que utilizaremos de esta para cálculos posteriores serán los obtenidos por el método de Kissinger ($E_a = 64.607$ KJ/mo) ya que son fiables y están intermedios entre los obtenidos por el método isoconversional y por Ozawa.

Cabe añadir que podríamos creer que la energía aparente de activación pudiera verse afectada por la velocidad de enfriamiento a la que se ha sometido la muestra antes de la cristalización por calentamiento la cual cosa no es cierta. En el gráfico 6.11 hemos podido observar como las temperaturas de pico de cristalización se mantienen constantes en un valor fijo independientemente de la velocidad de enfriamiento a la que hemos sometido la muestra. Esto implica que las temperaturas de pico de cristalización solo se ven influidas por la velocidad de calentamiento sin que la velocidad con que se ha realizado el previo enfriamiento tenga ninguna influencia.

Si trasladamos todos estos conceptos por ejemplo al método de Ozawa podemos llegar fácilmente a la conclusión de que los valores obtenidos para el eje de las X y de las Y serán siempre iguales para cualquier velocidad de enfriamiento a la que se someta la muestra antes del calentamiento a una misma velocidad constante y por lo tanto el pendiente o la energía aparente de activación obtenida a partir de los valores de X y de Y siempre se mantendrá constante.

6.1.3 Modelización del proceso de cristalización

Pretendemos modelizar la cristalización del PEG 400 con la finalidad de facilitar la comprensión y el estudio del comportamiento de este proceso. Intentaremos reproducir el mecanismo de cristalización a partir del modelo de JMAE que, como hemos dicho anteriormente, se basa en el dominio de las etapas de nucleación y crecimiento cristalino. La cristalización del PEG 400 en un principio suponemos que estará gobernada por el crecimiento cristalino de los núcleos sólidos preexistentes y por lo tanto creemos que prácticamente no habrá nucleación, pero de todos modos

consideramos que el modelo de JMAE será válido para realizar la modelización ya que en la bibliografía hemos comprobado como se ha utilizado en otros polímeros.

Primeramente realizaremos la modelización a partir del estudio de la forma de la función $f(\alpha)$ utilizando las curvas L-L. Una vez tengamos la representación de esta función obtenida a partir de los datos experimentales intentaremos ajustarla a partir del modelo JMAE de forma que ajustando los resultados experimentales con los predichos por el modelo si conseguimos que haya un buen ajuste entre ellos podremos calcular los valores de K_0 y n , de esta manera podremos predecir una amplia gama de reacciones de cristalización para el PEG 400 utilizando el modelo de JMAE sin necesidad de llevar a cabo más experimentos en el laboratorio.

Posteriormente realizaremos una modelización a partir de la teoría de Ozawa o curvas LL-L, en este caso se obtienen una curvas que en el caso que se ajusten bien a unas rectas nos serán útiles para calcular los valores del exponente n que mejor describe a los datos experimentales y que es indispensable para aplicar el modelo de JMAE.

6.1.3.1 Curvas L-L

Para estudiar la forma de la función $f(\alpha)$ a partir de las curvas L-L, tal y como se ha expuesto en el apartado 4.5.2.1, tenemos que representar gráficamente el $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$. La obtención de valores del $-\ln(1-\alpha)$ no supone ningún inconveniente, sin embargo para el cálculo del $\ln(K_0f(\alpha))$ se utilizarán diferentes sistemas según si pretendemos calcularlo a partir de los datos experimentales o a partir del modelo.

- A partir de los datos experimentales tendremos que utilizar la ecuación 4.59:

$$\ln|K_0f(\alpha)| = \ln \frac{d\alpha}{dt} + \frac{E}{RT}$$

Si recuperamos la ecuación 4.15 podemos ver que la velocidad de cristalización $d\alpha/dt$ se puede describir como $\phi/\Delta H$, de modo que conocemos todos los términos para poder calcular $\ln(K_0 f(\alpha))$ a partir de los datos experimentales.

Hay que comentar que las unidades utilizadas son:

$$\ln\left(\frac{\phi}{\Delta H}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{W/g}{W \cdot s/g}\right) = \ln\left(\frac{J/s \cdot g}{J/g}\right) = \ln(s^{-1})$$

$$\frac{E}{RT} \Rightarrow \frac{J/mol}{\frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}$$

Cabe decir que la ecuación 4.59 es adimensional, por este motivo no es un error sumar $\ln(\phi/\Delta H) + E/(RT)$ que tienen unidades diferentes, aunque sí que debemos aplicar las unidades descritas anteriormente para que los resultados sean coherentes ya que esta ecuación deriva de la ecuación cinética fundamental combinada con la de Arrhenius de modo que debemos respetar las unidades de estas:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = s^{-1}$$

Como la fracción cristalizada α es adimensional, la velocidad de la reacción $d\alpha/dt$ se expresa en s^{-1} de modo que $K(T)$ y por lo tanto K_0 habrá que expresarlas también en s^{-1} teniendo en cuenta que, como hemos visto, $E/(RT)$ tampoco tiene unidades ya que quedan anuladas.

Es importante hacer énfasis en que se ha considerado que la constante de velocidad sigue una ecuación del tipo Arrhenius con la cual cosa variará su valor en función de la temperatura de modo que $K = K(T)$. Tal y como se ha expuesto en el apartado 4.2.1.2 Arrhenius se considera válida para una cristalización por calentamiento a partir de núcleos preexistentes como es nuestro caso.

Los resultados obtenidos los vemos en el gráfico siguiente:

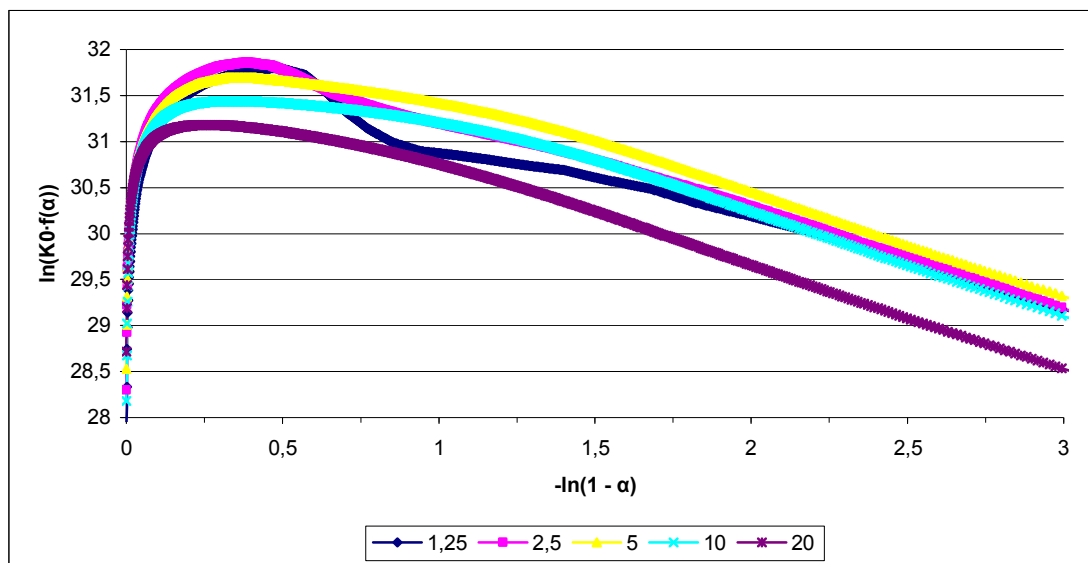


Figura 6.18. Representación gráfica del $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ “curvas L-L” para los diferentes ensayos realizados a unas velocidades de calentamiento de (1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) °C / min.

Hacemos un pequeño paréntesis para comentar que en la bibliografía a veces se utiliza la ecuación 4.59 para estudiar la dependencia de la velocidad de la reacción con la fracción transformada a partir de:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln |K_0 f(\alpha)| - \frac{E}{RT}$$

Entonces representando $\ln(d\alpha / dt)$ en función del $-\ln(1-\alpha)$ obtenemos los resultados que se muestran en el gráfico 6.19. Cabe decir que como los dos ejes de este gráfico están en escala logarítmica la interpretación de los resultados puede resultar engañosa, por este motivo hemos querido complementar la relación de la velocidad de cristalización con la fracción cristalizada mediante el gráfico 6.20 donde se muestran los resultados obtenidos directamente a partir de los cálculos realizados.

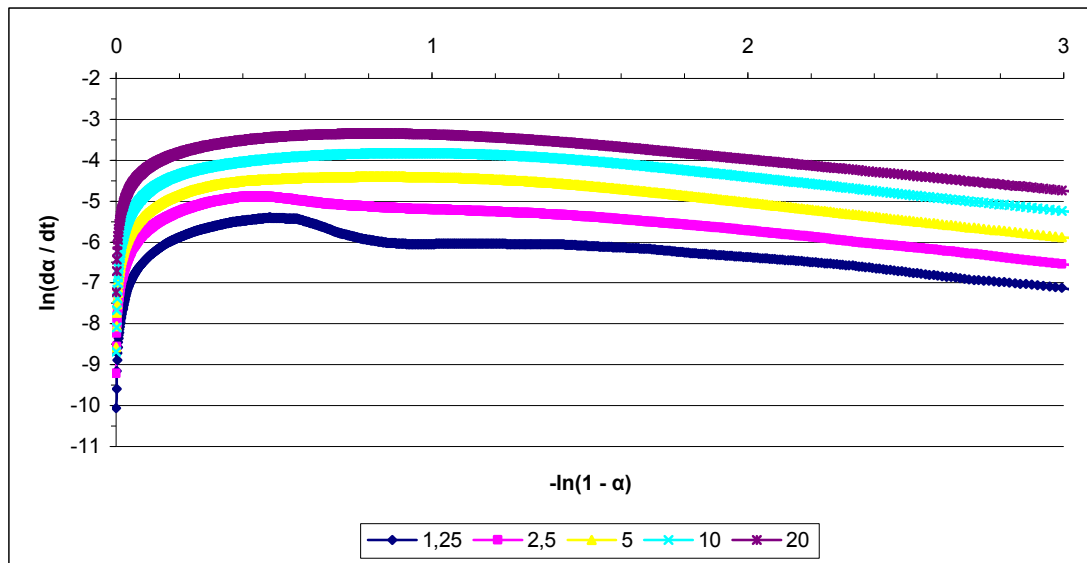


Figura 6.19. Representación gráfica del $\ln(da/dt)$ en función del $-\ln(1-\alpha)$ para las diferentes velocidades de calentamiento con que hemos trabajado (1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) °C / min.

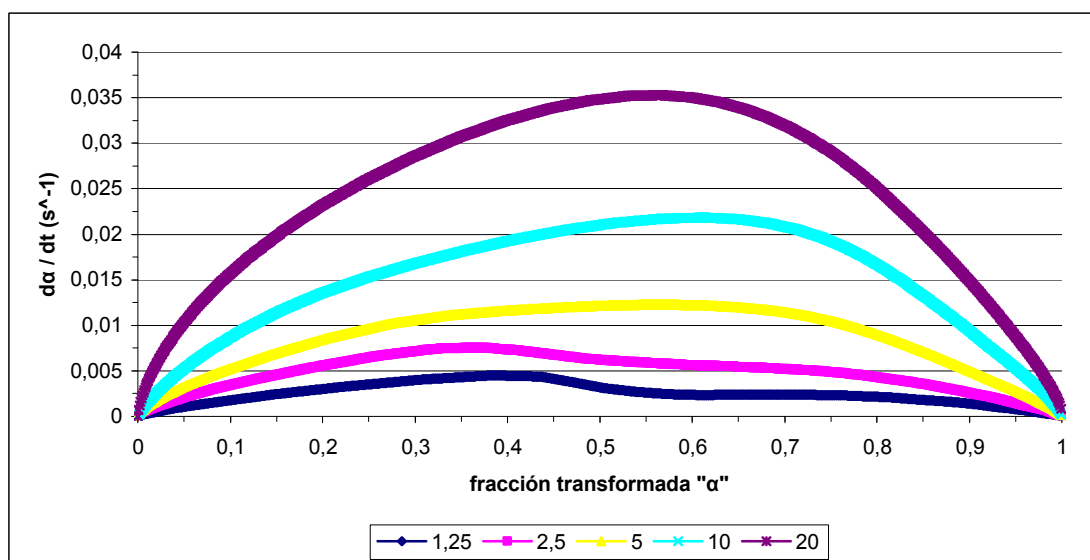


Figura 6.20. Representación gráfica de la velocidad de transformación en función de " α " para las diferentes velocidades de calentamiento con que hemos trabajado (1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20) °C / min.

- A partir del modelo:

En el caso del modelo de JMAE aplicamos la ecuación 4.20:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha) \left| -\ln(1-\alpha) \right|^{\frac{n-1}{n}}$$

Los resultados obtenidos de esta expresión en función del $-\ln(1-\alpha)$ para valores del exponente de Avrami comprendidos entre 1,2 y 2 se pueden ver representados en la figura 6.21. Si hacemos una comparativa de los resultados obtenidos en la figura 6.21 con los de la figura 6.18 podemos ver de forma cualitativa que las primeras etapas de cristalización podrían describirse con valores de n superiores a 2 mientras que las etapas posteriores quedan mejor definidas con una n alrededor de 1,3. A partir de la tabla 4.1 podemos afirmar que estos valores sugieren una nucleación y un crecimiento uni o bidimensional.

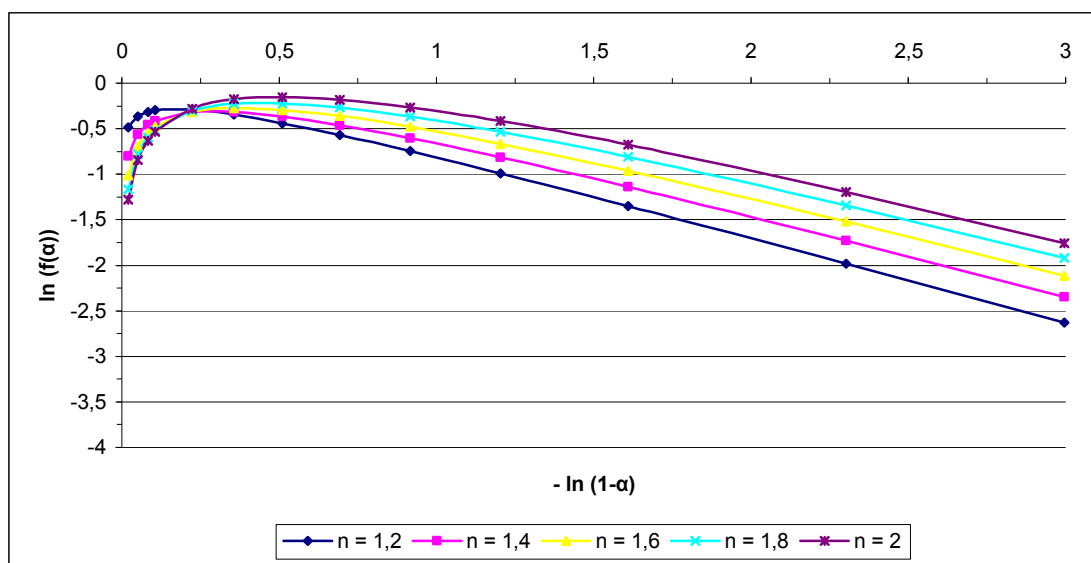


Figura 6.21. Representación de los gráficos L-L utilizando, para describir el mecanismo de cristalización, el modelo de JMAE para diferentes valores del exponente de Avrami “n”.

Si consideramos que la cristalización sigue una ley de reacción de orden “n” considerando:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

En la figura 6.22 se muestran los resultados obtenidos al representar esta función de forma logarítmica en función del $-\ln(1-\alpha)$ para exponentes comprendidos entre 0,6 y 1,6. Si comparamos este gráfico con el de la figura 6.18 obtendríamos el mejor ajuste con valores alrededor de 1. Hay que comentar que los resultados obtenidos en la figura 6.22 sugieren una reacción de cristalización heterogénea, es decir que hay núcleos

preexistentes y que la cristalización viene gobernada por un crecimiento cristalino de estos núcleos.

Para no crear confusiones queremos aclarar que los valores de n obtenidos en este gráfico no son equivalentes a los valores del exponente n de Avrami puesto que no se está considerando un modelo basado en la expresión de JMAE.

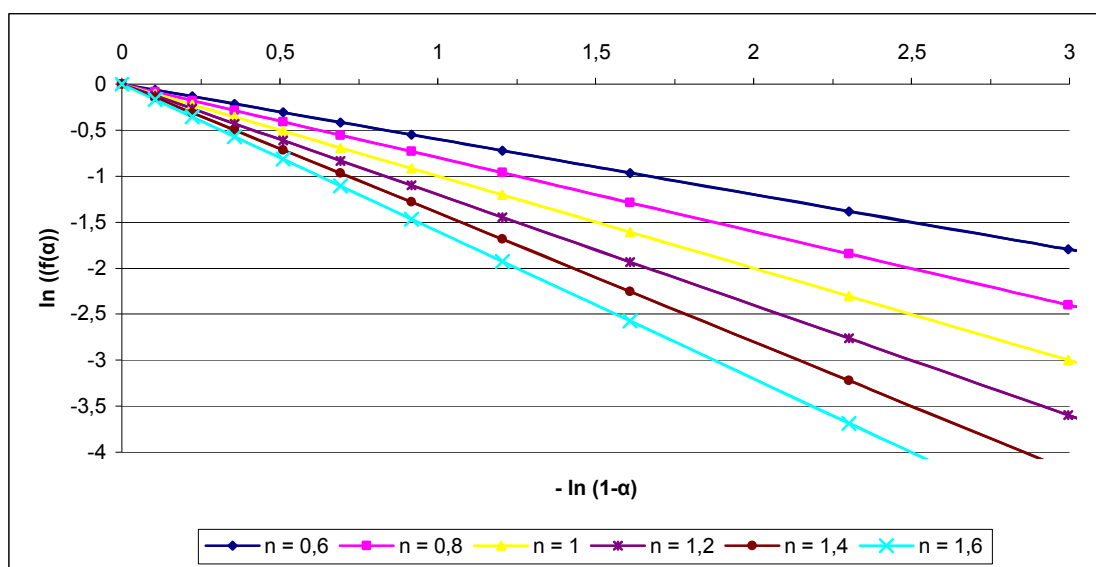


Figura 6.22. Representación de los gráficos L-L para una reacción de orden n definiendo el mecanismo de cristalización como $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$.

La determinación de las curvas L-L permite establecer la dependencia existente de la función $f(\alpha)$ con la fracción cristalizada. Si admitimos que se cumple el modelo de JMAE, ya que los resultados obtenidos en las curvas L-L de forma experimental (figura 6.18) se asemejan más con los resultados obtenidos a partir del modelo de JMAE (figura 6.21), esta dependencia nos puede conducir hasta el cálculo del exponente cinético de Avrami y por consiguiente al conocimiento del mecanismo de cristalización.

Para calcular el $\ln(K_0f(\alpha))$ a partir del modelo de JMAE aplicamos la ecuación 4.20. Con el fin de poder hacer la representación gráfica a partir del modelo, tomamos en un principio para n y K_0 un valor de 1.

Si representamos en el mismo gráfico los resultados de $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ para los datos experimentales y para el modelo podemos ir variando los valores de n y K_0 hasta conseguir que la representación obtenida a partir del modelo se ajuste lo máximo posible a la experimental.

Este procedimiento lo repetimos para cada una de las velocidades de calentamiento con las que hemos trabajado. Se han realizado las representaciones utilizando tres valores diferentes del exponente n , uno para que el modelo se ajuste a los datos experimentales en la fase inicial de la cristalización, otro para la fase final y por último se intenta obtener un valor de n para ajustarse lo mejor posible al conjunto de los datos experimentales. Los resultados obtenidos los podemos ver de forma gráfica a continuación:

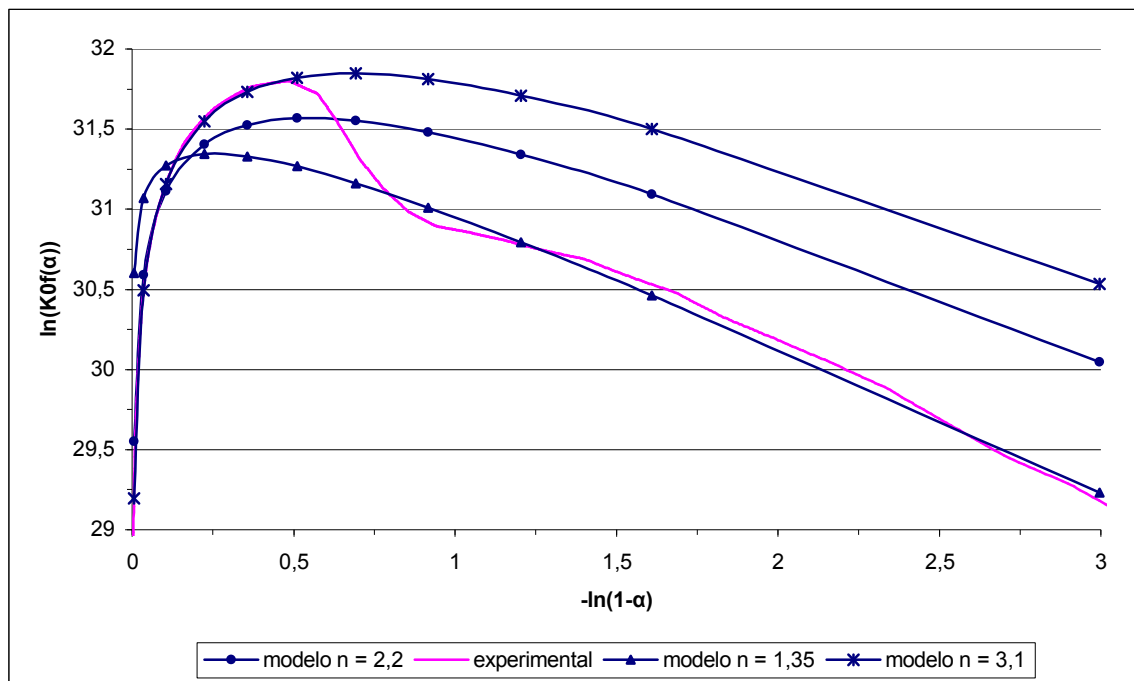


Figura 6.23. Comparación del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curvas L-L” obtenidas a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una velocidad de calentamiento constante de $1,25^\circ \text{C} / \text{min}$ con las obtenidas a partir del modelo de JMAE utilizando diferentes n .

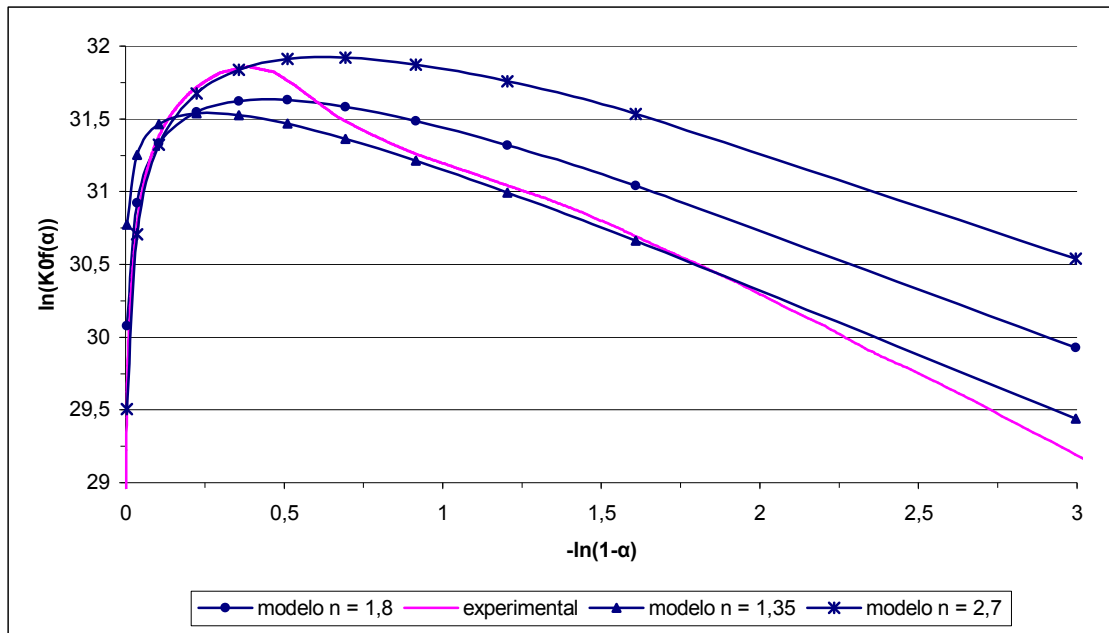


Figura 6.24. Comparación del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curvas L-L” obtenidas a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una velocidad de calentamiento constante de $2,5^\circ\text{C} / \text{min}$ con las obtenidas a partir del modelo de JMAE utilizando diferentes n .

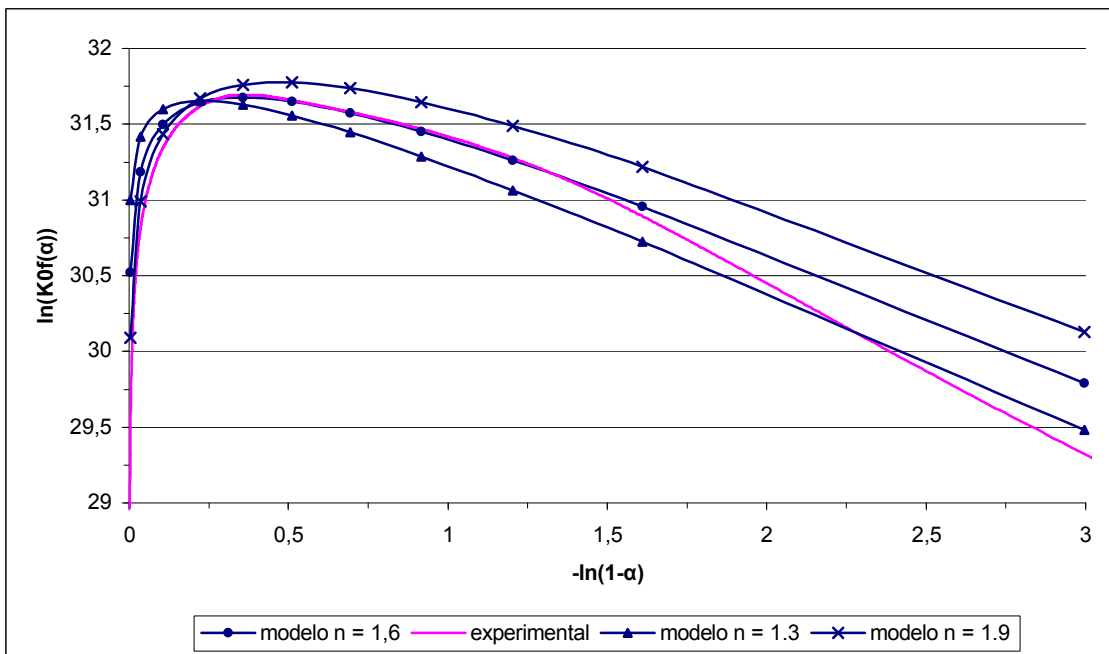


Figura 6.25. Comparación del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curvas L-L” obtenidas a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una velocidad de calentamiento constante de $5^\circ\text{C} / \text{min}$ con las obtenidas a partir del modelo de JMAE utilizando diferentes n .

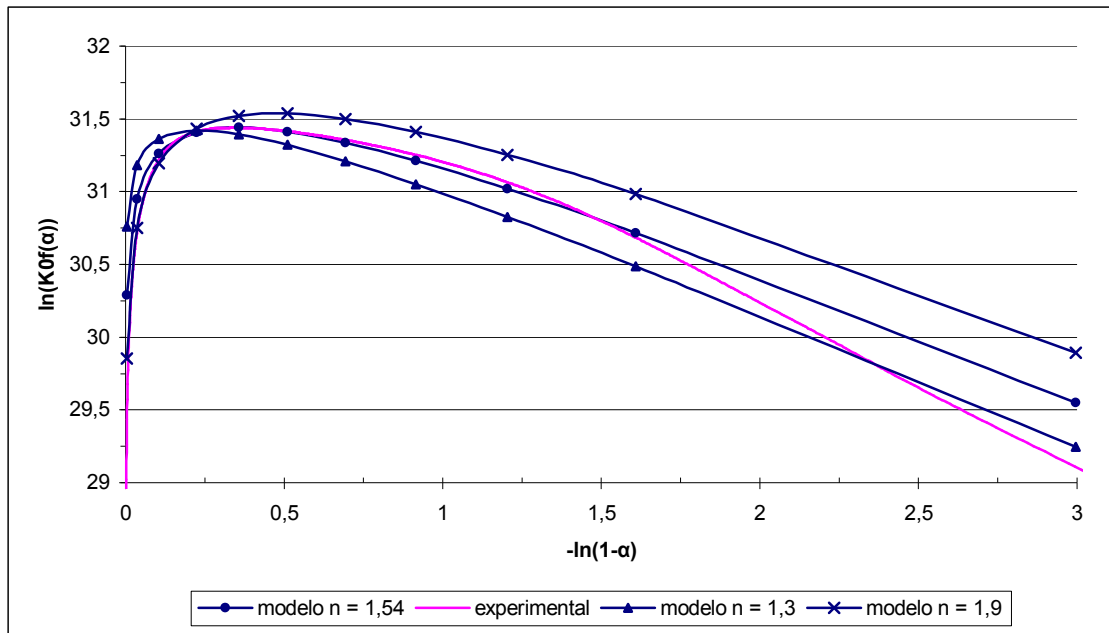


Figura 6.26. Comparación del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curvas L-L” obtenidas a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ con las obtenidas a partir del modelo de JMAE utilizando diferentes n .

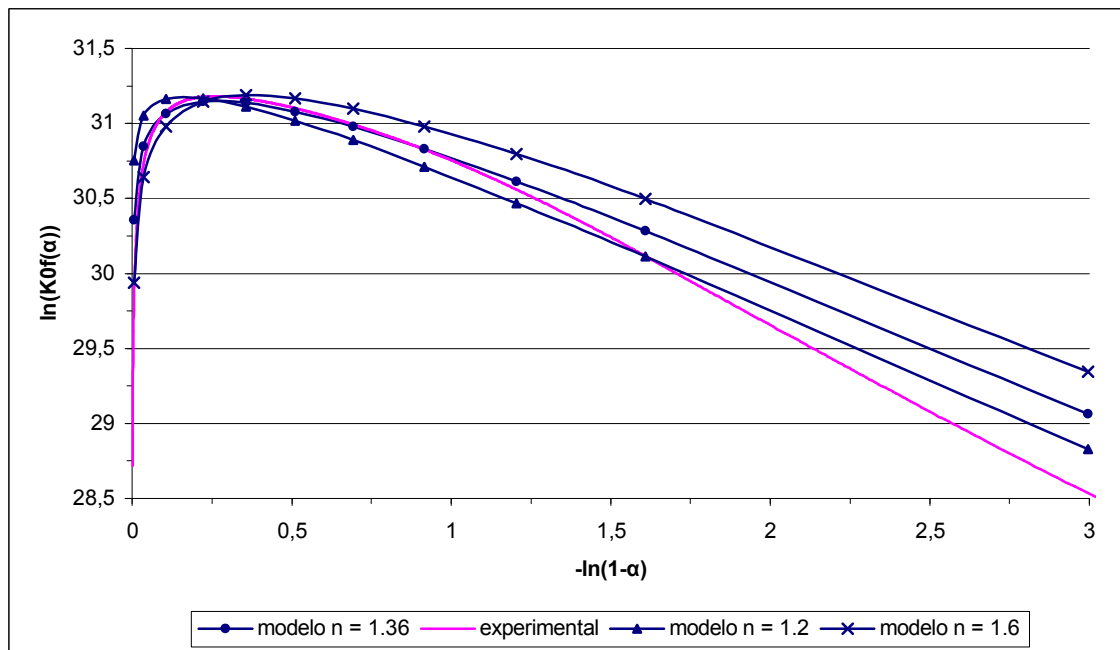


Figura 6.27. Comparación del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curvas L-L” obtenidas a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una velocidad de calentamiento constante de $20^\circ\text{C} / \text{min}$ con las obtenidas a partir del modelo de JMAE utilizando diferentes n .

(Nota: No se puede representar el eje de las X de las figuras 6.23-6.27 desde fracciones cristalizadas comprendidas entre 0 y 1 porque este eje sería infinito, de modo que resulta de ayuda comentar que una α de 0,95 corresponde a un valor en el eje de las X de 2,996, una $\alpha = 0,5$ corresponde a una $X = 0,693$ y un valor de $\alpha = 0,05$ corresponde a $X = 0,051$).

Observando las figuras 6.23-6.27 vemos que cuando la cristalización está en su etapa final los datos experimentales se desvían con un ligero decrecimiento respecto a los resultados obtenidos con el modelo. Este desvío en todos los casos se produce a partir de un valor del $-\ln(1-\alpha)$ de aproximadamente 1,5 que equivale a una fracción transformada de 0,77. Este fenómeno nos invita a pensar que cuando la reacción de cristalización llega a su fase final el mecanismo de cristalización de esta se ve limitado.

Existen dos explicaciones básicas, un crecimiento limitado por difusión o bien por intercara líquido-cristal. El primer caso está relacionado principalmente con la masa molecular o por un cambio importante en composición de la muestra ya que la difusión de las moléculas se ve perjudicada cuando la masa de estas es mayor o bien cuando aparecen muchos componentes. El segundo caso está relacionado con la forma que presenta la superficie de la fase cristalina. En resumen, para nuestro caso probablemente se dará un crecimiento controlado por intercara ya que solo trabajamos con un componente (sin mezclas) donde solo será necesario un intercambio de moléculas a corta distancia, un crecimiento controlado por difusión se daría en mezclas de varios componentes cuando el intercambio de moléculas es a distancias mayores. Entonces en la fase final de la cristalización habrá pocas moléculas dispuestas a cristalizar con lo que el crecimiento cristalino se verá controlado y a su vez limitado en su fase final por intercara.

A continuación en la figura 6.28 mostramos como ejemplo el ajuste obtenido en las curvas L-L considerando únicamente la franja de fracciones cristalinas donde el crecimiento cristalino no se ve limitado.

Para el cálculo del exponente de Avrami se ha considerado el total del proceso de cristalización, es decir que se ha realizado a partir de las figuras 6.23-6.27 intentando hallar un único valor de n que se ajuste lo mejor posible a todo el proceso con el fin de

simplificar los resultados. Aunque ya hemos presentado algunas de las posibles variaciones que puede presentar n a lo largo de los procesos estudiados.

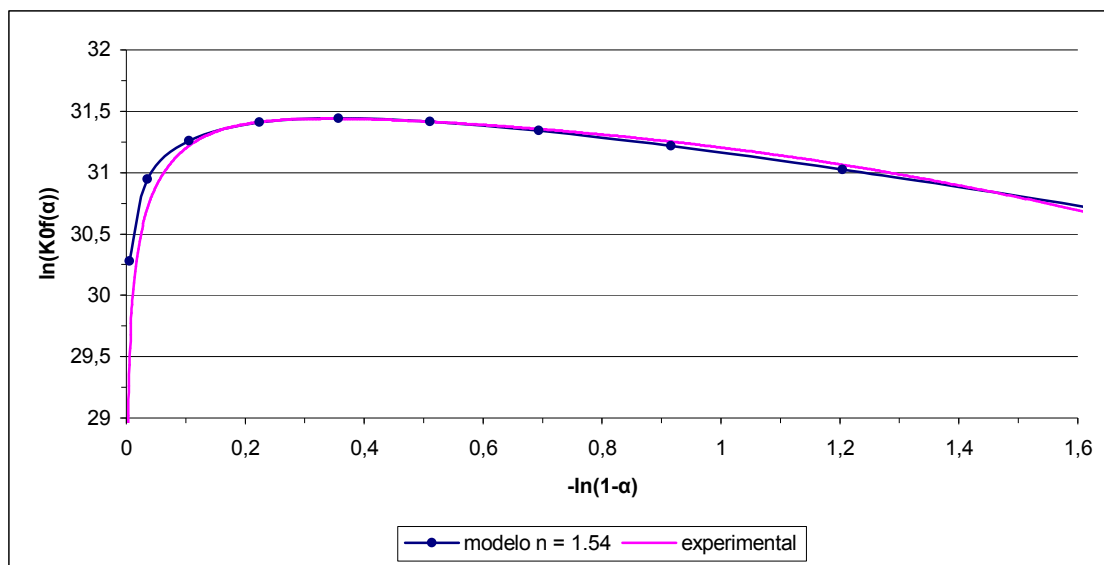


Figura 6.28. Comparación del $\ln(K_0 f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curva L-L” obtenida a partir de los datos experimentales del ensayo realizado a una vel. de calentamiento de $10^\circ \text{C} / \text{min}$ con la curva obtenida a partir del modelo de JMAE.

A continuación mostramos una tabla resumen de los resultados de K_0 en forma logarítmica y de n obtenidos mediante este método gráfico:

Vel. Calentamiento ($^\circ\text{C} / \text{min}$)	1,25	2,5	5	10	20
Log (K_0 / s)	13,75	13,83	13,88	13,78	13,66
n	2,20	1,80	1,60	1,54	1,36

Tabla 6.5. Resultados de n y K_0 en forma logarítmica obtenidos para los diferentes ensayos realizados.

Para hallar los valores de n y K_0 hemos considerado que la energía de activación tiene un único valor y que por lo tanto es constante para todos los ensayos con las diferentes velocidades de calentamiento.

Si observamos los resultados vemos que el valor del término preexponencial de Arrhenius se mantiene constante alrededor de 13,78 sin embargo el exponente de

Avrami “n” tiene una ligera tendencia a disminuir a medida que trabajamos con velocidades de calentamiento más elevadas.

Es lógico pensar que a velocidades de calentamiento mayores la cristalización se llevará a cabo en un rango de temperaturas más elevadas y viceversa, de modo que estos hechos nos sugieren que quizás el exponente n tenga una dependencia con la temperatura de modo que a temperaturas más bajas su valor aumentaría y a temperaturas más altas el valor de n disminuiría.

Esta suposición se sostiene ya que analizando las figuras 6.23-6.27 podemos ver como a medida que avanza la fracción cristalizada, es decir a medida que aumenta la temperatura de trabajo, las n que mejor se ajustan a los datos experimentales son las que presentan un valor más bajo. Además todo esto nos puede servir para justificar porque no se ha conseguido un ajuste mayor entre los datos experimentales y los modelos en las figuras 6.23-6.27, ya que a medida que avanza la fracción cristalizada aumenta la temperatura e intentar lograr un buen ajuste utilizando un único valor de n para todo el rango de fracciones cristalizadas es difícil teniendo en cuenta que suponemos que n presenta una relación de dependencia con la temperatura.

Como que la constante de velocidad de la reacción también se ve afectada por la temperatura de trabajo podríamos pensar que quizás también pudiese haber algún tipo de relación entre los parámetros K y n. Con todo esto creemos que se podría hallar una relación entre T^a -K-n.

Los valores de la constante de velocidad de Arrhenius los podemos calcular fácilmente para cada ensayo con las diferentes velocidades de calentamiento empleadas mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius (ec. 4.16):

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Utilizando los valores de K_0 y E calculados anteriormente estamos en disposición de poder encontrar los diferentes valores que adopta $K(T)$. A continuación mostramos la evolución de la constante de Arrhenius en función de la temperatura como ejemplo para

el ensayo concreto en que se ha sometido la muestra a una velocidad de calentamiento de 10° C/min:

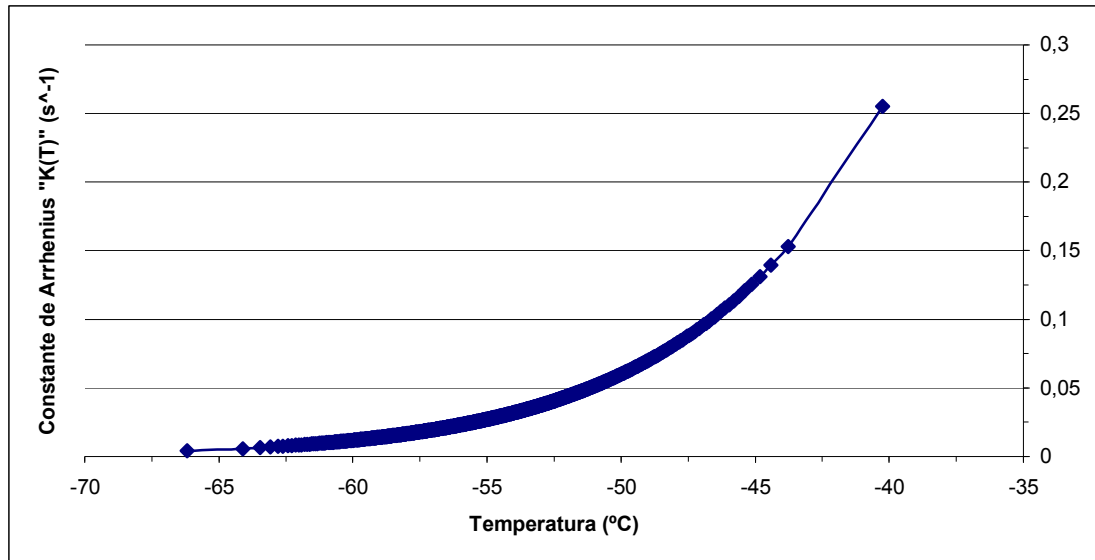


Figura 6.29. Representación gráfica de la evolución de la constante de velocidad en función de la T^3 a partir de los resultados obtenidos para el ensayo realizado a una vel. de calentamiento de 10° C/min.

Sacando logaritmos en la ecuación de Arrhenius podemos obtener (ec. 4.41):

$$\ln(K(T)) = \ln(K_0) - E \frac{1}{RT}$$

$$Y = a - b \cdot X$$

Vemos que se obtiene una ecuación equivalente a la de una recta con la cual cosa representando $\ln(K(T))$ en función de $1/(R \cdot T)$, que a continuación mostraremos, debemos obtener una recta cuyo pendiente debería ser el valor de la energía de activación utilizada para realizar los cálculos.

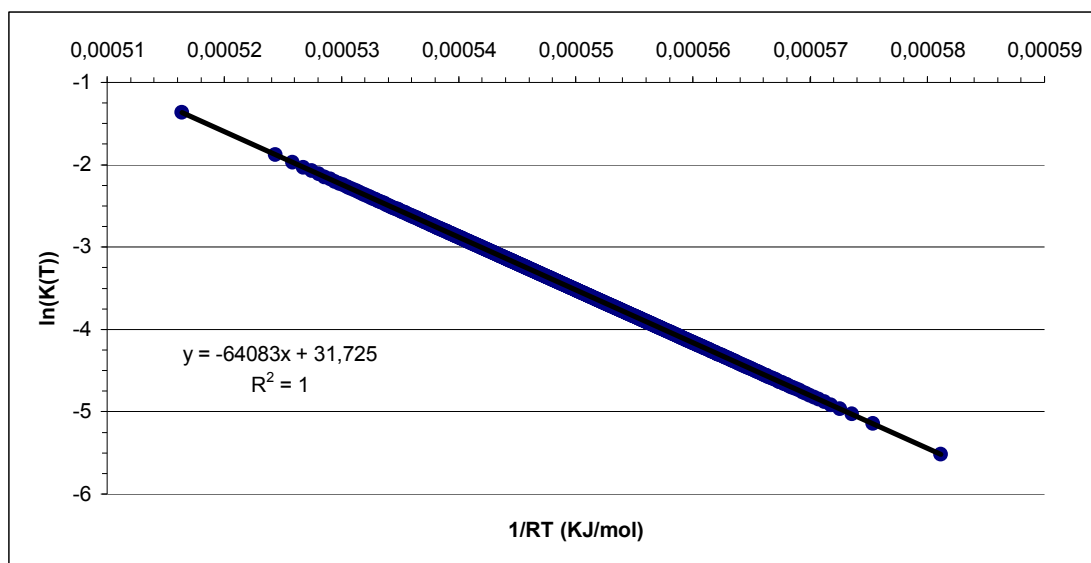


Figura 6.30. Representación gráfica del $\ln[K(T)]$ en función de $1/(RT)$ a partir de los resultados obtenidos para el ensayo realizado a una velocidad de calentamiento de 10°C/min .

Evidentemente es lógico que los resultados obtenidos se ajusten perfectamente a una recta puesto que en un principio ya habíamos definido la constante de velocidad mediante una ecuación de Arrhenius. El pendiente de esta recta, que es equivalente a la energía aparente de activación, es de 64.083 KJ/mol con lo que coincide con la energía de activación calculada anteriormente. Estos cálculos los podemos repetir para cualquier ensayo realizado con las diferentes velocidades de calentamiento y obtendremos los mismos resultados con pequeñas modificaciones en la evolución de la constante de Arrhenius con la temperatura puesto que en cada ensayo la cristalización se lleva a cabo en un rango de temperaturas diferente. De esta manera hemos visto como este método se sostiene.

De los resultados de n obtenidos, que están comprendidos entre 1,36 y 2,2, podemos decir que el mecanismo de cristalización, tal y como queda reflejado en la tabla 4.2, estará formado por una nucleación heterogénea, es decir que habrán núcleos potenciales preexistentes y por lo tanto zonas con mayor probabilidad de cristalizar que otras, y por un crecimiento cristalino en una o dos dimensiones, es decir que cuando cristalice en una dimensión el crecimiento será en forma de vara de modo que cada vez irá siendo más larga y cuando el crecimiento sea en dos dimensiones esta vara a la vez que crece longitudinalmente también lo hará verticalmente formando discos que cada vez aumentaran en diámetro. A velocidades de calentamiento bajas se formarán más discos

que varas ya que el exponente n será más cercano a 2 y a velocidades altas se formarán más varas que discos ya que la n decrece.

A partir de los resultados de n presentados en la tabla 6.5 podemos expresar la función del mecanismo de cristalización del PEG 400 mostrada a través del modelo JMAE de forma individual según la velocidad de calentamiento con que se trabaja.

De forma general para predecir el modelo de cristalización del PEG 400 de forma aproximada a partir de la velocidad de calentamiento con que se trabaja solo tendremos que sustituir los valores de n para las condiciones de cristalización utilizadas y sustituirlas en la expresión de JMAE (ec. 4.20) de forma que si por ejemplo queremos saber como cristalizará una muestra de PEG 400 calentada a $10^\circ \text{C}/\text{min}$ con previo enfriamiento hasta el estado amorfo a una velocidad de enfriamiento de $-100^\circ \text{C}/\text{min}$, probablemente el proceso de cristalización de esta muestra se ajustará a:

$$f(\alpha) = 1,54 \cdot (1 - \alpha) \left[-\ln(1 - \alpha) \right]^{\frac{0,54}{1,54}}$$

Hasta ahora hemos visto que el proceso de cristalización se puede describir mediante la ecuación cinética de Avrami y el modelo de JMAE definiendo la constante de velocidad mediante Arrhenius, de modo que ahora realizaremos los cálculos del exponente n de forma diferente aplicando el método descrito por Ozawa que deriva de la ecuación de Avrami.

6.1.3.2 Ozawa (curvas LL-L)

Anteriormente hemos visto que Ozawa evolucionó la teoría de Avrami, válida para procesos isotérmicos, hasta adaptarla a procesos no isotérmicos, obteniendo (ec 4.33):

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{k^n(T)}{|\beta|^n}\right)$$

Desarrollando esta ecuación tal y como se ha explicado en el apartado 4.4 se puede obtener una ecuación similar a la de Avrami (ec. 4.38):

$$\alpha(T) = 1 - \exp(-k(T) \cdot t^n)$$

Como anteriormente hemos visto que el proceso de cristalización se puede describir mediante la ecuación cinética fundamental, que deriva directamente de la ecuación de Avrami, entonces es lógico pensar que también se pueda hacer mediante Ozawa, de modo que podremos determinar el valor del exponente n a partir de estas dos ecuaciones mencionadas mediante unas representaciones gráficas conocidas como LL-L. Para su construcción debemos sacar dos veces el logaritmo en ambos lados de las ecuaciones, obtendremos respectivamente (ec. 4.34):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T))] = \ln(k^n(T)) + n \ln|\beta|^{-1}$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T))] = \ln(k(T)) + n \ln(t)$$

Nosotros hemos utilizado la primera, de modo teóricamente la representación del $\ln[-\ln(1 - \alpha(T))]$ en función de $\ln|\beta|^{-1}$ para una misma temperatura de trabajo será lineal con n como pendiente de la recta y el $\ln(k^n(T))$ como ordenada al origen.

La representación que se ha obtenido a través de nuestras experiencias se pueden ver a continuación:

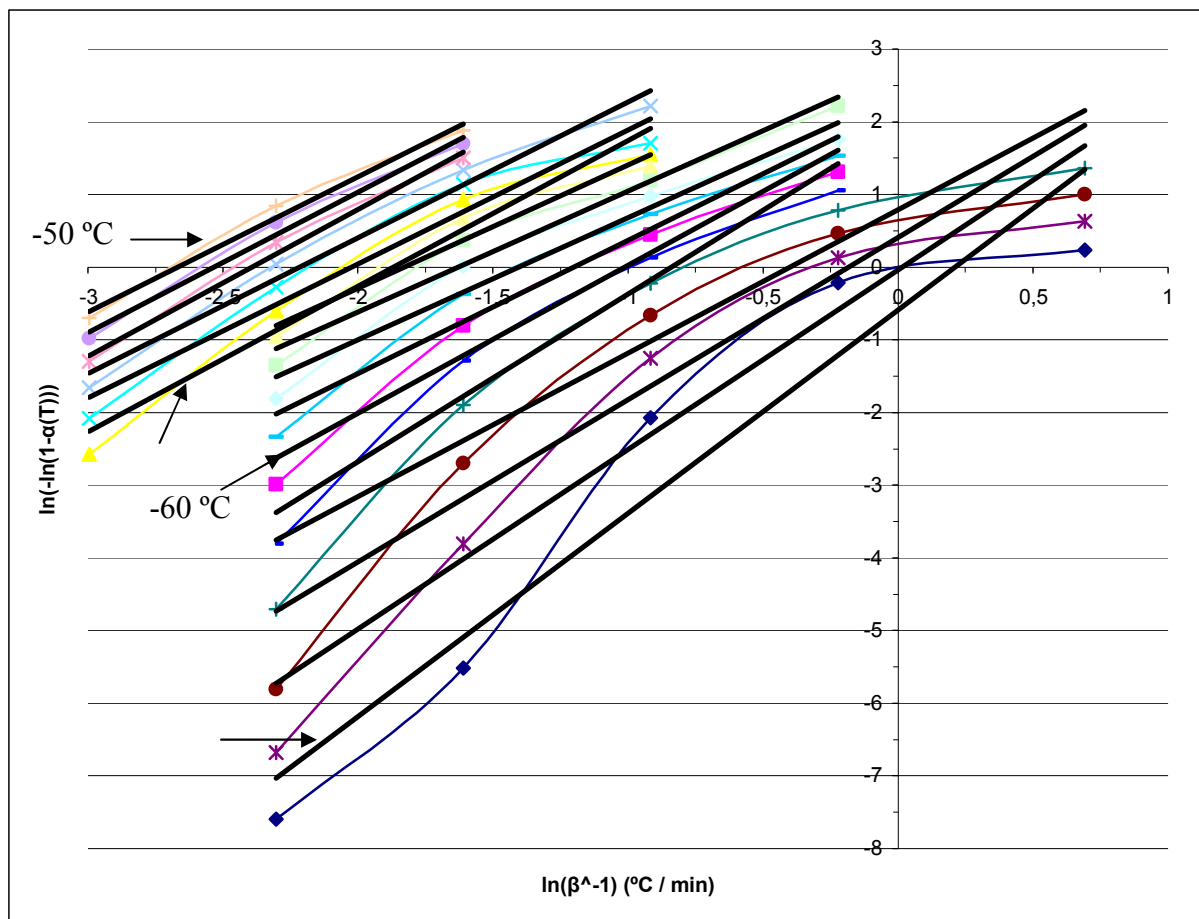


Figura 6.31. Representación gráfica de las “curvas LL-L” para diferentes temperaturas de trabajo comprendidas entre -50° C y -65° C.

Resulta más clarificador que, en el gráfico anterior, cuando nos referamos al eje de las Y hablar de fracciones cristalizadas de material y cuando nos referimos al eje de las X hablar de velocidad de calentamiento. Además hay que tener en cuenta que la escala de los ejes no es lineal sino que es logarítmica y por lo tanto hemos creído apropiado mostrar la siguiente tabla:

Fracción cristalizada “α”	ln(-ln(1-α)) “Eje de las Y”	Vel. calentamiento “β” (°C/min)	ln(β^-1) “Eje de las X”
0,9999	2,22032681	0,5	0,69314718
0,999	1,93264473	1,25	-0,22314355
0,99	1,52717963	2,5	-0,91629073
0,9	0,83403245	5	-1,60943791
0,8	0,475885	10	-2,30258509
0,7	0,18562676	20	-2,99573227
0,6	-0,08742157		

0,5	-0,36651292
0,4	-0,67172699
0,3	-1,03093043
0,2	-1,49993999
0,1	-2,25036733
0,01	-4,60014923
0,001	-6,90725507
0,0001	-9,21029037

Tabla 6.6. Equivalencias en la escala de los ejes X e Y de la figura 6.24.

Además en el gráfico quedan representadas un rango de temperaturas de trabajo desde los -50°C (recta superior) hasta los -65°C (recta inferior) con una disminución de la temperatura entre cada una de las rectas desde la superior a la inferior de -1°C respectivamente. Los resultados obtenidos quedan resumidos en la tabla siguiente:

Temperatura	n	$\ln(k''(T))$	Correlación R^2
-50	1,86	4,96	0,99
-51	1,93	4,89	0,99
-52	2,02	4,84	0,99
-53	1,87	4,14	0,98
-54	1,85	3,73	0,95
-55	2,01	3,75	0,95
-56	1,69	3,10	0,95
-57	1,67	2,71	0,97
-58	1,68	2,36	0,96
-59	1,83	2,20	0,96
-60	2,04	2,07	0,96
-61	2,31	1,94	0,95
-62	1,97	0,79	0,89
-63	2,23	0,40	0,89
-64	2,47	-0,04	0,90
-65	2,79	-0,60	0,92

Tabla 6.7. Resultados de n y $\ln(k''(T))$ obtenidos a partir de las curvas LL-L para cada T^a de trabajo.

Observando los resultados de n obtenidos de una manera global vemos que tienen tendencia a aumentar a medida que disminuye la temperatura ya que para temperaturas bajas n es superior a 2,5 y para las temperaturas más altas es inferior a 2, la cual cosa coincide con las suposiciones a las que habíamos llegado mediante el método basado en las curvas L-L.

Si nos fijamos en unas temperaturas de trabajo intermedias vemos que hay un cierto desorden en la evolución de n . Esto es debido a que se utilizan diferentes datos a la hora de calcular las rectas, puesto que si observamos el gráfico 6.31 podremos hacer fácilmente 4 grandes divisiones, en primer lugar las rectas que utilizan los valores de los ensayos desde una velocidad de calentamiento de 10 a 0,5° C / min, las de 10 a 1,25° C / min, las de 20 a 2,5° C / min y finalmente las que utilizan β de 20 a 5° C / min. Esto se debe a que cada ensayo realizado con una velocidad de calentamiento distinta trabaja en un rango de temperaturas de cristalización diferente con la cual cosa habrá ensayos que estarán presentes en algunas de las temperaturas estudiadas y en otras no.

Si estudiamos los resultados de n de forma desglosada en las 4 divisiones mencionadas anteriormente obtenemos:

β de 20-5 °C/min		β de 20-2,5°C/min		β de 10-1,25 °C/min		β de 10-0,5 °C/min	
T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n	T (°C)	n
-50	1,86	-53	1,87	-56*	1,69	-62	1,97
-51	1,93	-54	1,85	-57	1,67	-63	2,23
-52	2,02	-55	2,01	-58	1,68	-64	2,47
* β de 10 a 2,5°C/min.				-59	1,83	-65	2,79
				-60	2,04		
				-61	2,31		

Tabla 6.8. Resultados de los valores obtenidos del exponente n mediante las curvas LL-L para cada una de las temperaturas estudiadas, expuestos de forma desglosada en función de los ensayos utilizados para obtener los resultados.

Podemos comprobar como los resultados de n vistos de esta manera presentan una evolución con la temperatura más coherente. De manera que confirmamos que existe

una evolución evidente de n con la temperatura. Queremos comentar que las curvas LL-L serán mucho más precisas trabajando de forma isotérmica ya que, para una misma temperatura de trabajo, tendremos todo un abanico de datos de la evolución de la cristalización, sin embargo en nuestras experiencias se dispone de muy pocos puntos para cada temperatura con la cual cosa los pequeños errores experimentales tendrán mucha más influencia en los resultados. Además, la falta de más datos para cada temperatura estudiada ha hecho que se utilicen valores ligados a fracciones cristalizadas muy cercanas a 0 o 1, que suelen ser más imprecisos que los ligados a α centrales. Aunque de todos modos vemos que los resultados obtenidos son coherentes y fiables.

Si comparamos los resultados de n obtenidos entre los dos métodos (curvas L-L y LL-L) veremos que hay una concordancia entre ambos aunque, a priori, parezcan resultados diferentes. Teniendo en cuenta que en el primer método calculamos un valor de n para cada ensayo a partir de las diferentes velocidades de calentamiento estudiadas y que ahora estudiamos el proceso de cristalización como un conjunto a partir de las diferentes temperaturas de trabajo, con la ayuda de la tabla 6.2, podemos saber qué rango de temperaturas aproximadamente abarcan cada uno de los procesos estudiados, recordamos que el de $\beta = 1,25^\circ \text{ C / min}$ (de -69 a -59° C), el de $\beta = 2,5^\circ \text{ C / min}$ (de -67 a -55° C), el de $\beta = 5^\circ \text{ C / min}$ (de -64 a -51° C), el de $\beta = 10^\circ \text{ C / min}$ (de -62 a -45° C) y finalmente el de $\beta = 20^\circ \text{ C / min}$ (de -59 a -35° C) entonces, comparando los resultados de n obtenidos en la tabla 6.5 teniendo en cuenta las temperaturas en que se obtienen con los de la tabla 6.8, vemos que ambos resultados son coherentes respectivamente, aunque los obtenidos mediante las curvas LL-L parece ser que podrían tener tendencia a ser ligeramente superiores. Por ejemplo, a partir del ensayo con una β de 10° C / min se ha obtenido una $n = 1,54$ (tabla 6.5), comparando este resultado con la secuencia de n obtenida en la tabla 6.8 para el conjunto de ensayos con una β de 10 a $1,25^\circ \text{ C / min}$, que es el que mejor representa las temperaturas con las que se trabaja en el ensayo de $\beta = 10^\circ \text{ C / min}$, vemos que es un valor aceptable globalmente y que no presenta ninguna discrepancia. Lo mismo sucede para el resto de ensayos estudiados.

Si realizamos un análisis más profundo veremos que por ejemplo, a una temperatura de -50° C se ha obtenido una $n = 1,86$, los ensayos en que se trabaja en un rango de temperaturas en el que está incluida esta temperatura, tal y como queda reflejado en la tabla 6.8, son los de $5-10-20^\circ \text{ C / min}$. Si utilizamos como ejemplo el de una $\beta = 10^\circ \text{ C /$

min, este se puede visualizar en la figura 6.26 donde se ha obtenido una n global de 1,54. A partir de la tabla 6.6 podemos comprobar como una β de $10^\circ \text{ C} / \text{min}$ corresponde a un valor del eje de las X de -2,3 si buscamos en la figura 6.31 el punto de la recta obtenida a -50° C correspondiente a este valor vemos que está situado en un valor del eje de las Y de aproximadamente 0,9, si volvemos a la tabla 6.6 vemos que este valor equivale a una fracción cristalizada superior a 0,83, con lo que vemos que el proceso de cristalización se encuentra en una fase avanzada. Si nos trasladamos a la figura 6.26 veremos que la $n = 1,54$, empleada para describir el proceso de forma global, para la $\alpha = 0,83$, que equivale a $-\ln(1-\alpha) = 1,77$, se aproxima bastante con los datos experimentales mientras que la $n = 1,86$ difiere un poco más, pero si vamos retrocediendo a fases más iniciales de la cristalización mientras en la figura 6.26 el valor de $n = 1,54$ permanece constante, como la temperatura va disminuyendo implicará que el valor de n obtenido a partir de la tabla 6.8 aumentará paulatinamente con lo que en cada punto del gráfico 6.26 se presentará un valor de n diferente y vemos que este, en todo momento hace que nos aproximemos a los resultados experimentales ya que por ejemplo, en la fase más inicial del proceso, para una $\alpha \approx 0,1$ como hemos visto anteriormente (tabla 6.2) le corresponderá una $T \approx -62^\circ \text{ C}$ y según la tabla 6.8 a esta temperatura se obtiene una n cercana a 2. Podemos ver como este valor se aproxima al valor de n que deben presentar los datos experimentales al inicio de la cristalización para este ensayo tal y como se muestra en la figura 6.26, que en la fase inicial del proceso se utiliza una $n = 1,9$ para describirlo. Este razonamiento se puede aplicar para todas las temperaturas de trabajo estudiadas y obtendremos resultados coherentes.

Es importante decir que la $K(T)$ mediante las curvas LL-L en ningún momento se ha vinculado con la temperatura y por eso nunca se ha considerado que sigue una ecuación de Arrhenius, con la cual cosa podemos afirmar que los resultados que se obtendrán de $K(T)$ serán independientes de un valor constante de la energía aparente de activación de la reacción. Por otro lado, observando la ecuación 4.34 vemos que en este caso los resultados de $k''(T)$ y en consecuencia de $K(T)$ estarán ligados y por lo tanto tendrán una dependencia directa con los resultados obtenidos del índice de Ozawa n .

Para estudiar y comprobar si existe una relación de $K(T)$ con la temperatura primeramente podemos representar los resultados obtenidos de la constante de cristalización de Ozawa para cada una de las temperaturas de trabajo:

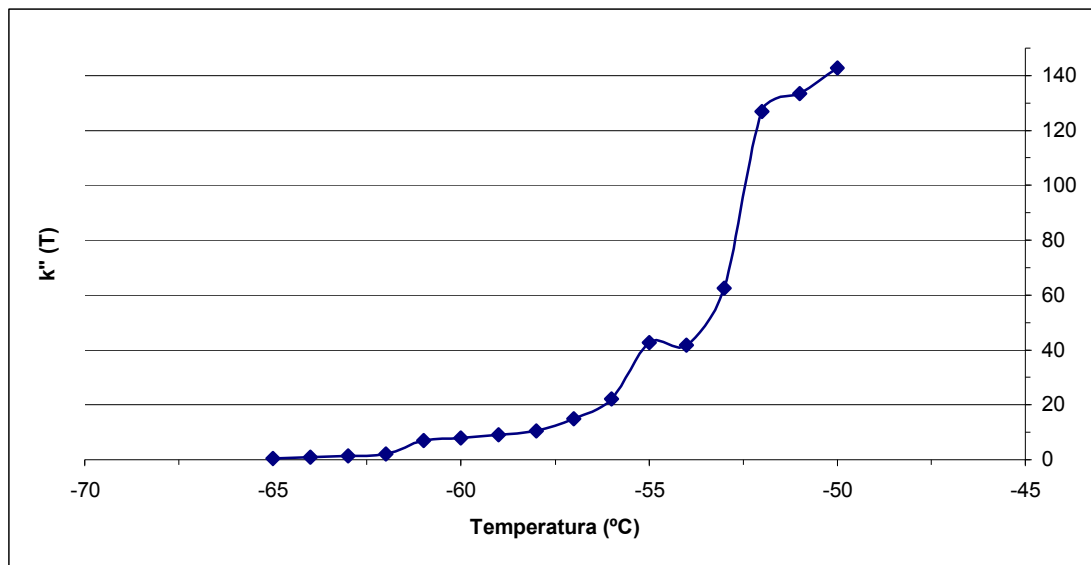


Figura 6.32. Representación gráfica k''(T) en función de la temperatura.

Observamos que los resultados de k''(T) crecen exponencialmente con la temperatura, la cual cosa nos muestra que presentan una clara relación con la temperatura. Además la forma de la figura 6.32 nos puede inducir a pensar que esta relación puede ser del tipo Arrhenius.

A partir de los resultados de k''(T), tal y como se ha expuesto en el capítulo 4, se pueden calcular los valores de k*(T) aplicando las equivalencias de la ecuación 4.37:

$$K(T) \equiv K_A(T) = k^*(T) = \frac{k''(T)}{|\Delta T|^n}$$

donde ΔT, como estamos trabajando en condiciones de cristalización por calentamiento, lo tomaremos como T – T₀ donde T es la temperatura de trabajo y T₀ es la primera temperatura a la que hemos conseguido obtener fracciones cristalizadas de muestra que en nuestro caso, como hemos expuesto anteriormente, recordamos que ha sido alrededor de -71° C.

Si representamos los resultados obtenidos de k*(T) en función de la temperatura obtenemos:

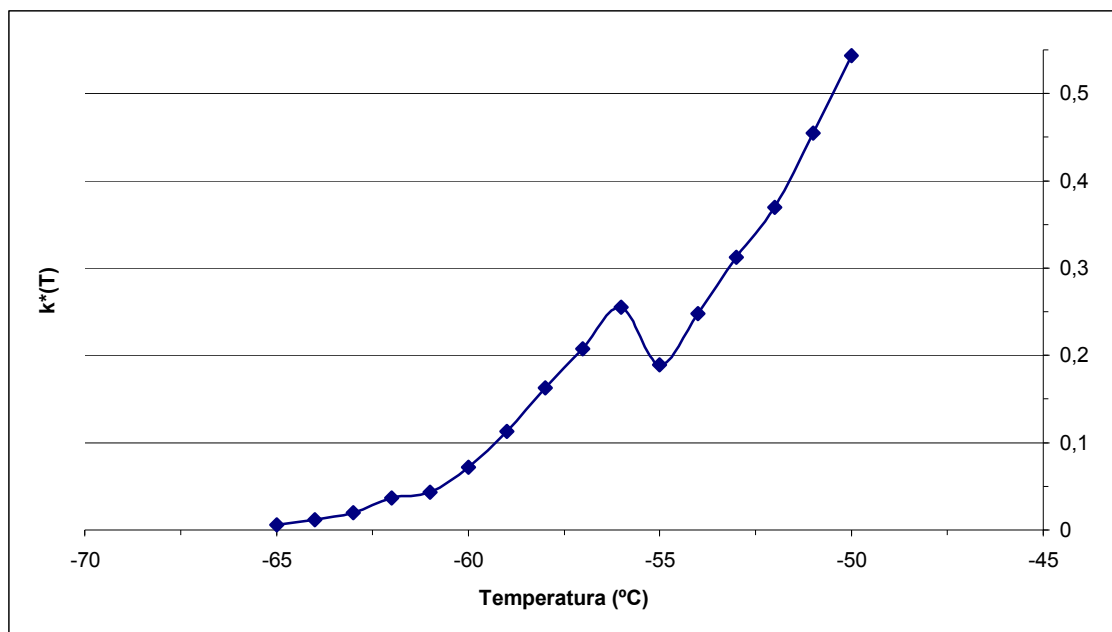


Figura 6.33. Representación gráfica de la constante de velocidad del proceso de cristalización ($k^*(T)$) en función de la temperatura.

Podemos observar que como era de esperar la $k^*(T)$ presenta una tendencia a evolucionar con la temperatura de forma exponencial al igual como lo haría si se rigiese por la ecuación de Arrhenius. Para ver de forma definitiva si esto es cierto realizamos la siguiente representación:

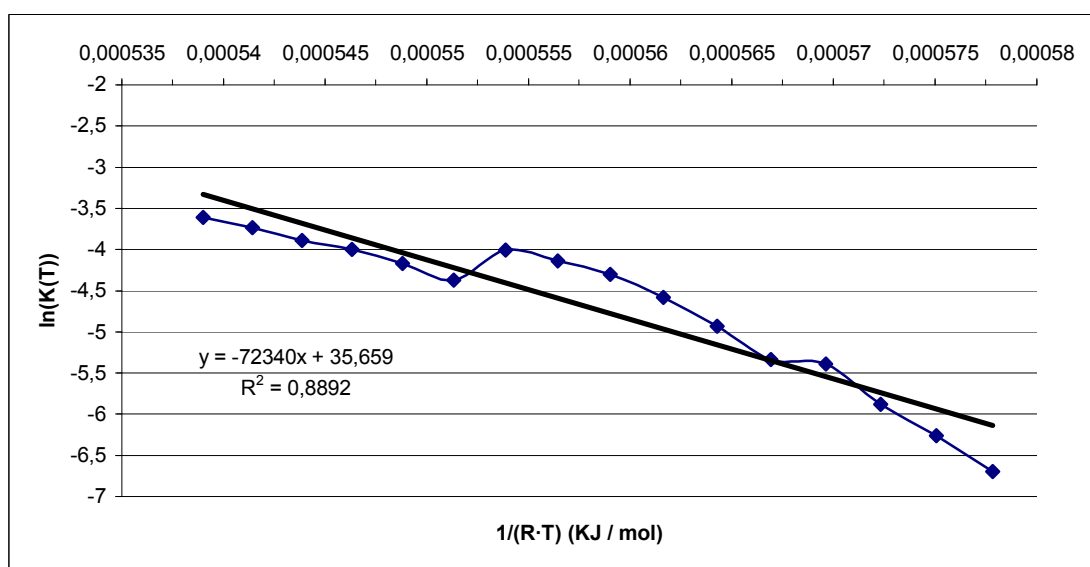


Figura 6.34. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(R \cdot T)$.

Observamos que los datos se ajustan bastante bien a una recta y que además el pendiente se aproxima al valor de la energía de activación encontrada anteriormente, con la cual cosa se confirma que la constante de velocidad del proceso de cristalización tiene una relación de dependencia con la temperatura y que esta relación puede ser descrita a través de la ecuación de Arrhenius.

Acabamos de comprobar que la $K(T)$ presenta una dependencia con la temperatura, además anteriormente hemos observado que también existe una dependencia de n con la temperatura. Con todo esto podemos decir que existe una triple relación entre T^a - K - n confirmando las suposiciones a las que habíamos llegado a través de las curvas L-L. A partir de aquí podemos pensar que para estudiar de forma más clara y precisa la relación de dependencia existente entre K y T podemos utilizar los resultados obtenidos a través de un mismo valor de n constante, de este modo eliminamos la influencia de n entre ellos.

A partir de los datos que disponemos no podemos eliminar del todo la dependencia de $K(T)$ con n , pero si que la podemos minimizar mucho si trabajamos únicamente con los valores de n que sean más parecidos. Realizando una selección de los resultados obtenidos de $k''(T)$ a partir de resultados de n similares y construyendo de nuevo la representación gráfica de $k^*(T)$ en función de la temperatura y del $\ln(K(T))$ en función de $1/(R \cdot T)$ obtenemos:

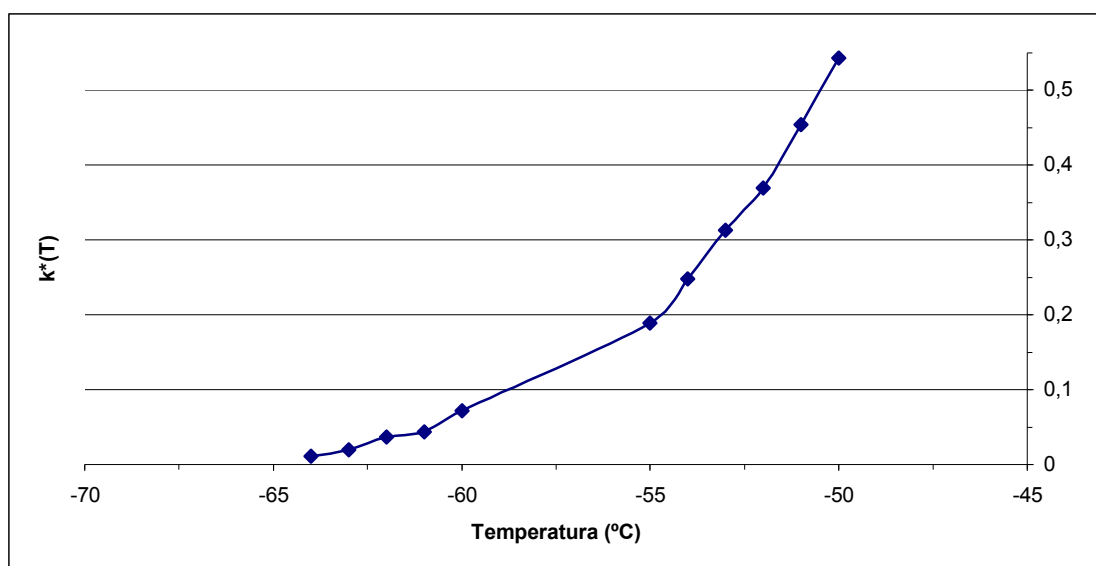


Figura 6.35. Representación gráfica de $k^*(T)$ en función de la temperatura.

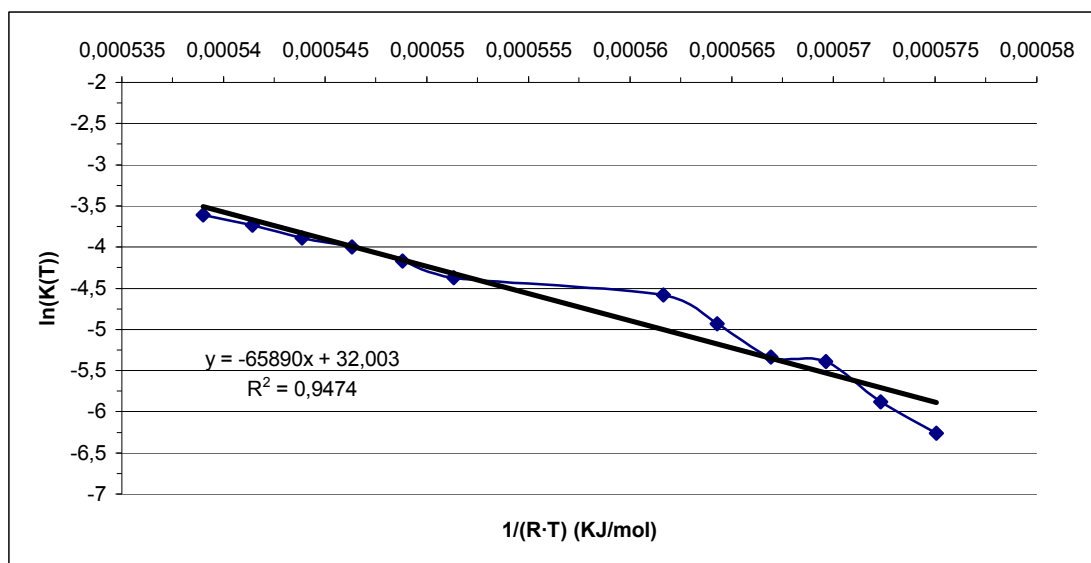


Figura 6.36. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(R \cdot T)$.

Podemos observar como de este modo los resultados se ajustan mejor a una recta ya que el coeficiente de correlación obtenido es superior ($0,947 > 0,889$) y además el pendiente de la recta obtenida se aproxima muchísimo al valor de la energía de activación que hemos considerado válida para esta reacción ($65.890 \approx 64.607$ KJ/mol). Recordamos que todos estos resultados los hemos obtenido sin considerar que la $K(T)$ se rige por una ecuación de Arrhenius y que por lo tanto es independiente de un valor de energía de activación constante, de manera que estamos justificando que no es ningún error en la cristalización por calentamiento del PEG 400 expresar la evolución de la constante de velocidad de la reacción mediante una ecuación de Arrhenius. Además la gran concordancia y coherencia entre los resultados a partir de la teoría de Avrami y de Ozawa nos dice que ambos métodos son correctos, muy sólidos y funcionan en el caso del PEG 400 demostrando la validez de los cálculos y las suposiciones realizadas.

Gracias al conocimiento del mecanismo de cristalización $f(\alpha)$ podremos conocer como evoluciona la cristalización del PEG 400 en función de la velocidad de calentamiento mediante la construcción de los diagramas T-HR-T.

Podemos construir estos diagramas a partir de los valores obtenidos de la función $f(\alpha)$ de forma experimental o a partir de la simulación de la función $f(\alpha)$ mediante el modelo de JMAE.

6.1.4 Construcción de los gráficos T-HR-T experimentales

En la elaboración de estas representaciones nos hemos basado en el desarrollo de la ecuación cinética fundamental utilizando como constante de velocidad la ecuación de Arrhenius tal y como queda reflejado en la ecuación 4.46:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T)dt = K(T) \frac{dT}{\beta} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT$$

Para una velocidad de enfriamiento determinada y para una fracción cristalizada concreta α_1 :

$$g(\alpha_1) = \frac{K_0}{\beta_1} \int_{T_0}^{T_1} e^{-\frac{E}{R \cdot T_1}} dT$$

Igualando, $g(\alpha) = g(\alpha_1)$ obtenemos la ecuación 4.87:

$$\beta = \frac{\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{g(\alpha_1)} = - \frac{\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{\frac{1}{\beta_1} \int_{T_0}^{T_1} e^{-\frac{E}{R \cdot T_1}} dT}$$

Como todos los valores los conocemos podemos aplicar esta ecuación para cada una de las velocidades de calentamiento estudiadas ($\beta_0 = 1,25 - 2,5 - 5 - 10$ y 20) y para una fracción cristalizada concreta de material ($\alpha_0 \rightarrow T_0$).

Se ha abarcado la construcción de los T-HR-T desde dos puntos de vista distintos, un punto de vista teórico y un punto de vista real.

o De manera teórica:

Hay que recordar que en la cristalización del PEG 400 partimos de un material sólido amorfo y al calentarlo a diferentes velocidades de calentamiento se obtiene una transición vítrea e inmediatamente después comienza la cristalización, este proceso nos hace suponer que teóricamente la cristalización será heterogénea por que en la muestra

habrán núcleos sólidos preexistentes antes del comienzo de la cristalización ya que esta proviene de un estado sólido. Entonces, el proceso de cristalización de la muestra se prevé que este dominado por un crecimiento cristalino que hace que utilicemos como constante de velocidad de la reacción la ecuación de Arrhenius, la cual anteriormente se ha podido comprobar su validez corroborando todas estas suposiciones.

Sin tener en cuenta los resultados experimentales, resultaría lógico pensar que teóricamente, independientemente de la velocidad de calentamiento empleada, a partir de una temperatura determinada los núcleos cristalinos empiezan a crecer formando un sólido cristalino, de manera que para aplicar la ecuación 4.87 usando este razonamiento resulta lógico tomar para todos los datos de los diferentes ensayos experimentales una única temperatura de referencia T_0 a partir de la cual empieza la cristalización. Esta corresponde con la primera temperatura a la que se ha observado la aparición de material cristalino que será muy próxima a $-70,61^{\circ}\text{C}$ (ver figura 6.7) la cual evidentemente se obtiene en el ensayo a una velocidad de calentamiento más baja. De esta manera se estaría tratando el proceso de cristalización de una forma más global e independiente de la velocidad de calentamiento empleada puesto que todo el conjunto del proceso de cristalización se considera que empieza a una misma temperatura concreta.

Nota: Hay que aclarar que las temperaturas en la que hemos obtenido las primeras fracciones de material cristalizado no equivalen a las que hemos considerado en la tabla 6.2 como la temperaturas de inicio de cristalización ya que en este último caso, para tomar la temperatura de inicio de la cristalización nos habíamos regido por la normativa ICTA y ahora nos regimos estrictamente por los datos experimentales.

Podemos construir los T-HR-T calculados a través de los datos experimentales de dos formas distintas:

- A partir de los resultados de un único ensayo para obtener las diferentes fracciones cristalizadas que nos interese. Como hemos realizado varios ensayos con diferentes velocidades de calentamiento, para no ser reiterativos solo mostramos como ejemplo el gráfico obtenido para el ensayo realizado a una $\beta = 10^{\circ}\text{C/min}$.

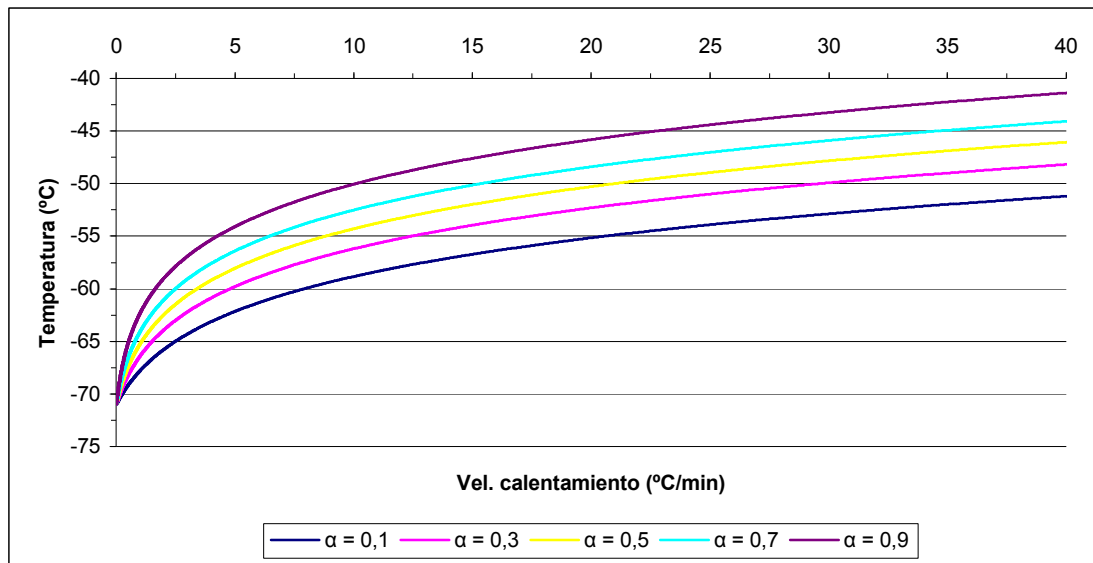


Figura 6.37. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9) calculado a partir de los resultados obtenidos en el ensayo en que se ha trabajado a una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C} / \text{min}$.

- A partir de los datos de los ensayos realizados con las diferentes velocidades de calentamiento para obtener una única fracción cristalizada de material. Para no ser reiterativos construiremos el T-HR-T pensado para obtener una fracción cristalizada de material de por ejemplo 0,5, el resultado es el siguiente:

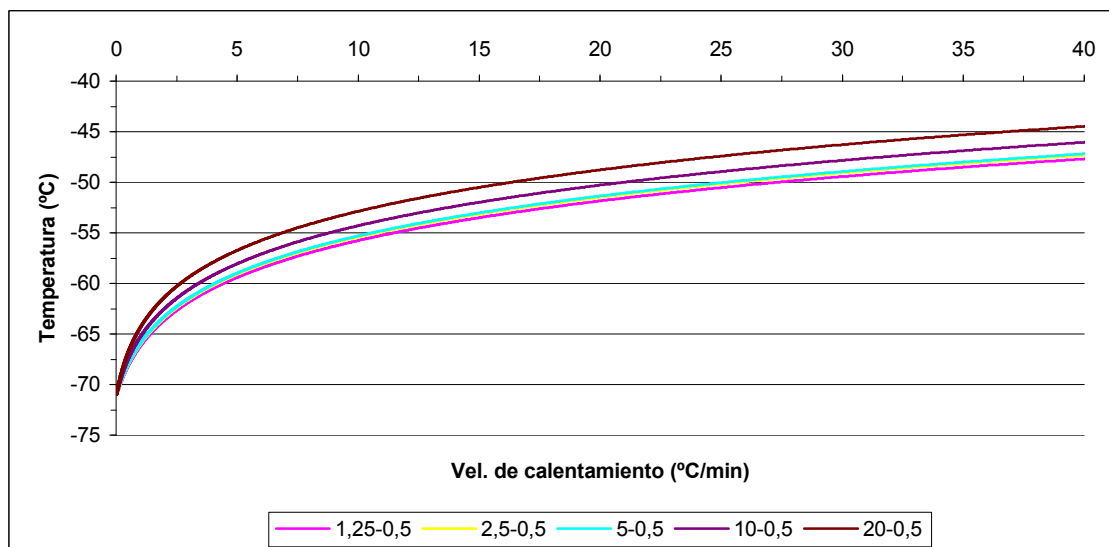


Figura 6.38. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,5, calculado a partir de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20$)° C / min.

o De manera real:

Lo que ha sucedido en realidad y que se ha comprobado experimentalmente es que para cada ensayo se ha obtenido la primera porción de material cristalizado a una temperatura diferente cumpliéndose que para velocidades de calentamiento más altas esta temperatura también es más elevada, de manera que la reacción de cristalización comienza a una temperatura diferente según la velocidad de calentamiento con que se trabaja. Además, prácticamente no se produce nucleación con lo que solo se observa un crecimiento cristalino de la muestra y la velocidad de la reacción está controlada por una constante de velocidad del tipo Arrhenius. Entonces, basándonos en estos hechos, lo lógico es tratar el proceso de cristalización de una manera fraccionada, es decir que al realizar la integración de la ecuación 4.87 tomaremos diferentes temperaturas de referencia para el inicio de la cristalización T_0 según si los datos utilizados provienen de un ensayo o de otro con diferentes velocidades de calentamiento.

Podemos construir los T-HR-T obtenidos a través de los datos experimentales de dos formas distintas:

- A partir de los resultados de un único ensayo para obtener las diferentes fracciones cristalizadas que nos interese. Como hemos realizado varios ensayos con diferentes velocidades de calentamiento, para no ser reiterativos solo mostramos como ejemplo el gráfico obtenido para el ensayo realizado a una $\beta = 10^\circ \text{C}/\text{min}$, de modo que utilizaremos como temperatura de inicio de la cristalización T_0 una temperatura de $-66,16^\circ \text{C}$ que es para este ensayo la primera temperatura a la que obtenemos material cristalino (ver figura 6.7).

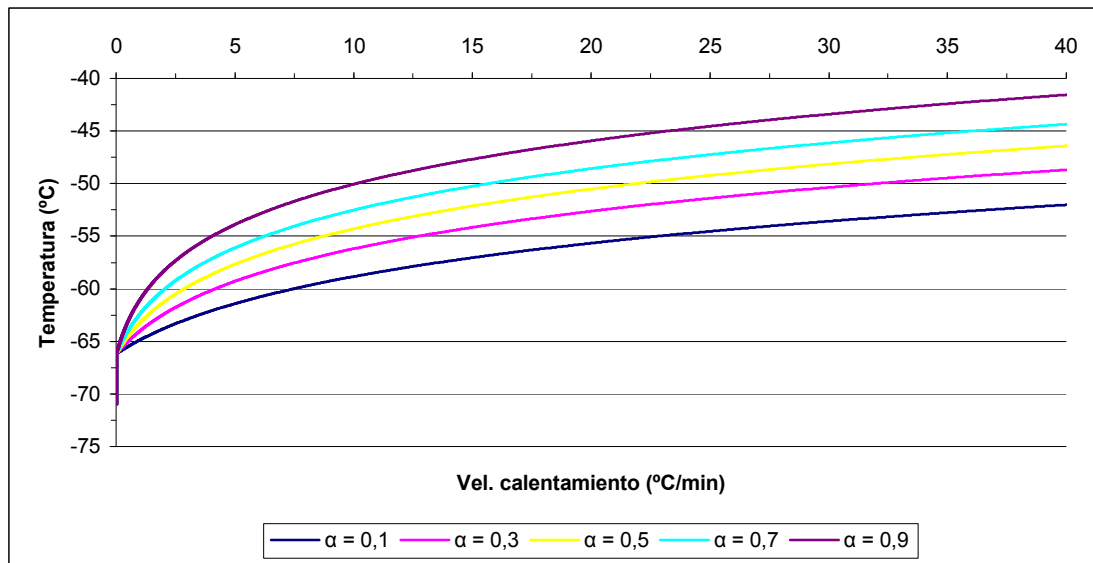


Figura 6.39. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9) calculado a partir de los resultados obtenidos en el ensayo en que se ha trabajado a una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C} / \text{min}$.

- A partir de los datos de los ensayos realizados con las diferentes velocidades de calentamiento para obtener una única fracción cristalizada de material. Para no ser reiterativos construiremos el T-HR-T pensado para obtener una fracción cristalizada de material de por ejemplo 0,5, el resultado es el siguiente:

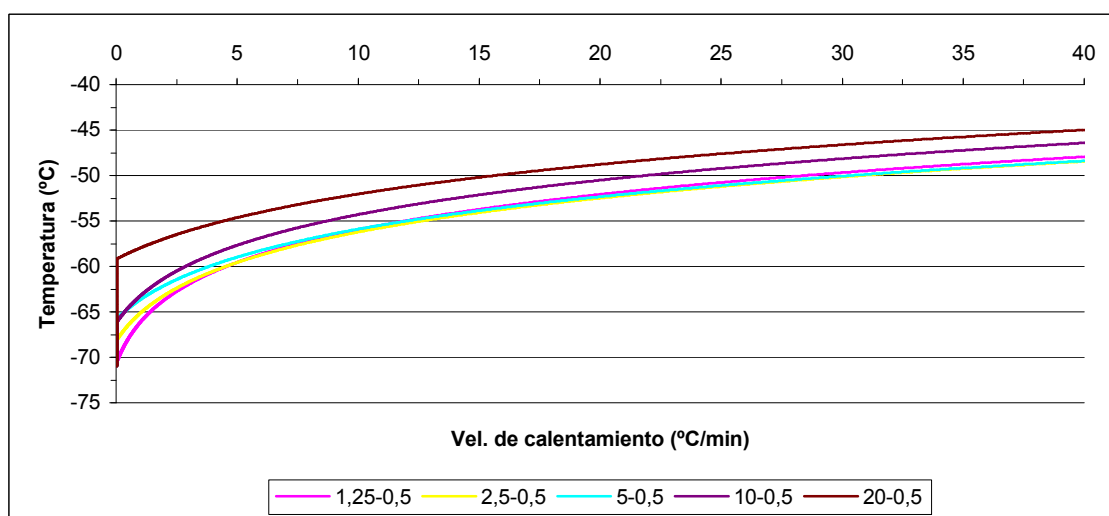


Figura 6.40. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,5, calculado a partir de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 1,25 - 2,5 - 5 - 10 - 20$)° C / min.

Si observamos las representaciones 6.38 y 6.40 vemos que en este caso trabajamos con todos los datos experimentales obtenidos a partir de los ensayos con las diferentes velocidades de calentamiento con las que se ha trabajado. De esta manera se observa la cristalización de una forma más compacta y no de manera desglosada como en las representaciones 6.37 y 6.39. Podemos comprobar que en el gráfico 6.40 los resultados obtenidos no quedan bien representados ya que, al utilizar temperaturas de inicio de cristalización diferentes, no estamos trabajando en una misma escala de valores, sin embargo los resultados del gráfico 6.38 parece que tienen un orden la cual cosa a priori parece que sean más coherentes. Esto nos hace pensar que cuando trabajamos la cristalización como un único proceso, sin desglosarla en los diferentes ensayos, resulta más lógico interpretar los resultados partiendo de las suposiciones teóricas.

Para analizar los dos puntos de vista mencionados, podemos realizar la siguiente representación donde se comparan los resultados obtenidos en los gráficos 6.37-6.40 para una fracción cristalizada de por ejemplo 0,5 y una β de $10^\circ \text{C} / \text{min}$, obteniendo:

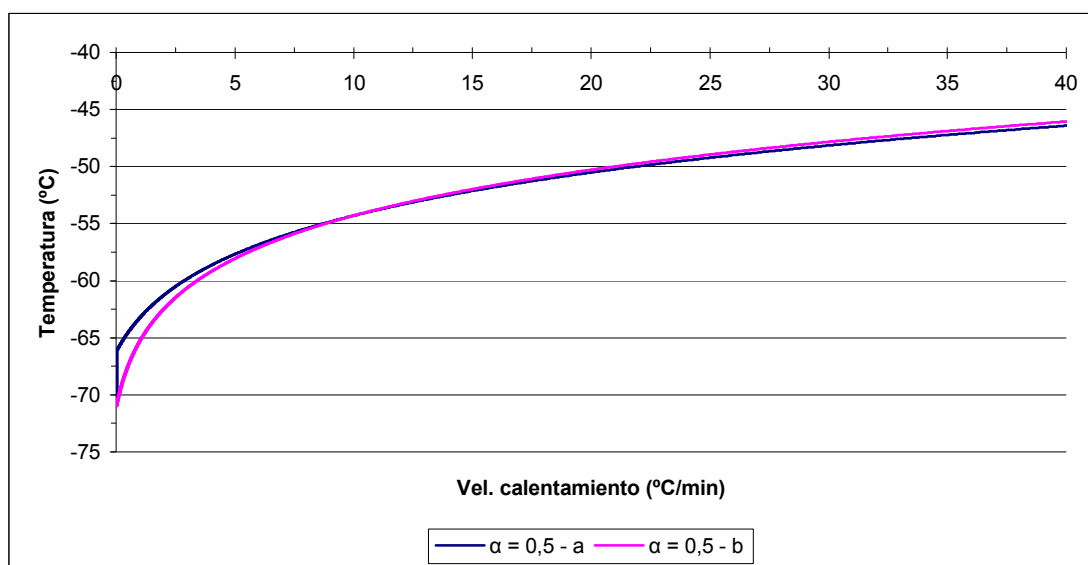


Figura 6.41. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” para obtener una α de 0,5 a partir de los resultados obtenidos en el ensayo a una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C} / \text{min}$. La serie “a” se obtiene tratando los resultados desde un punto de vista real, la “b” desde un punto de vista teórico.

La serie de datos “a” se asemeja más con lo sucedido de forma experimental ya que el proceso de cristalización, para nuestro ejemplo a $10^\circ \text{C} / \text{min}$, empieza a $-66,16^\circ \text{C}$ mientras que en la serie de resultados “b”, los datos están tratados siendo coherentes con

las suposiciones teóricas ya que en los ensayos experimentales no se observa que la cristalización para este ensayo empiece a $-70,61^{\circ}\text{C}$. En esta comparativa podemos observar como los resultados obtenidos mediante los dos puntos de vista anteriores son muy similares cuando la cristalización está avanzada, pero para valores cercanos al inicio del proceso difieren uno del otro. Se podría decir que entre los $-70,61^{\circ}\text{C}$ y los $-66,16^{\circ}\text{C}$ el proceso en realidad no sigue una constante de velocidad del tipo Arrhenius ya que no se produce un crecimiento cristalino y por lo tanto la constante de velocidad se considera nula.

Si intentamos leer los resultados obtenidos en los gráficos 6.38 y 6.40 veremos que cada una de las curvas nos da una información diferente sobre el proceso de cristalización de la muestra, con la cual cosa hay una disconformidad de resultados que no resulta lógica, por ejemplo, no sabríamos decir a que temperatura se obtiene una fracción cristalina de 0,5 trabajando a una velocidad de calentamiento constante de $25^{\circ}\text{C} / \text{min}$ aunque si que podemos deducir que la curva que nos dará una respuesta más correcta será la obtenida a partir de los resultados experimentales del ensayo de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Entonces podemos intentar describir todo el proceso de cristalización de manera más resumida y sin discontinuidades si unimos todos los puntos experimentales para las diferentes velocidades de calentamiento estudiadas. Los resultados obtenidos los vemos a continuación:

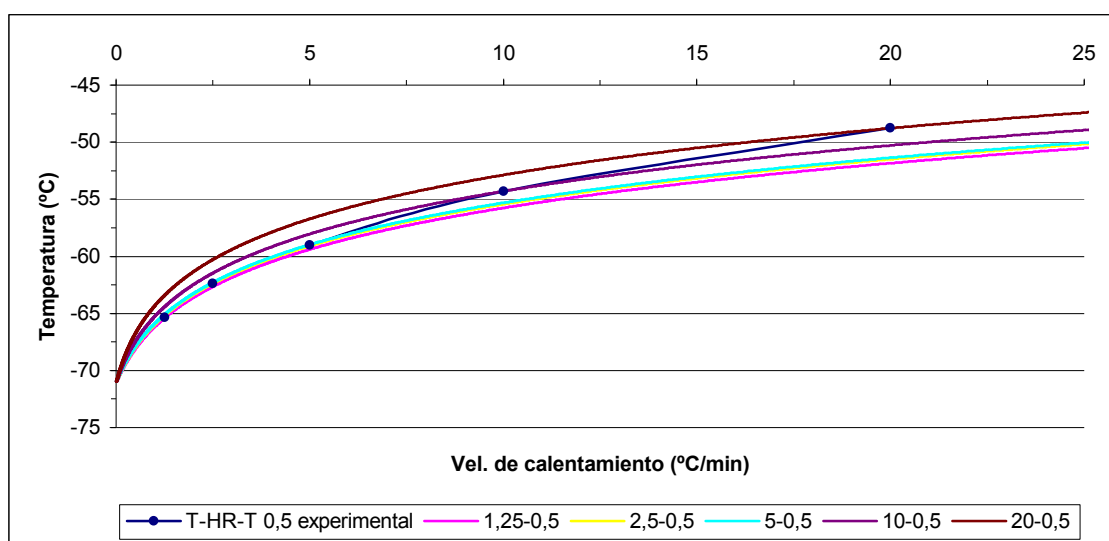


Figura 6.42. Representación gráfica de la figura 6.38 donde se muestra una nueva curva obtenida a partir de los puntos experimentales.

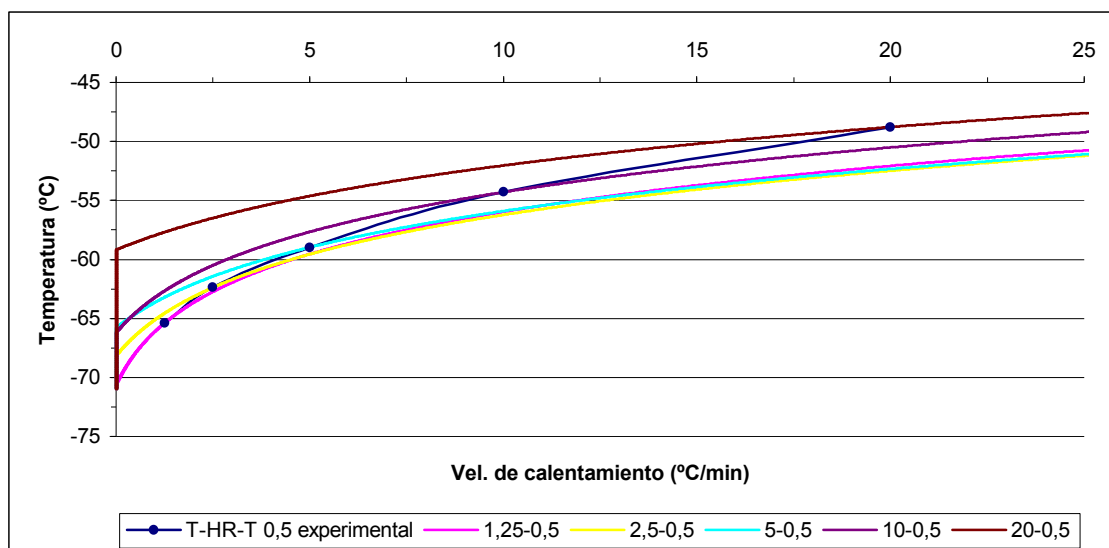


Figura 6.43. Representación gráfica de la figura 6.40 donde se muestra una nueva curva obtenida a partir de los puntos experimentales.

Podemos ver como en ambas representaciones los puntos experimentales encajan perfectamente con las curvas calculadas a partir de los datos experimentales, además la curva resultante es idéntica en los dos casos. Esto nos puede hacer pensar que las dos maneras de interpretar los resultados pueden ser igualmente correctas, aunque consideramos que la más válida es la que describe los hechos de una forma más parecida con lo que ha sucedido en la realidad.

En los apartados anteriores se ha podido comprobar que todas las suposiciones teóricas son correctas. El hecho de que no se puedan contrastar de manera experimental mediante los resultados obtenidos en los diagramas de transformación creemos que probablemente es debido a que la muestra necesita un cierto período de tiempo para romper su estado de sólido amorfo, es decir que para cristalizar antes se debe pasar por un proceso de transición vítrea que, para entendernos lo consideramos como un proceso de fusión para el estado vítreo o de sólido amorfo. Una vez transcurrida la transición vítrea la muestra empieza a cristalizar ya que se encuentra a una temperatura inferior a la temperatura de fusión y superior a la temperatura de transición vítrea. De esta manera también se explica que a velocidades de calentamiento más altas comience la cristalización a temperaturas más elevadas y viceversa, ya que velocidades de calentamiento superiores hacen que se obtengan temperaturas más elevadas en menos tiempo pero no consiguen que el proceso de transición vítrea sea más rápido o lo

suficientemente más rápido como para no influir en la temperatura de inicio de la cristalización, de modo que hasta que no acabe la transición vítrea no puede llevarse a cabo la cristalización.

A continuación mostramos el resumen del proceso de cristalización de manera global y resumida obtenido directamente a partir de los datos experimentales y para diferentes fracciones cristalizadas de material:

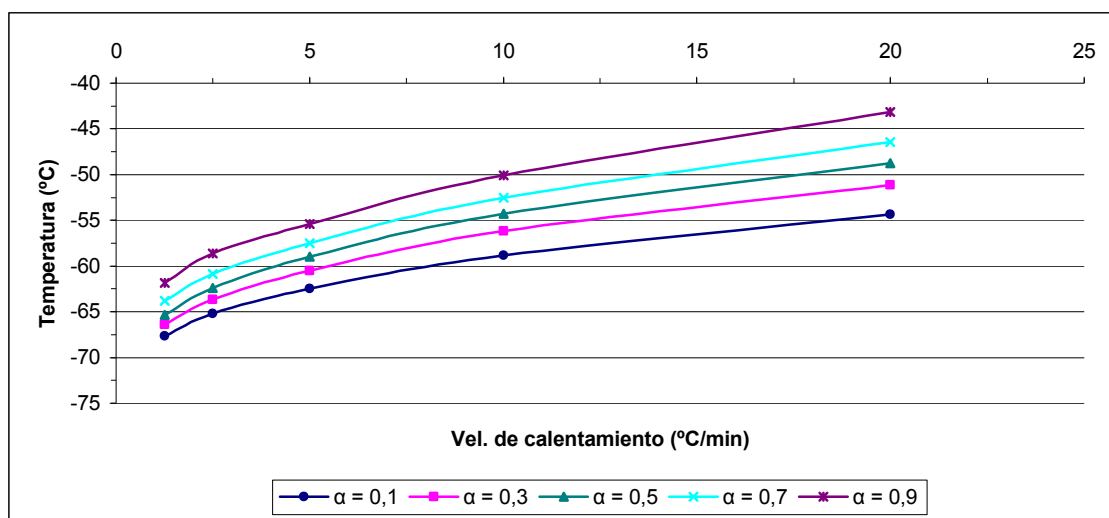


Figura 6.44. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-HR-T” calculado a partir de los datos experimentales para obtener diferentes fracciones cristalizadas de material.

De todos los gráficos T-HR-T construidos para el PEG 400, podemos extraer unas conclusiones básicas comunes. En primer lugar, se observa como trabajando con una velocidad de calentamiento constante, para obtener una fracción de cristalización mayor debemos someter a la muestra a una temperatura más alta y viceversa. En segundo lugar, para una temperatura concreta se obtiene una fracción cristalizada mayor mientras más baja sea la velocidad de calentamiento con la que se está trabajando.

6.1.5 Construcción del gráfico T-HR-T a partir del modelo JMAE

Tal y como hemos expuesto en el apartado 4.2.1.3 este modelo presenta la siguiente ecuación (ec. 4.20):

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) \left| -\ln(1 - \alpha) \right|^{\frac{n-1}{n}}$$

Conociendo el valor de n podremos simular el mecanismo de cristalización del PEG 400.

Para elaborar los gráficos T-HR-T a partir del modelo cinético nos hemos basado en el desarrollo de la ecuación cinética fundamental utilizando como constante de velocidad la ecuación de Arrhenius tal y como queda reflejado en la ecuación 4.46:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T)dt = K(T) \frac{dT}{\beta} = \frac{K_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT$$

Despejando y utilizando una g(α) para una fracción cristalizada determinada “α₀”, podemos calcular como evoluciona la velocidad de calentamiento según la temperatura a la que se encuentra la muestra (ec. 4.84):

$$\beta = \frac{K_0 \int_{T_f}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{g(\alpha_0)}$$

A continuación buscamos una función g(α) a partir del modelo de JMAE y obtenemos la ecuación 4.21:

$$g(\alpha)_{JMAE} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{1}{n(1 - \alpha) \left| -\ln(1 - \alpha) \right|^{\frac{n-1}{n}}} \cdot d\alpha = \left| -\ln(1 - \alpha) \right|^{\frac{1}{n}}$$

Si el modelo cinético se ajusta bien a los datos experimentales podemos sustituir g(α) por g(α)_{JMAE} y obtener:

$$\beta = \frac{K_0 \int_{T_f}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{g(\alpha_0)_{JMAE}} = \frac{K_0 \int_{T_f}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT}{|\ln(1 - \alpha_0)|^{\frac{1}{n}}}$$

Vemos como todos los valores necesarios para elaborar los gráficos T-HR-T los conocemos ya que los hemos calculado anteriormente. Además gracias al modelo cinético no necesitaremos utilizar los datos experimentales, simplemente debemos introducir un valor de α_0 que queramos estudiar y aplicar esta ecuación para el rango de temperaturas que nos interese.

Podemos aplicar esta ecuación para simular cada uno de los procesos de cristalización con las diferentes velocidades de calentamiento que se han estudiado experimentalmente simplemente variando el valor del exponente n, ya que recordamos que anteriormente habíamos buscado un único valor de n que describiese lo mejor posible cada uno de los diferentes ensayos experimentales. Para no extendernos demasiado, al igual que para la construcción de los diagramas T-HR-T directamente a partir de los datos experimentales, solo mostraremos los resultados para simular el ensayo en que hemos trabajado a una velocidad de calentamiento de 10° C/min. Recordamos que el valor de n que mejor describe los resultados experimentales de este ensayo es de 1,54 con un valor del $\log(K_0/s) = 13,78$ (ver tabla 6.5) con la cual cosa $K_0 = 60.255.958.607.435 \approx 6,03 \cdot 10^{13}/s$. Cabe decir que para obtener valores de β en °C/min deberemos utilizar K_0 en min^{-1} o simplemente multiplicar los resultados obtenidos de β por 60.

Antes de construir los gráficos T-HR-T intentaremos visualizar si existe un buen ajuste entre la $g(\alpha)$ experimental y la $g(\alpha)$ del modelo de JMAE para ver si al igualarlas cometemos alguna imprecisión. Los resultados obtenidos son:

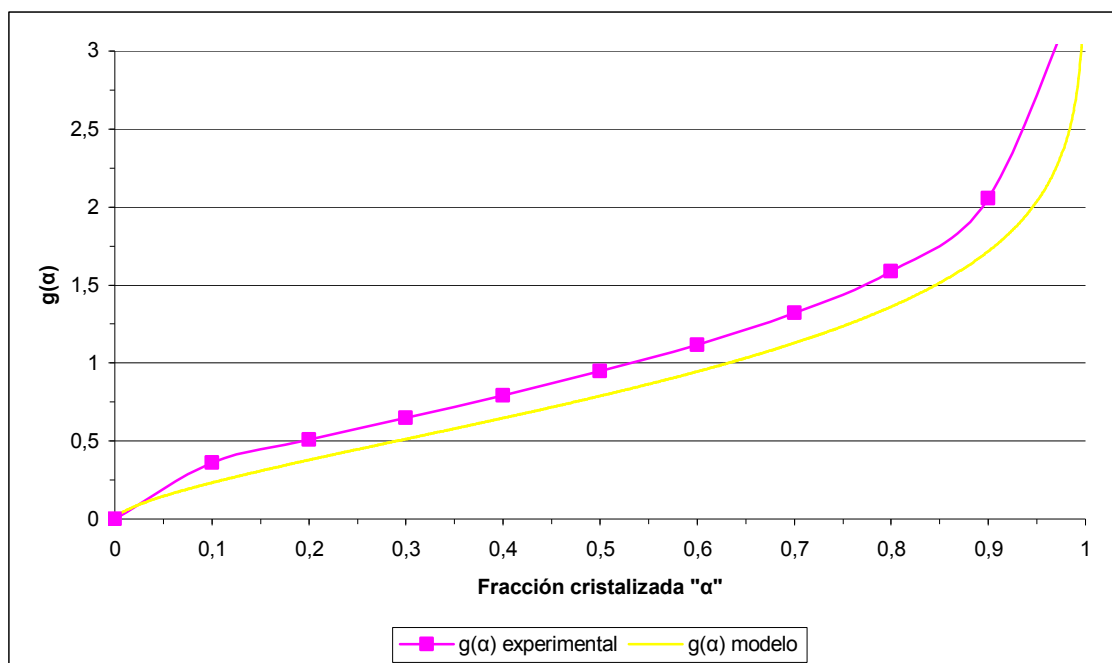


Figura 6.45. Representación gráfica donde se comparan los resultados obtenidos de la $g(\alpha)$ calculada a partir de los datos experimentales y a partir del modelo de JMAE.

Para todos los ensayos se han obtenido ajustes similares aunque este ha sido el menos preciso. Esta pequeña diferencia entre las dos $g(\alpha)$ se debe a varios factores, como por ejemplo pequeños errores experimentales, de redondeo, de ajuste entre las $f(\alpha)$ experimentales y del modelo (ver figura 6.26), pero estos no los consideramos significativos. Sin embargo lo que ha generado casi la totalidad del desvío ha sido el utilizar un único valor de la energía aparente de activación para todo el proceso de cristalización.

En el fondo la $g(\alpha)$ experimental es proporcional a la integral $\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT$, es decir que la $g(\alpha)$ viene dada por el cálculo de un área entre dos valores, una temperatura inicial y una de trabajo, donde esta última irá aumentando a medida que avanza el proceso de cristalización. Si se comete un error en el cálculo de esta área en valores cercanos a la temperatura inicial, es decir para $\alpha < 0,1$, este fallo se arrastra durante el cálculo de todas las áreas posteriores, en cambio un error a temperaturas más altas, $\alpha > 0,9$, solo provocará un error en el cálculo de las áreas finales. Todo esto hace que tengamos que darle una gran importancia al cálculo de la $g(\alpha)$ en el principio de la reacción y esto es

difícil porque en este punto es cuando se producen la mayor parte de las imprecisiones a la hora de obtener resultados.

Si observamos la integral utilizada para calcular estas áreas, vemos que los valores de R y T^a son muy precisos, ya que R es una constante muy conocida y los valores de T^a nos los generamos nosotros mismos con la cual cosa no pueden tener error, por consiguiente el valor de la energía de activación es el único que puede inducir a errores con lo que creemos que puede ser el causante del desvío observado en la figura 6.45.

Anteriormente hemos calculado la evolución de la energía de activación con la fracción cristalizada, estos resultados se pueden visualizar en el figura 6.16, y se observa que la tendencia global es de mantenerse constante para todos los valores de α , con la cual cosa se considera que E puede tratarse como un único valor constante. Si nos fijamos en el inicio de este gráfico podemos observar como los resultados de E son superiores a la media y esto hace que para fracciones cristalizadas pequeñas se esté cometiendo una imprecisión respecto al valor de E constante considerado válido para todo el proceso. Tal y como se ha comentado anteriormente un pequeño error en el cálculo del área

$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{R \cdot T}} dT$ en el inicio de la reacción puede ser importante puesto que se va arrastrando e incrementando paulatinamente y es justamente lo que nos sucede con lo que es conveniente solucionar esta imprecisión, la cual se puede minimizar mucho simplemente utilizando para fracciones cristalizadas iniciales $0 < \alpha < 0,1$ un valor de E que se ajuste más al valor obtenido en la figura 6.16. Si por ejemplo utilizamos una E de 66.500 KJ/mol entre fracciones cristalinas de 0 a 0,1 o lo que es lo mismo entre $T_f = -66,19^\circ \text{ C}$ y $T = -58,85^\circ \text{ C}$ y para α superiores utilizamos el valor de E calculado y utilizado anteriormente (64.607 KJ/mol) obtenemos:

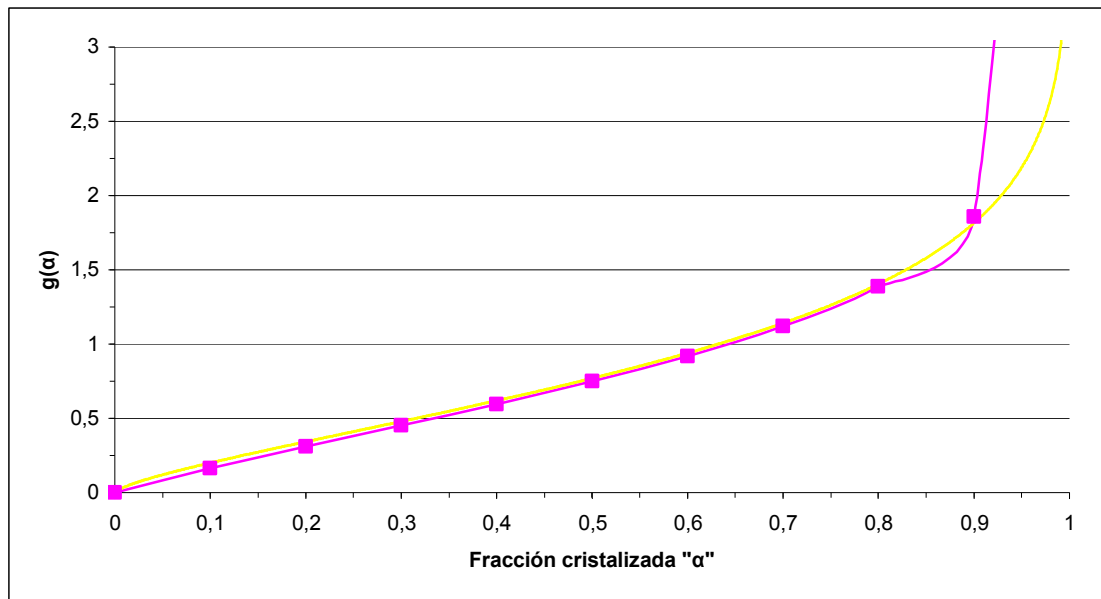


Figura 6.46. Representación gráfica donde se comparan los resultados obtenidos de la $g(\alpha)$ calculada a partir de los datos experimentales y a partir del modelo de JMAE utilizando dos valores distintos de E.

Observamos como en este caso la $g(\alpha)$ experimental y del modelo de JMAE se ajustan mucho mejor con la cual cosa estamos viendo la importancia que tiene obtener un valor de E constante para todo el proceso de cristalización o de elegir un valor de esta que represente lo mejor posible a todo este proceso. Se puede realizar el mismo procedimiento para el resto de velocidades de calentamiento estudiadas aunque el valor de E que deberemos sustituir para el rango de fracciones cristalizadas comprendido entre 0 y 0,1 probablemente sea diferente pero cercano al utilizado en este ejemplo. Esto se debe a que para obtener la E para fracciones cristalizadas cercanas a 0 las rectas obtenidas (figura 6.15) de cuyo pendiente hemos obtenido los resultados de E no tienen un factor de correlación cercano a 1 ya que los ensayos tienen más error.

Una vez hemos comprobado que existe un buen ajuste entre las $g(\alpha)$ experimental y del modelo se puede proceder de la misma manera que la explicada anteriormente para calcular los T-HR-T a partir de datos experimentales. De modo que podemos simular los resultados experimentales del proceso de cristalización del PEG 400 de manera desglosada para cada uno de los ensayos por separado tomando como ejemplo el ensayo en que se ha trabajado a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para obtener distintas fracciones cristalizadas.

Si consideramos que el proceso de cristalización empieza a $-70,61^{\circ}\text{C}$ obtenemos:

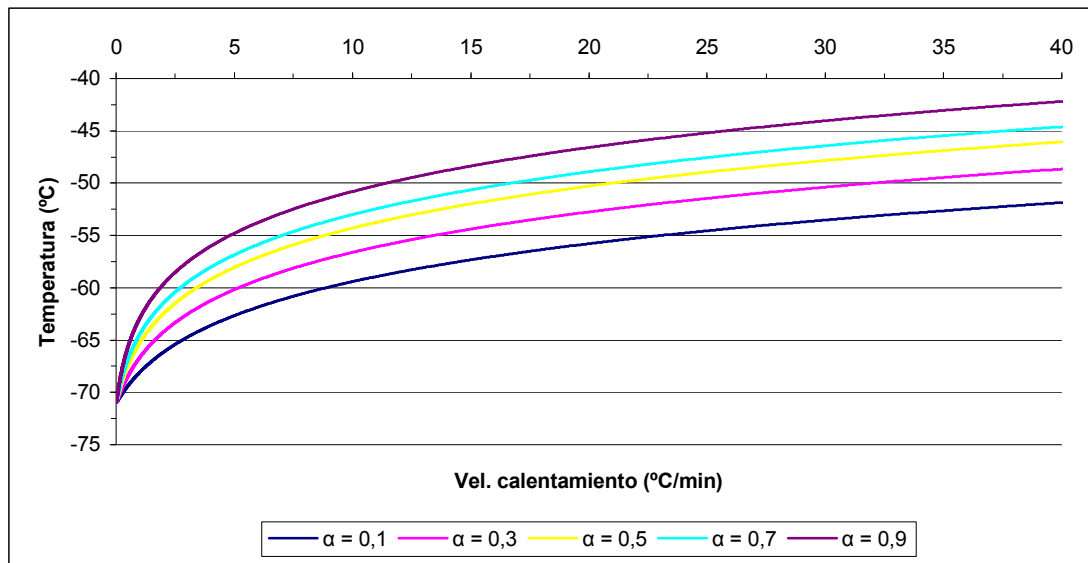


Figura 6.47. Simulación del diagrama de transformación de la figura 6.37 a partir del modelo JMAE.

Si consideramos que el proceso de cristalización empieza a $-66,19^{\circ}\text{C}$ obtenemos:

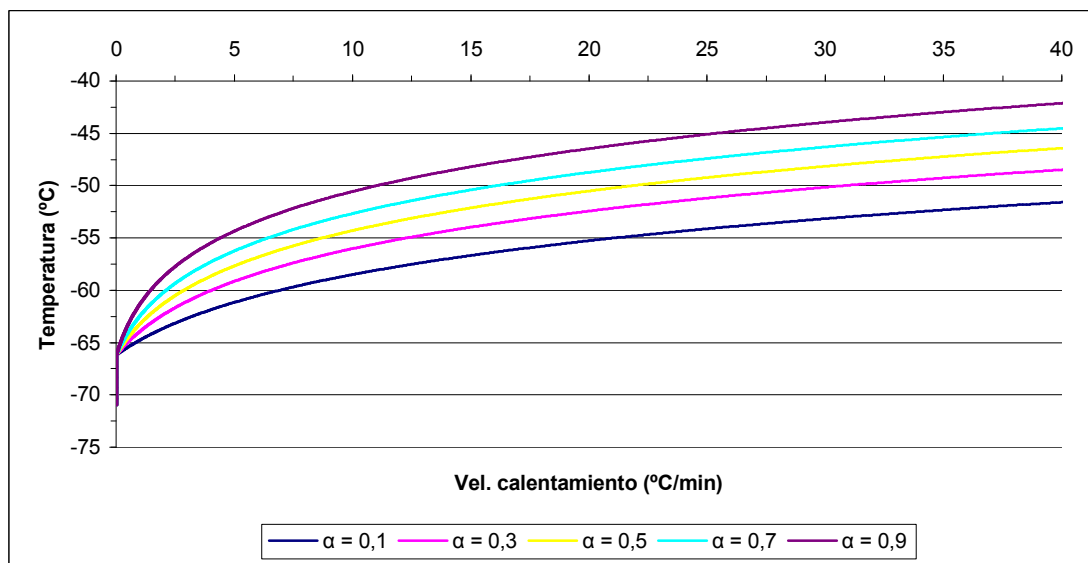


Figura 6.48. Simulación del diagrama de transformación de la figura 6.39 a partir del modelo JMAE.

Además podemos simular los resultados experimentales del proceso de cristalización del PEG 400 para todos los ensayos en que se ha trabajado a diferentes velocidades de calentamiento en un mismo gráfico para obtener una fracción cristalizada concreta de

0,5. Si consideramos que el proceso de cristalización empieza a una misma temperatura para cualquier ensayo (-70,61° C), obtenemos:

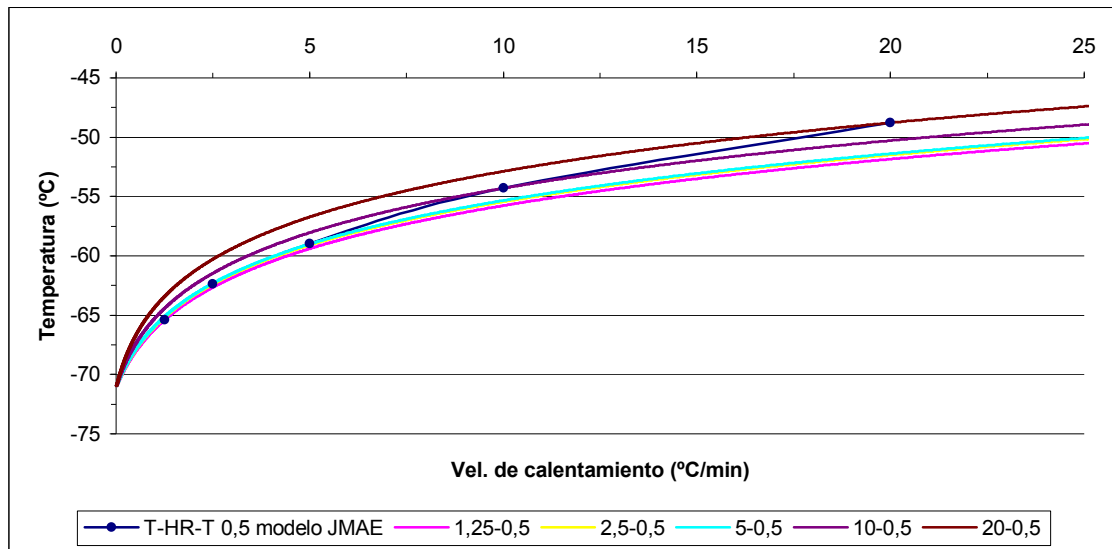


Figura 6.49. Simulación del diagrama de transformación de la figura 6.38 a partir del modelo JMAE.

Si consideramos que el proceso de cristalización empieza a diferentes temperaturas según el ensayo con que trabajamos, en nuestro ejemplo empezará a -66,19° C obtenemos:

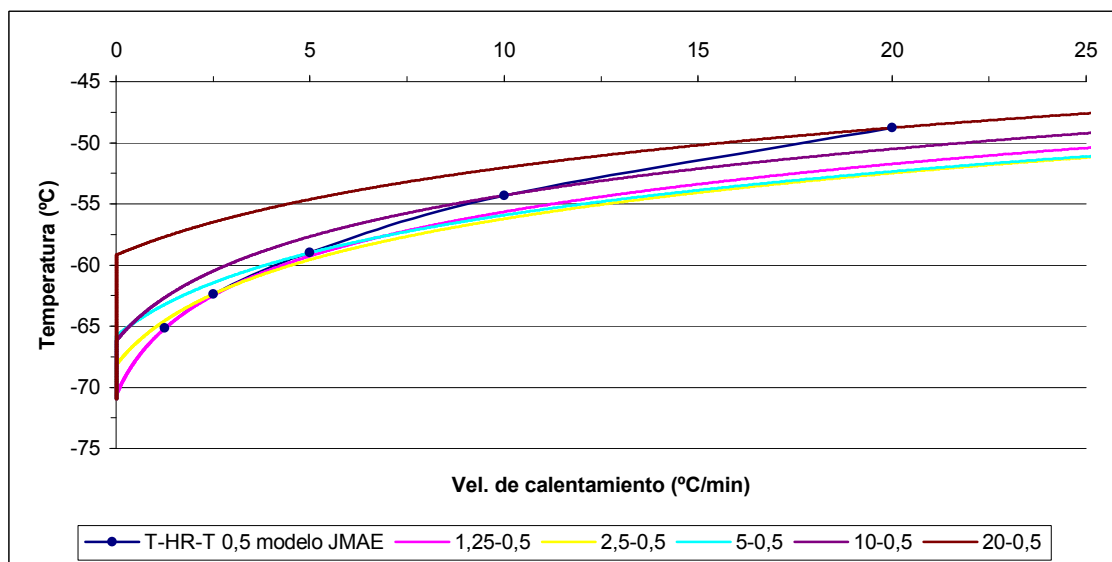


Figura 6.50. Simulación del diagrama de transformación de la figura 6.40 a partir del modelo JMAE.

Vemos que utilizando el modelo podemos reproducir cualquier situación hipotética o real que nos propongamos. Además, al igual que sucedía en el caso en que trabajábamos directamente con los datos experimentales, la curva “T-HR-T 0,5 modelo JMAE” resultante es idéntica en ambos casos independientemente de si consideramos una única o diferentes temperaturas de inicio de cristalización.

A continuación mostramos en un mismo gráfico todos los resultados finales de los T-HR-T obtenidos a partir de los datos experimentales y a partir del modelo para fracciones cristalizadas de 0,3 - 0,5 y 0,7.

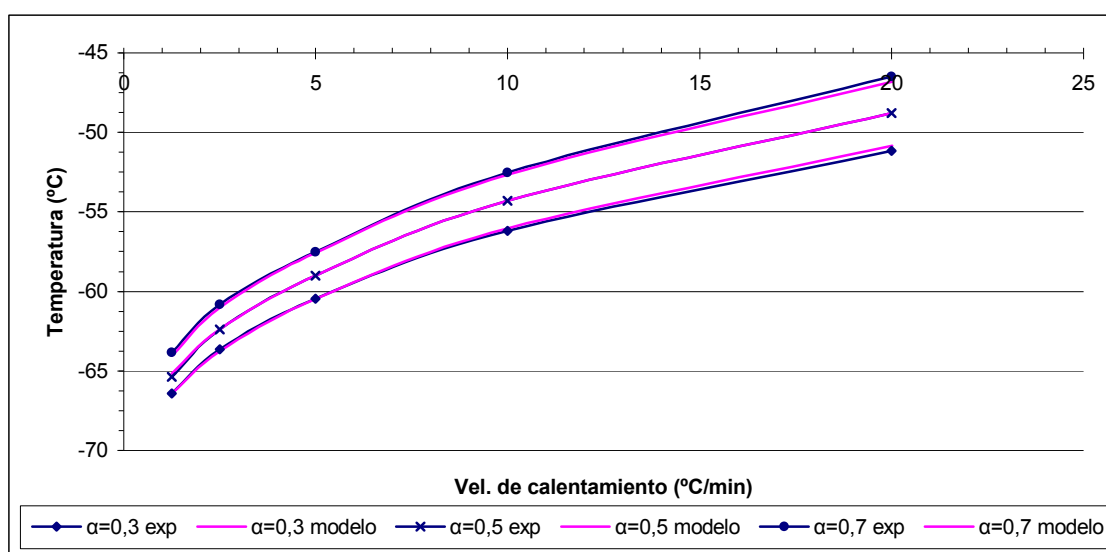


Figura 6.51. Comparativa de los gráficos T-HR-T calculados experimentalmente (figura 6.44) con los obtenidos mediante el modelo JMAE para diferentes fracciones cristalizadas de material.

Podemos ver como el grado de ajuste es muy alto con la cual cosa se demuestra la validez del modelo de JMAE para simular el proceso de cristalización por calentamiento del PEG 400. Además se observa como todas las rectas tienden a confluir en un mismo punto, la cual cosa es lógica ya que en estas representaciones se muestra el proceso de cristalización resumido como un único proceso indivisible y no a través de diferentes ensayos y esta confluencia se espera que se obtenga a una temperatura de -70,61° C.

En el caso en que no hubiésemos corregido el valor de $g(\alpha)$ experimental, si utilizamos el valor de E calculado constante para todo el proceso de cristalización incluyendo fracciones cristalizadas muy próximas a 0, $E = 64.607$ KJ/mol, se obtiene:

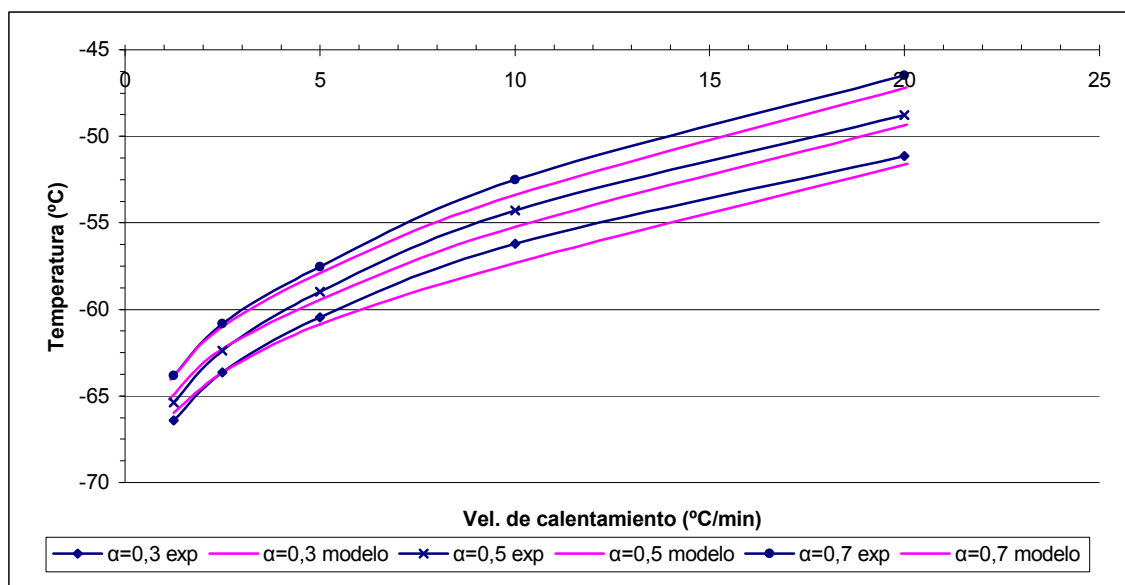


Figura 6.52. Comparativa de los gráficos T-HR-T calculados experimentalmente (figura 6.44) con los obtenidos mediante el modelo JMAE para diferentes fracciones cristalizadas de material.

Vemos como en este caso el ajuste ha disminuido pero los resultados experimentales y del modelo se ajustan bastante bien con una diferencia máxima de 2° C.

En algún artículo hemos podido ver representados el gráfico T-HR-T a partir del modelo mediante la ecuación 4.84 considerando el modelo de JMAE y utilizando un único valor de n para describir todo el proceso de cristalización modelizado, este tipo de gráfico es el que conseguimos mediante el programa “tcrtn.exe”:

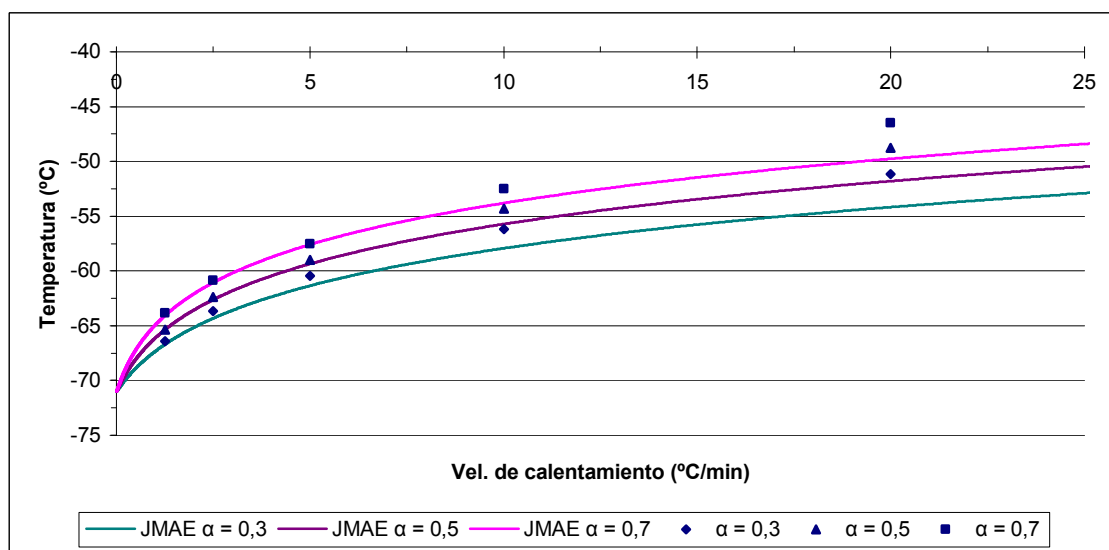


Figura 6.53. Representación gráfica de las curvas T-HR-T calculadas con el modelo de JMAE para distintas fracciones cristalizadas. Los puntos corresponden a los valores obtenidos de forma experimental.

Podemos observar como evidentemente en este caso el ajuste entre los puntos experimentales y el modelo es menos precisa ya que las curvas del modelo no se han obtenido a partir de la unión de las curvas modelizadas de los diferentes ensayos usando los distintos valores de n como anteriormente se ha hecho, sino que se ha descrito el proceso de cristalización modelizado únicamente a partir de un valor de n cuando en realidad este varía en función de la temperatura. El valor de n que mejor se ajusta a los puntos experimentales y que hemos utilizado para construir este gráfico es de $n = 1,6$.

Este tipo de representación podría ser válida para sustancias en las que el exponente n tenga menos variación durante el proceso de cristalización simplificando mucho los cálculos, aunque vemos que con los polietilenglicoles esta modelización no es muy efectiva ni precisa con lo que tiene más bien un carácter orientativo.

6.2 PEG 4000

6.2.1 Estudio de los resultados del DSC

Mediante los ensayos con el DSC se ha comprobado que los polietilenglicoles de mayor peso molecular, como el PEG 4000 y 6000, se encuentran en forma sólida a temperatura ambiente, y se presentan como sólidos ordenados o cristalinos. Para poder estudiar el proceso de cristalización previamente tendremos que calentarlos hasta que lleven a cabo el proceso de fusión y pasen a la forma de líquido estable, este proceso pasará siempre independientemente de la velocidad de calentamiento “ β ” ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) que utilicemos. Una vez fundidos únicamente tendremos que enfriar la muestra a velocidades de enfriamiento “ $-\beta$ ” moderadas y el PEG 4000 pasará de líquido estable a líquido subenfriado y mediante el proceso de cristalización formará un sólido cristalino.

El proceso de fusión de la muestra se ha realizado a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar alrededor de los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante unos minutos antes de comenzar a enfriar la muestra. Este proceso queda descrito de forma gráfica en la siguiente representación:

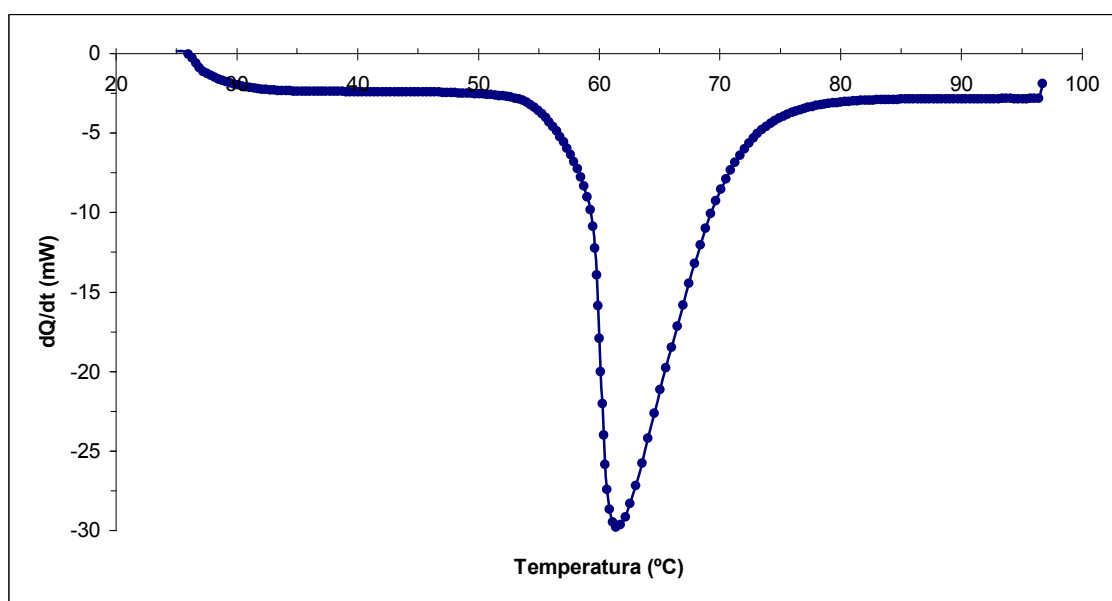


Figura 6.54. Representación gráfica del proceso de fusión de una muestra de PEG 4000 calentada a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde un estado sólido ordenado.

Observamos que como es de esperar la fusión es endotérmica ya que el pico es negativo (figura 3.4), con la cual cosa necesitamos un aporte de energía para llevar a cabo el proceso. Las temperaturas de inicio y final de la fusión encontradas de forma cualitativa para este ejemplo según la normativa ICTA III son de 58,5 y 73 °C respectivamente mientras que la temperatura de pico de fusión es de 61,5 °C.

Una vez calentada la muestra hasta $\approx 100^{\circ}\text{C}$ durante unos minutos procedemos al enfriamiento de esta, durante el cual se llevará a cabo el proceso de cristalización. A continuación podemos ver descrito este proceso de forma gráfica para una muestra de PEG 4000 enfriada a $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$:

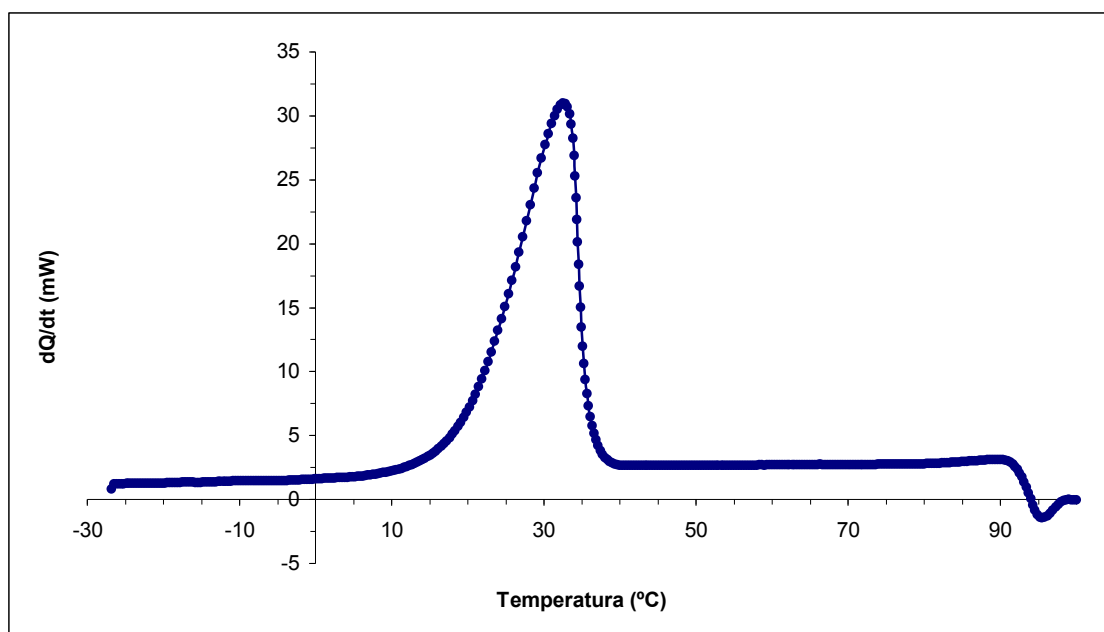


Figura 6.55. Representación gráfica del proceso de cristalización de una muestra de PEG 4000 enfriada a una velocidad de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde un estado líquido.

Observamos que en este caso el pico es positivo, es decir exotérmico ya que corresponde al pico de cristalización, con la cual cosa la energía del producto formado es más baja que la del inicial y por eso este proceso desprende energía en forma de calor.

Todas las muestras de PEG 4000 estudiadas se han sometido a un proceso de fusión de las mismas características que el descrito anteriormente y a continuación se realiza el proceso de cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento constantes y controladas, los resultados obtenidos directamente a partir del DSC los podemos ver a continuación:

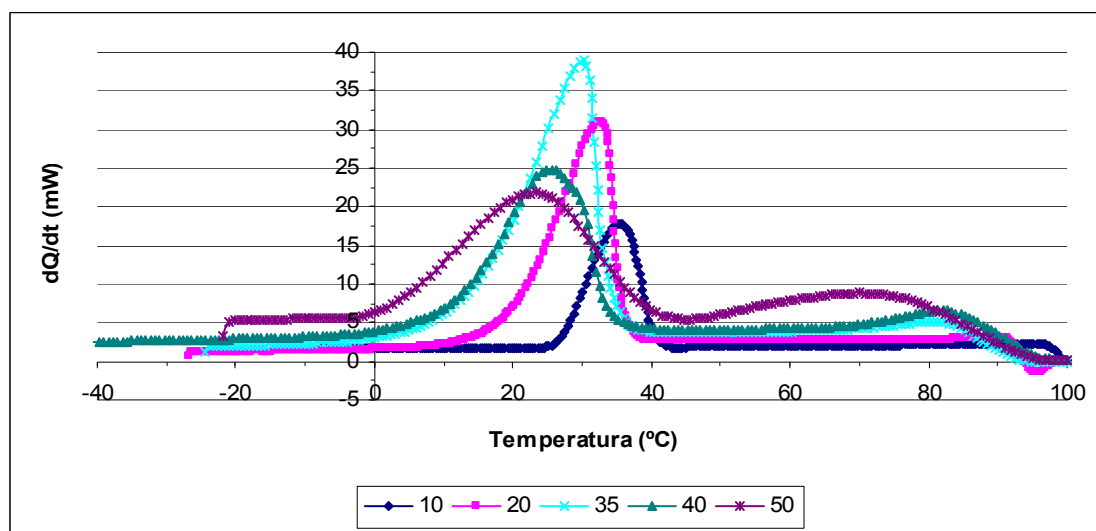


Figura 6.56. Representación gráfica del proceso de cristalización del PEG 4000 enfriado a diferentes velocidades (10 - 20 - 35 - 40 - 50) °C/min desde un estado líquido.

Como ha sucedido para el PEG 400 los resultados presentan líneas de base diferentes debido a que se trata de varios ensayos en los que se ha trabajado con distintas velocidades de enfriamiento y distintas, aunque aproximadas, cantidades de material.

Para trabajar con todos los resultados en una misma escala de valores, y así poder estudiar los datos como un conjunto se hacen coincidir las líneas de base de cada ensayo con el eje de abscisas.

Todo esto está representado en el gráfico siguiente donde además hemos centrado un poco más el gráfico acotando los ejes de las “x” e “y” para visualizar mejor los resultados descartando los datos que no son relevantes:

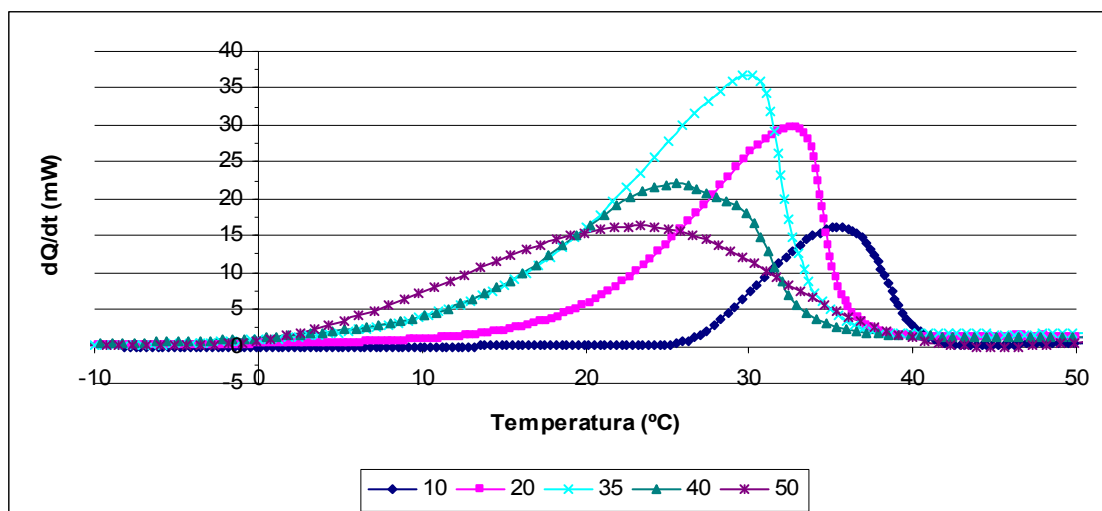


Figura 6.57. Representación gráfica del proceso de cristalización del PEG 4000 enfriado a diferentes velocidades (10 - 20 - 35 - 40 - 50) °C/min desde un estado líquido.

En este gráfico podemos observar de manera cualitativa como el proceso de cristalización se lleva a cabo a una temperatura más baja a medida que la velocidad de enfriamiento va aumentando.

A partir de estos gráficos y siguiendo la normativa adoptada por la ICTA III (3rd International Conference of Thermal Analysis) en la interpretación de las curvas del DSC expuesta en el apartado 4.1.1.1 podemos saber a que temperatura empieza y termina el proceso de cristalización para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas. Los resultados obtenidos los veremos resumidos en la tabla siguiente:

	Velocidad de enfriamiento (°C/min)				
	-10	-20	-35	-40	-50
T ^a inicio cristalización (°C)	40	38	36	34	38
T ^a pico cristalización (°C)	35	32	30	25	23
T ^a final cristalización (°C)	26	16	9	8	4

Tabla 6.9. Resultados de las temperaturas de inicio, final y de pico de cristalización para cada uno de los ensayos realizados obtenidos a partir de la normativa ICTA III.

Vemos como a medida que se trabaja con velocidades de enfriamiento más elevadas la tendencia global de los procesos es de desplazarse hacia temperaturas inferiores con lo que los resultados de las temperaturas de inicio, de fin y de pico de cristalización se ven disminuidos.

Cabe decir que a velocidades de enfriamiento de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o inferiores hemos podido observar el fenómeno del doble pico asociado a una cristalización más compleja. Como ejemplo de este suceso mostramos una representación gráfica obtenida para una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta el estado líquido y un posterior enfriamiento a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$:

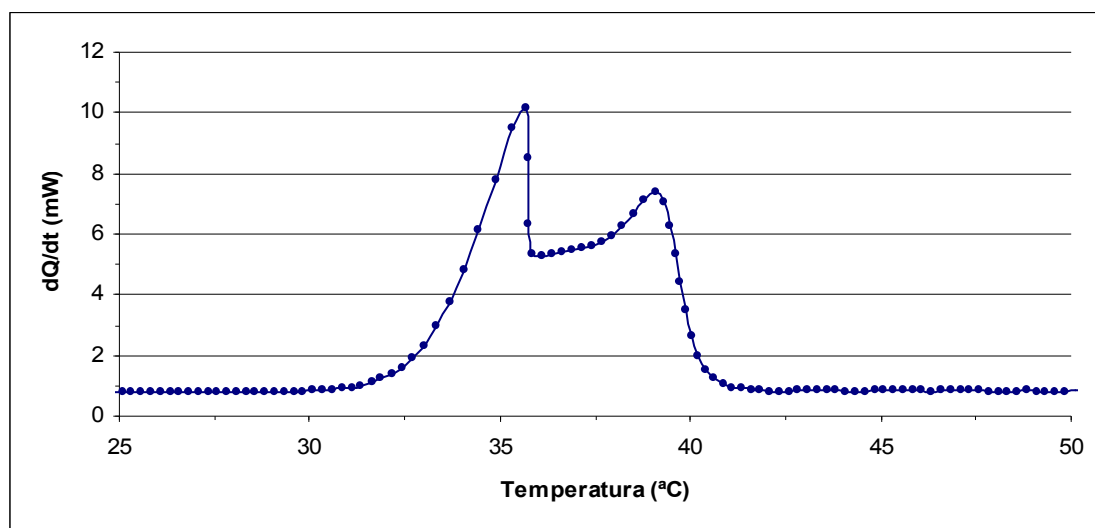


Figura 6.58. Representación gráfica del proceso de cristalización del PEG 4000 donde se observa un doble pico obtenido a una velocidad de enfriamiento de $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde un estado líquido.

Vemos que los dos picos se encuentran un poco solapados, pero el grado de solapamiento disminuye a medida que disminuimos la velocidad de enfriamiento.

Anteriormente hemos visto como en cada muestra para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento obtenemos un flujo de calor (mW) diferente. Para poder trabajar con estos flujos de calor necesitamos que estos resultados sean referentes a una misma y determinada cantidad de material. A continuación representamos el flujo de calor obtenido por cada miligramo de material estudiado:

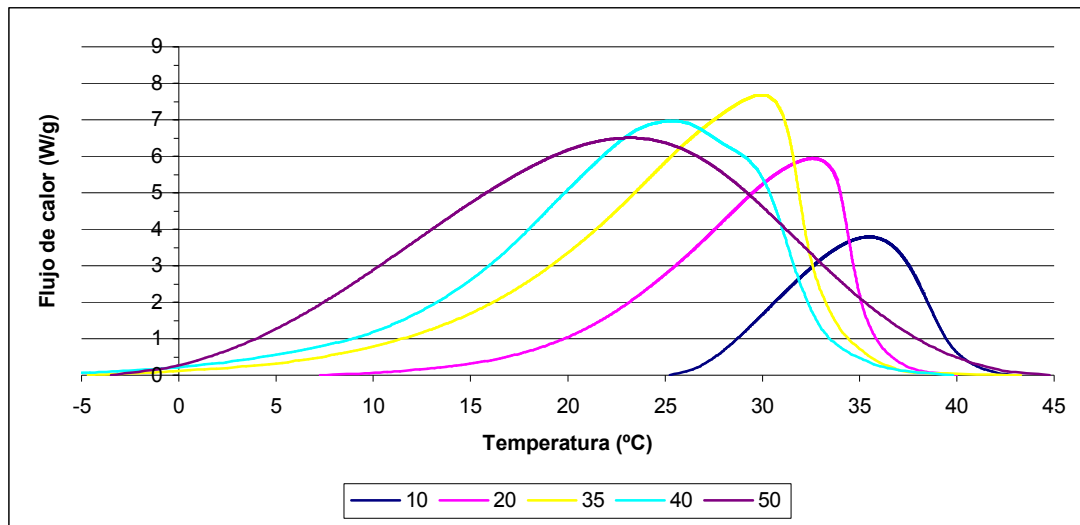


Figura 6.59. Representación gráfica de los picos de cristalización del PEG 4000 obtenidos a partir de un estado líquido y a diferentes velocidades de enfriamiento (10 - 20 - 35 - 40 - 50) °C/min.

En esta representación vemos como el área de los picos varía según la velocidad de enfriamiento utilizada en el proceso, pero además también está relacionada con la entalpía de los procesos de forma que llegamos a la ecuación 4.11:

$$S = \Delta H \cdot \beta = \frac{w \cdot ^\circ C}{g} = \frac{J \cdot ^\circ C}{s \cdot g}$$

donde,

S corresponde al área del pico

ΔH es la entalpía y

β es la velocidad de enfriamiento

Si a todos los procesos les descontamos el área obtenida ligada a su la velocidad de enfriamiento obtendremos un área de pico directamente proporcional a la entalpía del proceso de cristalización. De forma que un área mayor implicará que el proceso de cristalización ha producido un cambio energético en forma de ΔH en la muestra mayor, con la cual cosa podemos decir que habrá cristalizado más material.

Para descontar el área ligada a la velocidad de enfriamiento debemos dividir los flujos de calor obtenidos para cada ensayo por su correspondiente velocidad de enfriamiento:

$$\frac{\phi}{\beta} = \frac{W/g}{^{\circ}C/min} = \frac{W \cdot min}{^{\circ}C \cdot g} \times \frac{J/s}{W} = \frac{J \cdot min}{^{\circ}C \cdot s \cdot g} \times \frac{60 s}{1 min} = \frac{J}{^{\circ}C \cdot g}$$

Una vez realizados estos cálculos podemos obtener el siguiente gráfico:

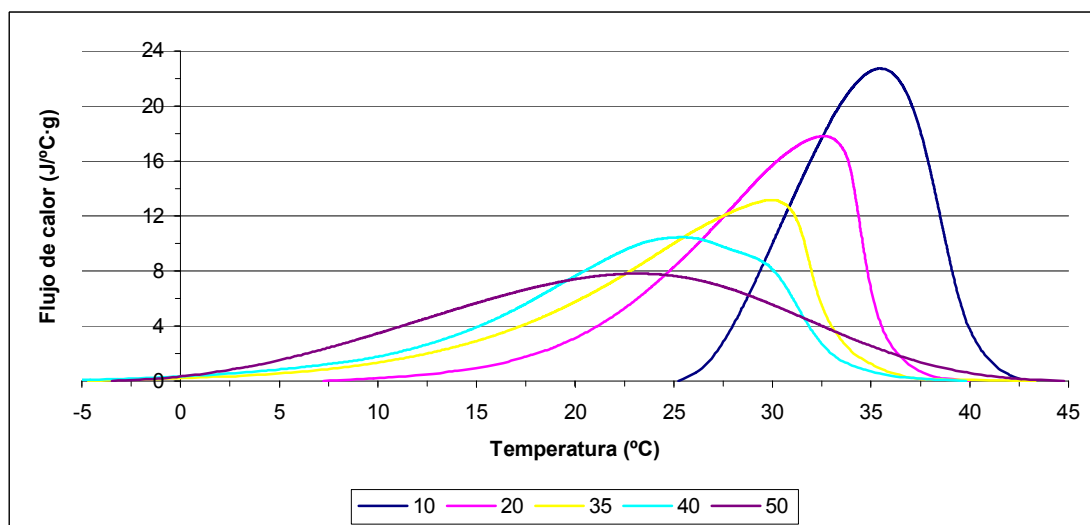


Figura 6.60. Representación gráfica de los picos de cristalización del PEG 4000 donde se representa el flujo de calor en (J/(°C·g)) en función de la temperatura (°C) obtenidos a partir de un estado líquido y a diferentes velocidades de enfriamiento (10 - 20 - 35 - 40 - 50) °C/min.

El área obtenida de la representación anterior es equivalente a la ΔH liberada por la muestra durante el proceso de cristalización:

$$S = \Delta H = \frac{J}{^{\circ}C \cdot g} \cdot ^{\circ}C = \frac{J}{g}$$

Observamos como a velocidades de enfriamiento más bajas se obtienen picos mayores de forma que podemos decir que la cristalización será mejor a velocidades de enfriamiento inferiores.

A continuación representaremos como evoluciona la fracción cristalizada de material en función de la temperatura a la que se encuentra la muestra para cada una de las velocidades de enfriamiento empleadas:

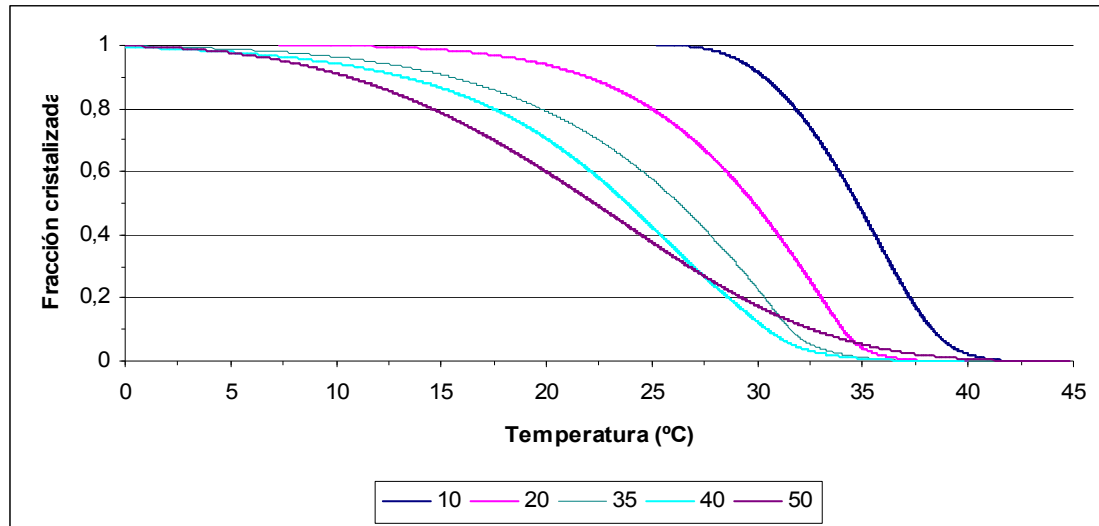


Figura 6.61. Representación gráfica de la fracción cristalizada “ α ” en función de la T^a para velocidades de enfriamiento de (10 - 20 - 35 - 40 - 50) °C/min.

Mediante esta representación podemos corroborar como efectivamente la cristalización empieza a una temperatura mayor a velocidades de enfriamiento pequeñas y a medida que esta aumenta el inicio y el final de la cristalización se desplazan a temperaturas más bajas. Además podemos añadir que a velocidades de enfriamiento inferiores el proceso de cristalización se consigue en un rango más pequeño de temperaturas aunque no podemos decir que se lleve a cabo más rápidamente ya que las velocidades de calentamiento son diferentes.

Tal y como hemos comentado para el caso del PEG 400 la forma obtenida en la figura 6.61, una aceleración inicial y una posterior desaceleración, sugieren una nucleación y un posterior crecimiento cristalino de la muestra aunque como estamos trabajando de forma no isotérmica, esta forma puede estar ocasionada por una influencia de la temperatura en el proceso de cristalización, fenómeno que se estudiará en apartados posteriores.

6.2.2 El parámetro B

Recordando brevemente la teoría expuesta en el capítulo 4.2, para el caso de cristalizaciones por enfriamiento no es válido utilizar en la ecuación cinética fundamental la constante de Arrhenius, utilizada con el PEG 400, como constante de velocidad del proceso $K(T)$ ya que esta es válida solo para reacciones gobernadas por el crecimiento cristalino.

Para llevar a cabo la cristalización del PEG 4000 partimos de un líquido, un estado fundido en el que se permanece durante varios minutos, con la cual cosa es de suponer que no habrá núcleos cristalinos preexistentes antes de iniciar la cristalización ya que quedan destruidos y por lo tanto esta cristalización se prevé que esté gobernada por la nucleación y por el posterior crecimiento de los núcleos cristalinos de modo que tenemos que utilizar una nueva constante de velocidad para este proceso.

La constante de velocidad utilizada es una modificación de la constante de Arrhenius que la habíamos “bautizado” como constante de Mora, donde entre otras cosas se ha sustituido el valor de la energía de activación por un nuevo coeficiente “B”, que viene a ser un parámetro análogo de la energía de activación pero válido para enfriamientos. Por lo tanto ahora tenemos una nueva incógnita por calcular ya que deberemos encontrar el valor de “B” para poder aplicar la ecuación de Mora.

Mediante el fichero ejecutable Calvel.exe a partir de los ficheros obtenidos con el Malek.exe y aplicando la ecuación de Mora hemos podido calcular el valor de B necesario para llevar a cabo el proceso de cristalización mediante dos métodos diferentes:

- Método isoconvensional para enfriamientos.
- Método de Kissinger y Ozawa modificado para enfriamientos.

Para poder obtener los resultados con los que encontrar el valor de B necesitamos introducir la temperatura de fusión de nuestra muestra ya que los resultados están

fuertemente ligados al valor de esta y por lo tanto variarán según su valor. Por este motivo hemos realizado los cálculos de B para una amplia gama de temperaturas de fusión alrededor de la temperatura de pico de fusión obtenida anteriormente mediante el DSC, que recordamos que era de 61,5° C (figura 6.54), y hemos aplicado ambos métodos para el cálculo de B de forma que hemos llegado a la conclusión que la temperatura de fusión que hace que los resultados de B sean más coherentes y se desvíen menos en sendos métodos es de 59,0° C. Si comparamos este valor con el de la temperatura de inicio de la fusión obtenida mediante el DSC, que recordamos que era de 58,5° C (figura 6.54), observamos que los resultados están muy cercanos de modo que esto es indicativo de la validez de los resultados obtenidos tanto de la temperatura de fusión como de la constante B.

- o Método isoconversional para enfriamientos.

Recordamos que este método se basa en relacionar el flujo de calor del DSC con la fracción transformada y la entalpía del proceso a partir de la ecuación cinética fundamental y expresando la constante de velocidad mediante la ecuación de Mora:

$$\ln(\dot{Q}/\Delta H) = -B \frac{1}{T\Delta T^2} + ct$$

De forma que para cada valor de fracción transformada podemos encontrar un valor de B a partir del pendiente de la recta obtenida de la representación del $\ln(\dot{Q}/\Delta H)$ frente a $-1/(T\Delta T^2)$ y posteriormente representamos los resultados obtenidos de B para cada valor de fracción transformada.

A continuación podemos visualizar como evolucionan los resultados de B obtenidos en función de la fracción cristalizada para una temperatura de fusión de 59° C:

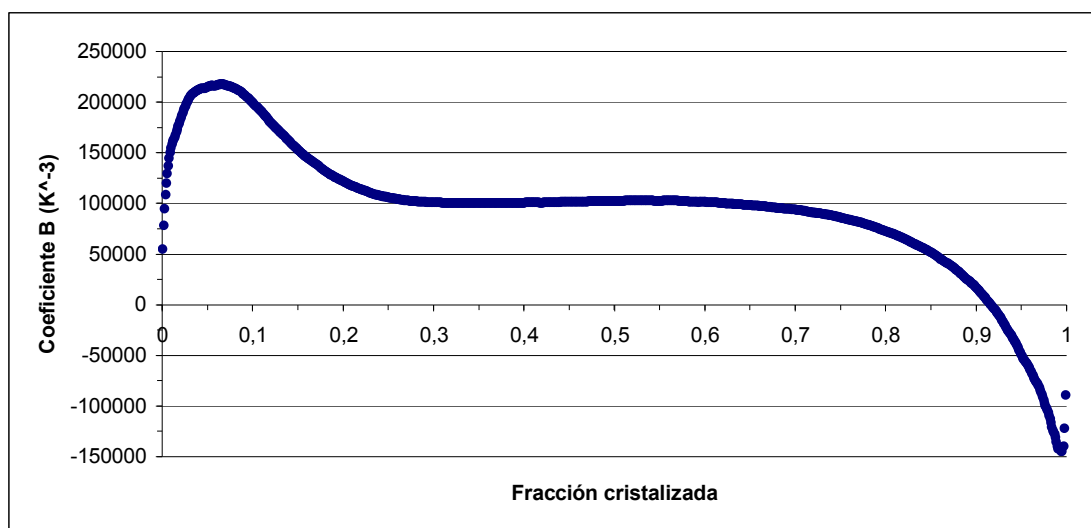


Figura 6.62. Resultados obtenidos del parámetro B utilizando una temperatura de fusión de 59° C representados en función de la fracción cristalizada “ α ”.

Para que este método sea preciso es necesario que el valor de B se mantenga constante para una amplia gama de fracciones cristalizadas, es decir que el gráfico se mantenga horizontal en un mismo valor de B. Observando el gráfico obtenido vemos que esto se cumple para un rango de fracciones cristalizadas entre 0,20 y 0,75.

Para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno los resultados obtenidos de B se desvían bastante del centro de gravedad de los datos, esto se debe a que el flujo térmico suele tender a cero en estos márgenes, además para fracciones transformadas bajas el error relativo en la determinación de la fracción es mayor.

Para obtener un único valor del coeficiente B hemos calculado un promedio de los resultados descartando los valores cercanos a cero y a uno ya que tienen error, de modo que el resultado de B obtenido es de 100.718 K^3 para un rango de fracciones cristalinas comprendido entre 0.25 y 0.7.

- o Método de Kissinger y Ozawa modificado para enfriamientos.

Como se ha expuesto en el apartado 4.3.2.1 este método se basa en la representación del

$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p)\right)$ frente a $-1/(T_p \Delta T_p^2)$ obteniendo la siguiente recta:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2 \Delta T_p^3} (2T_p - \Delta T_p)\right) = -B \frac{1}{T_p \Delta T_p^2} + ct$$

Y = - b X + a

Donde el valor del coeficiente B equivale al valor del pendiente b.

Las representación gráfica obtenida de los resultados de X e Y para una temperatura de fusión de 59° C la podemos ver a continuación:

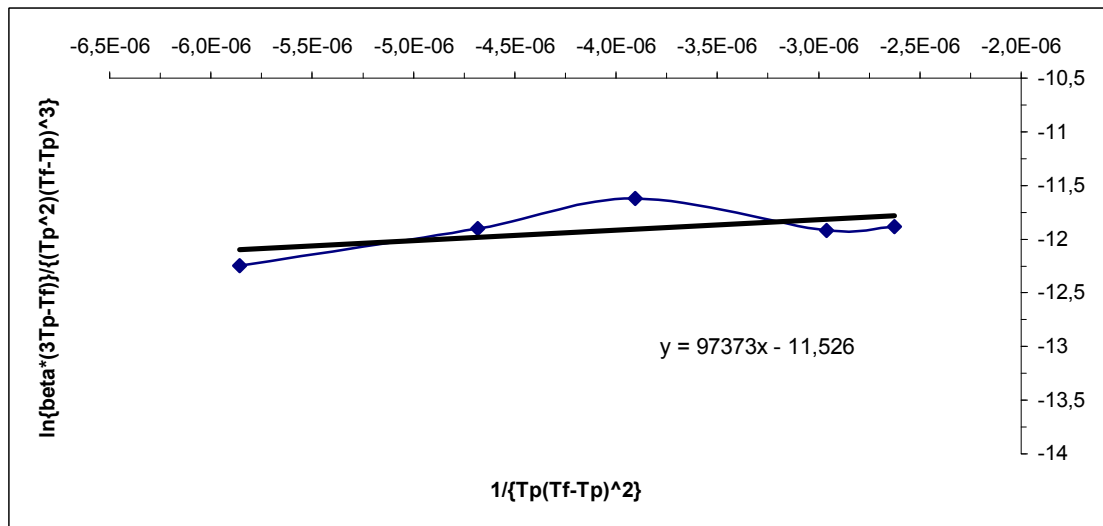


Figura 6.63. Representación gráfica donde se aplica el método de Kissinger-Ozawa modificado para enfriamientos utilizando como temperatura de fusión 59° C.

Podemos comprobar que los resultados obtenidos se ajustan a una recta con un pendiente, y por lo tanto un valor de B de 97.373 K³. El coeficiente de correlación no es muy alto 0,83.

Comparando los valores obtenidos por el método isoconversional y el de Kissinger-Ozawa modificados para enfriamientos vemos que son muy similares con la cual cosa podemos decir que el valor de B es bastante preciso y que ambos métodos funcionan bien para el caso de enfriamientos.

El valor de la constante B que utilizaremos para cálculos posteriores será la media de los resultados obtenidos por el método de Kissinger y el isoconversional con un valor de 99.045 K^3 .

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, cabe destacar la influencia que tiene la temperatura de fusión sobre los resultados encontrados del coeficiente B en ambos métodos, de modo que a continuación aplicamos el método isoconversional para unas temperaturas de fusión superiores e inferiores a 59° C , por ejemplo 58 y 61° C y obtenemos:

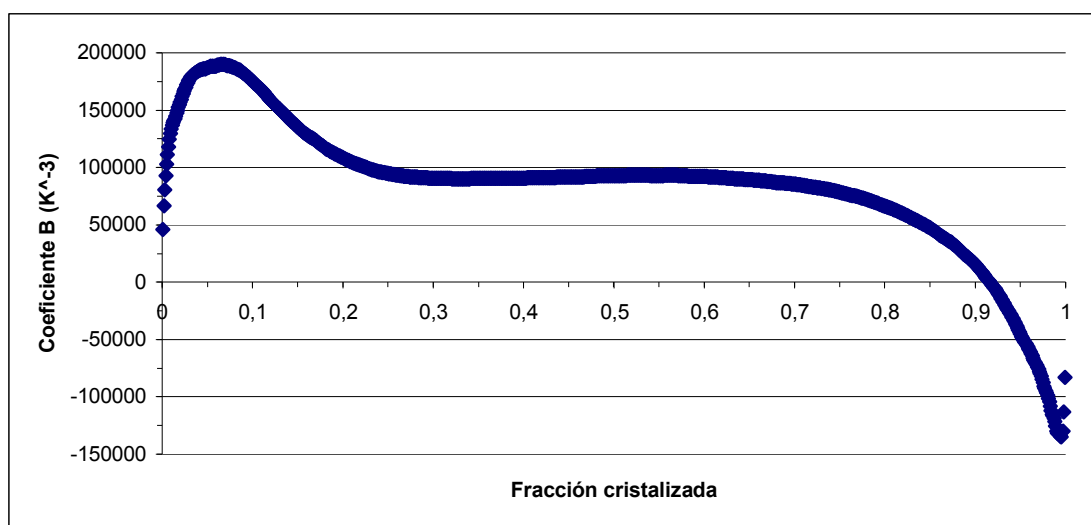


Figura 6.64. Resultados obtenidos del parámetro B utilizando una temperatura de fusión de 58° C representados en función de la fracción cristalizada “ α ”.

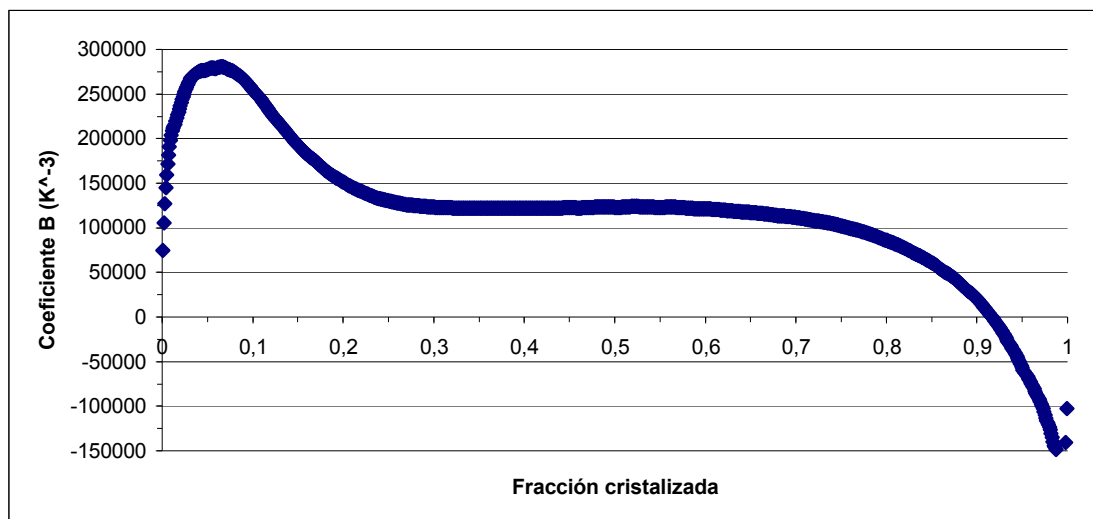


Figura 6.65. Resultados obtenidos del parámetro B utilizando una temperatura de fusión de 61° C representados en función de la fracción cristalizada “α”.

Podemos comprobar como en los dos casos se aprecia una alta franja de fracciones cristalizadas para las que la B se mantiene constante. Cuando se utiliza un valor de la temperatura de fusión superior a 59° C la franja constante de los resultados de B se traslada hasta valores más altos, mientras que si utilizamos valores menores, el parámetro B disminuye.

Si se aplica el método de Kissinger para las mismas temperaturas obtenemos:

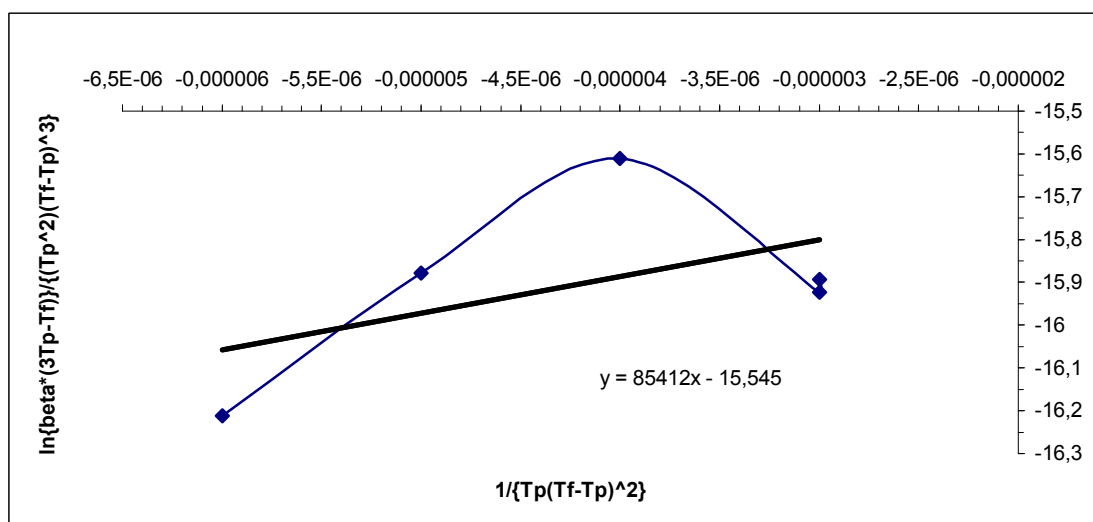


Figura 6.66. Representación gráfica donde se aplica el método de Kissinger-Ozawa modificado para enfriamientos utilizando como temperatura de fusión 58° C.

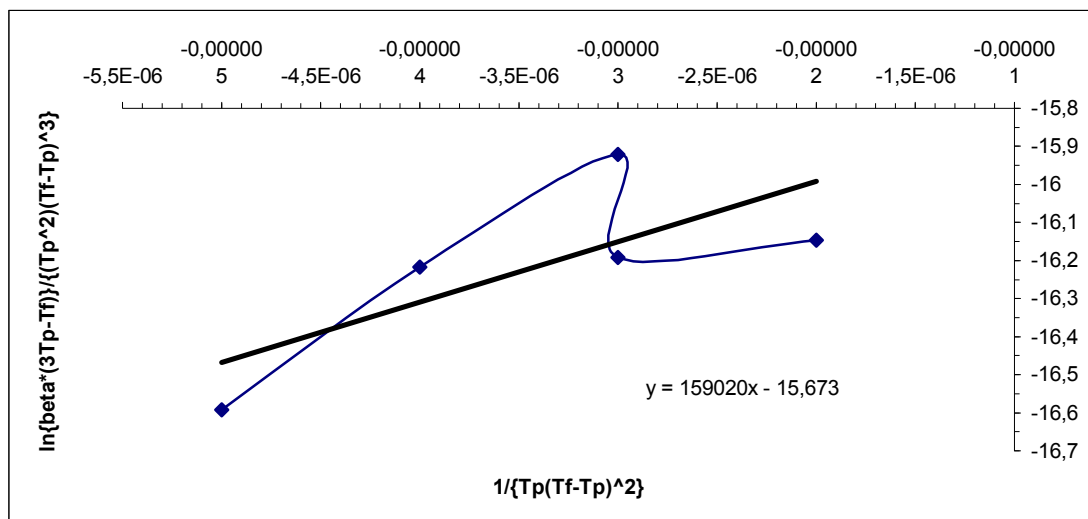


Figura 6.67. Representación gráfica donde se aplica el método de Kissinger-Ozawa modificado para enfriamientos utilizando como temperatura de fusión 61° C.

Mediante este método se obtienen las mismas conclusiones que con el método isoconvensional, es decir a temperaturas de fusión mayores el parámetro B obtenido se ve incrementado y viceversa. Cabe decir que el coeficiente de correlación de estas representaciones es inferior a 0,6 con la cual cosa podemos intuir que las temperaturas de fusión utilizadas no son las más idóneas.

A continuación presentamos una tabla comparativa con los valores obtenidos de B para diferentes temperaturas de fusión mediante los métodos Isoconvensional y de Kissinger:

Temperatura (°C)	B Isoconvensional (K ³)	B Kissinger (K ³)
58	91.024	75.325
58,5	94.898	86.028
59	100.718	97.373
59,5	104.554	109.376
60	110.858	122.053
61	121.631	149.496
62	132.565	179.831

Tabla 6.10. Tabla comparativa entre los resultados de B utilizando el método Isoconvensional y el de Kissinger-Ozawa modificados para enfriamientos a partir de distintas temperaturas de fusión.

Mediante esta tabla podemos ver como a la temperatura de 59° C los dos métodos se desvían menos entre si dando resultados más cercanos. De esta manera podemos constatar que con una temperatura de fusión de 59° C se obtienen los resultados de B más coherentes. Además indirectamente también se puede comprobar que el método isoconversional es más sólido que el de Kissinger modificado puesto que presenta una menor variación de los resultados.

6.2.3 Método de Ozawa.

Recordamos que Ozawa extendió la teoría de Avrami utilizada para cristalizaciones isotérmicas a las cristalizaciones no isotérmicas definiendo la ecuación 4.33:

$$\alpha(T) = 1 - e^{\left(\frac{-k^n(T)}{|\beta|^n} \right)}$$

donde n es conocido como el índice de Ozawa (o exponente de Avrami). A partir de esta ecuación despejando y sacando logaritmo dos veces en ambos lados podemos transformarla hasta conseguir que tenga la misma estructura que la ecuación de una recta(ec. 4.34):

$$\ln[-\ln(1-\alpha(T))] = n \ln|\beta|^{-1} + \ln(k^n(T))$$

$$Y = b X + a$$

de modo que representando el $\ln[-\ln(1-\alpha(T))]$ en función del $\ln|\beta|^{-1}$ con los valores obtenidos a una temperatura constante será lineal, siendo n el pendiente de la recta y el $\ln(k^n(T))$ la ordenada al origen. Para cubrir todo el rango de temperaturas en las que se dan los procesos de cristalización estudiados a las diferentes velocidades de enfriamiento deberemos representar varias rectas a diferentes temperaturas de trabajo constantes, la representación obtenida las podemos visualizar a continuación:

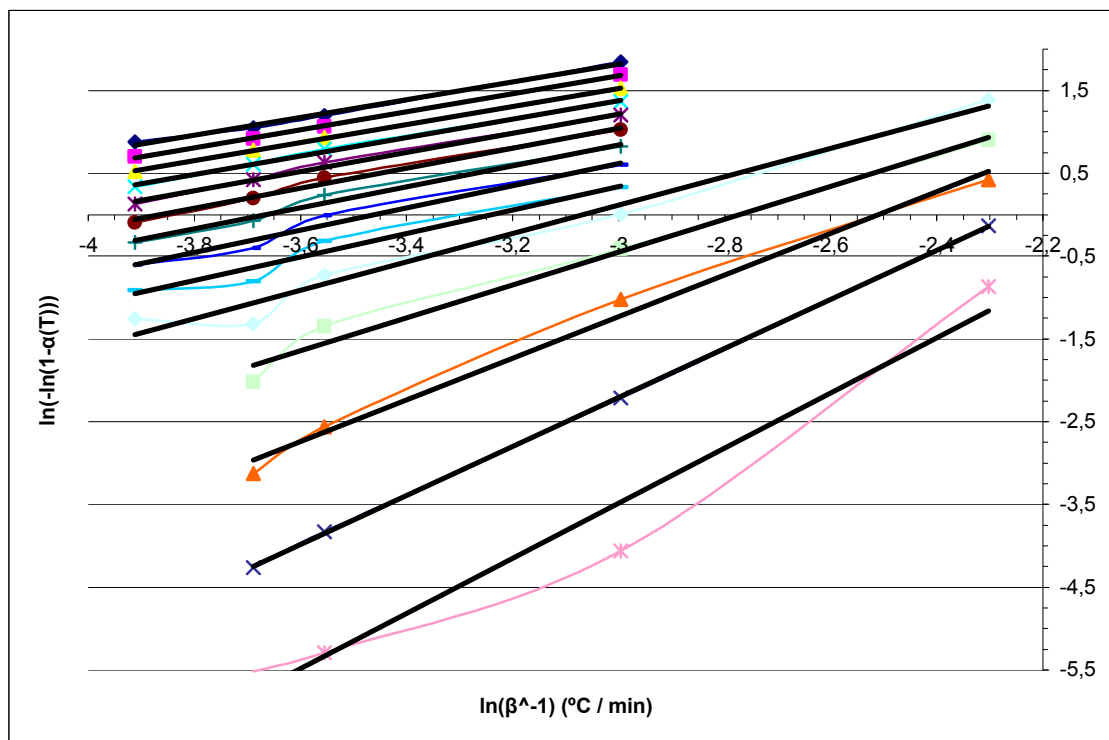


Figura 6.68. Representación gráfica de las “curvas LL-L” aplicando el método de Ozawa para diferentes temperaturas de trabajo comprendidas entre 10° C y 36° C.

Recordamos que el eje de las Y se puede asociar a una fracción cristalizada mientras que el eje X a una velocidad de enfriamiento, las equivalencias las podemos consultar en la tabla 6.6.

En el gráfico quedan representadas un rango de temperaturas de trabajo desde los 10° C (recta superior) hasta los 36° C (recta inferior) con un incremento de la temperatura de trabajo entre cada recta de 2° C.

Los resultados obtenidos los vemos resumidos en la tabla siguiente:

Temperatura	n	$\ln(k'')$	Correlación R^2
36	3,33	6,52	0,96
34	2,96	6,69	0,99
32	2,52	6,33	0,99
30	1,99	5,51	0,98
28	1,71	5,26	0,97

26	1,42	4,59	0,95
24	1,34	4,63	0,97
22	1,27	4,65	0,98
20	1,21	4,66	0,99
18	1,16	4,69	0,99
16	1,11	4,72	0,99
14	1,09	4,80	0,99
12	1,08	4,92	0,99
10	1,07	5,04	0,99

Tabla 6.11. Resultados de n y $\ln(k''(T))$ obtenidos a partir de las curvas LL-L para cada T^a de trabajo.

A temperaturas superiores a 36° C e inferiores a 10° C no tenemos suficientes datos como para extraer resultados fiables puesto que hay pocos ensayos de los que hemos estudiado que abarquen estas temperaturas. Además a las temperaturas de 36 y 34° C la mayor parte de los ensayos utilizados, excepto el de -10° C / min, se encuentran en una fase de la cristalización muy inicial, fracciones cristalizadas cercanas e inferiores a 0,1 con lo que se pueden obtener resultados de n un poco imprecisos (elevados) de modo que estos se considerarán más bien orientativos. Para las temperaturas de 10 y 12° C la mayor parte de los ensayos utilizados se encuentran en su fase final de cristalización, en este caso los resultados son más fiables puesto que el hecho de que el proceso de cristalización esté más avanzado conlleva menos error experimental.

A través de los resultados mostrados en esta tabla podemos decir que existe una relación comprobada del índice de Ozawa con la temperatura de trabajo. Los resultados de n , al contrario de los obtenidos en el PEG 400, tienen tendencia a disminuir a medida que la temperatura disminuye y viceversa. De forma que con la ayuda de la tabla 4.1 del capítulo 4 y sabiendo que nuestro proceso de cristalización es heterogéneo ya que entran en contacto la fase sólida y líquida del PEG 4000, podemos decir que la morfología de cristalización estudiada según la temperatura de trabajo será la siguiente. Para temperaturas bajas del proceso, que se corresponden con velocidades de enfriamiento más altas, tendremos un crecimiento en una dimensión con forma de vara. Obtendremos un crecimiento en forma de disco a temperaturas desde aproximadamente los 26 a los 32 °C, es decir a velocidades de enfriamiento de entre unos -20 a -40 °C/min

pudiendo llegar a un crecimiento cristalino en forma de esfera para temperaturas de 34 °C y superiores, es decir para velocidades de enfriamiento de -10 °C/min y más pequeñas.

De los resultados obtenidos de la constante de cristalización de Ozawa k'' en su forma logarítmica observamos que existe una leve tendencia a aumentar a medida que se incrementa la temperatura.

A partir de la ordenada al origen de las rectas obtenidas podemos calcular fácilmente los valores de k'' y ver su evolución en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se pueden ver en el gráfico siguiente:

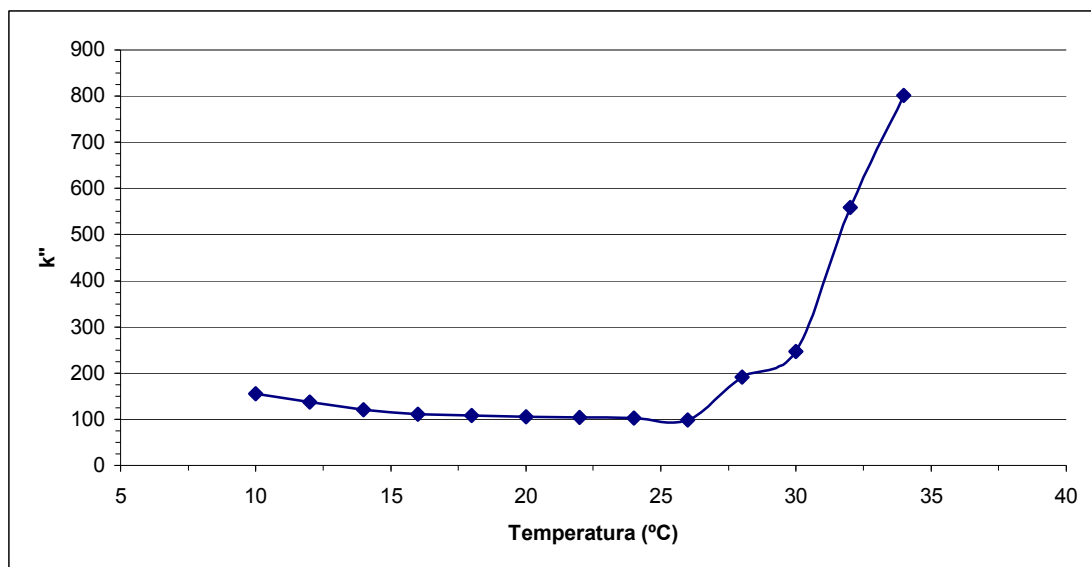


Figura 6.69. Representación gráfica $k''(T)$ en función de la temperatura.

En el gráfico vemos como los resultados de k'' se ven incrementados de forma exponencial con el incremento de la temperatura. Además podemos decir que estos resultados van muy ligados a los valores del índice de Ozawa de modo que un valor de “n” mayor significa que el pendiente de la recta del $\ln[-\ln(1-\alpha(T))]$ en función del $\ln|\beta|^{-1}$ (figura 6.68) también será mayor y por tanto la ordenada al origen tendrá un valor más alto. Es decir que existe una triple relación donde a temperaturas más altas el valor de n será mayor y por lo tanto la constante k'' se verá incrementada.

El crecimiento exponencial de la $k''(T)$ nos hace sospechar de una relación de esta, y por tanto de la constante de velocidad $K(T)$, con la temperatura siguiendo una ecuación del tipo Arrhenius modificado para enfriamientos (constante de Mora), ya que recordamos que para enfriamientos (capítulo 4.4):

$$K(T) \equiv k^*(T) = \frac{k''(T)}{|\Delta T|^n} \leftrightarrow K_M(T) = \frac{k^*(T)}{\Delta T} = \frac{k''(T)}{|\Delta T|^{n+1}}$$

donde ΔT , como estamos trabajando en cristalización por enfriamiento se considera como $T_f - T$ donde T es la temperatura de trabajo y T_f la de fusión (59°C).

Cabe decir que durante el proceso de cálculo no se considera en ningún momento que $K(T)$ tenga una dependencia con la temperatura, aunque como hemos comentado anteriormente si que presenta una dependencia con n . Por este motivo no se ha utilizado la ecuación de mora $K_M(T)$ y esto hace que a los resultados de $K(T)$ sean también independientes de un valor constante de B .

Siguiendo un procedimiento análogo empleado con el PEG 400, procedemos a representar los resultados obtenidos de $k^*(T)$ en función de la temperatura:

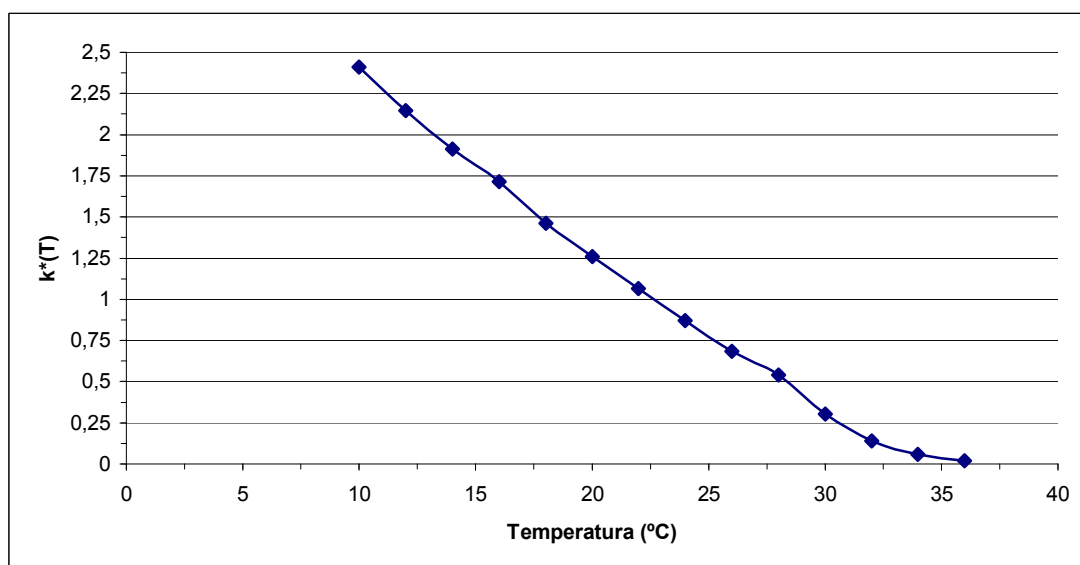


Figura 6.70. Representación gráfica de la constante ($k^*(T)$) en función de la temperatura.

Confirmamos la dependencia existente de la constante de velocidad con la temperatura de modo que ahora vamos a intentar confirmar si esta dependencia es del tipo Arrhenius modificado para enfriamientos. Para ello tal y como se presenta en la ecuación 4.43 realizamos la siguiente representación:

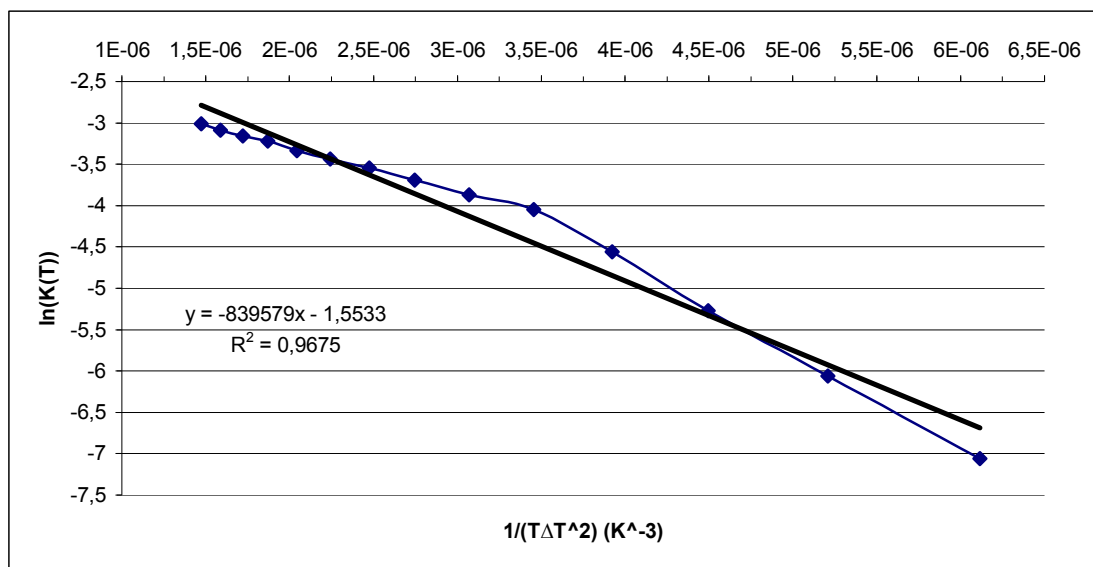


Figura 6.71. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

Observamos un ajuste muy alto a una recta la cual cosa nos confirma la dependencia de $K(T)$ con la temperatura siguiendo la ecuación de Mora ($K(T) = K_M(T)$). Vemos que el valor obtenido del pendiente es del mismo orden pero se aleja del valor de B calculado anteriormente. Esto creemos que ocurre porque en este método de cálculo los resultados de $k''(T)$ y por lo tanto de $K(T)$ tienen una dependencia alta con n, se puede disminuir esta relación de dependencia utilizando para construir este gráfico únicamente datos que tengan asociados valores muy parecidos de n. Si realizamos la misma representación que la anterior teniendo en cuenta este razonamiento obtenemos:

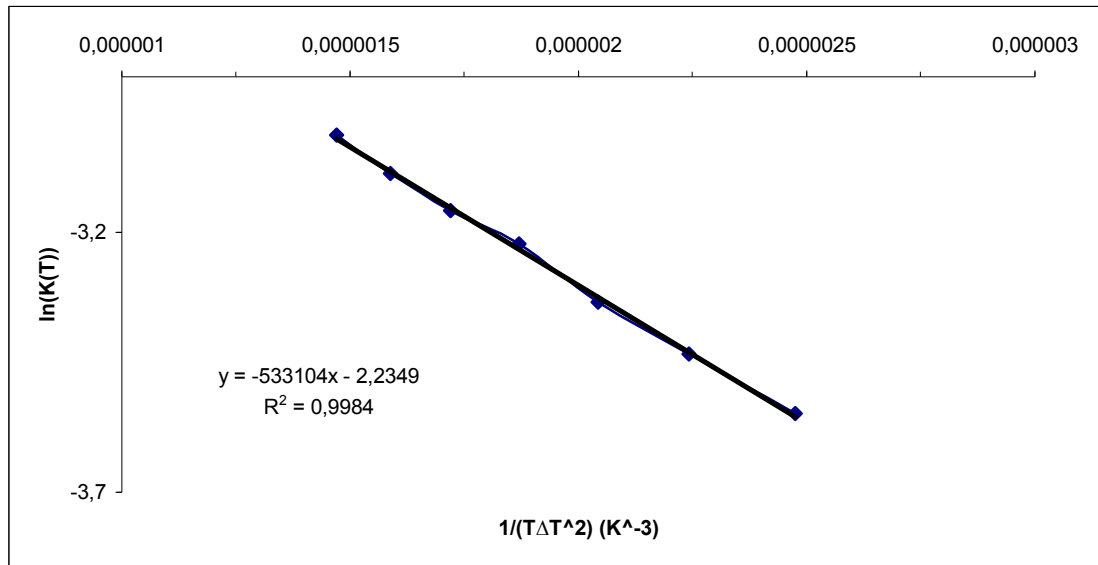


Figura 6.72. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

De esta manera podemos comprobar como el valor del coeficiente de correlación se ha visto incrementado con la cual cosa los resultados se ajustan mejor a una recta, esto es sinónimo a decir que los resultados de $K(T)$ siguen una dependencia con la temperatura del tipo $K_M(T)$ mejor. Además el valor del pendiente obtenido se aproxima más al calculado en el apartado 6.2.2 ($99.045 K^3$) aunque sigue habiendo una diferencia muy alta, este hecho lo asociamos a que en este caso nos es imposible, trabajando con velocidades de enfriamiento constantes, utilizar datos que provengan de una n constante e invariable. Por ultimo añadir que se podría decir que la ecuación de Arrhenius es más sólida que la ecuación de Mora puesto que los resultados obtenidos del pendiente se ajustan mejor a los valores calculados de E que los de B teniendo en cuenta que en ambos casos se produce una variabilidad de n baja y similar.

De esta manera hemos comprobado que utilizando un método de cálculo en el que la constante de velocidad no se considera que siga la ecuación de Mora para enfriamientos los resultados se ajustan bien a esta ecuación, de modo que estamos justificando la utilización de $K_M(T)$ para definir la constante de velocidad en cálculos posteriores.

Por último queremos comprobar que hubiese sucedido si se intentasen ajustar los resultados de $K(T)$ mediante la ecuación de Arrhenius que en un principio sería únicamente apta para procesos de calentamiento con núcleos preexistentes, se obtiene:

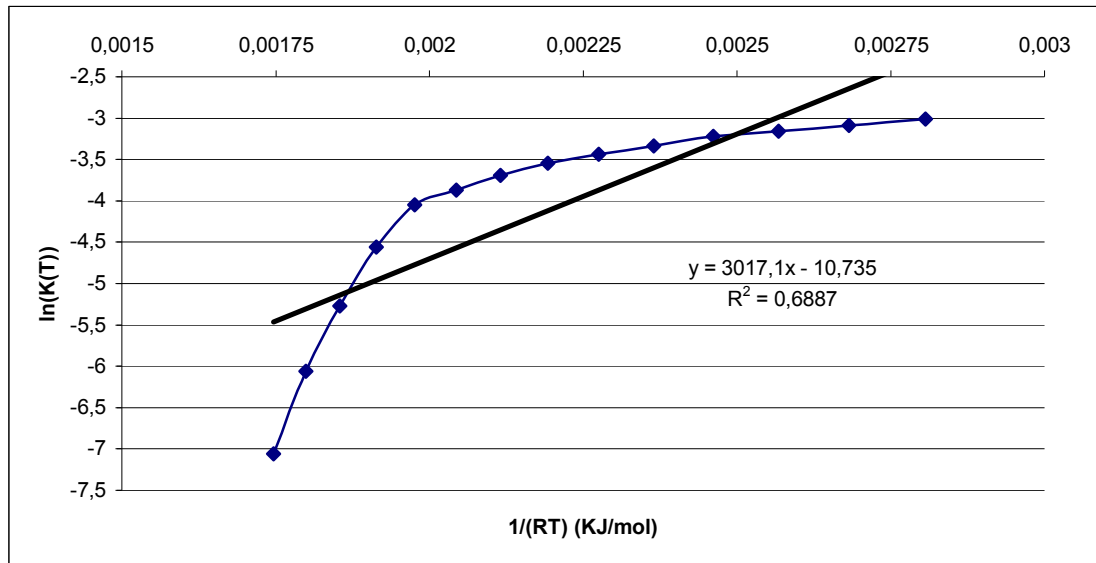


Figura 6.73. Representación gráfica del ln(K(T)) en función de 1/(R·T) utilizando para calcular los valores de la constante de velocidad K(T) la ecuación de Arrhenius.

Queda claro que el ajuste de esta forma es deficiente con la cual cosa hemos justificado la validez y la aplicabilidad de la constante de Mora, que recordamos que se basaba en conceptos puramente teóricos, para procesos de cristalización por enfriamiento.

6.2.4 Construcción de los gráficos T-CR-T experimentales

A continuación vamos a observar el proceso de cristalización mediante la construcción de los gráficos T-CR-T obtenidos directamente a partir de los datos experimentales. En la elaboración de estas representaciones nos hemos basado en la ecuación 4.55:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T)dt = -\frac{1}{\beta} \int_{T_f}^T K(T)dT = \frac{A}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

Para una velocidad de enfriamiento determinada y para una fracción cristalizada concreta α_1 :

$$g(\alpha_1) = \frac{A}{\beta_1} \int_{T_f}^{T_1} e^{-\frac{B}{T_1\Delta T_1^2}} dT$$

Igualando, $g(\alpha) = g(\alpha_1)$ y despejando β se obtiene la ecuación 4.88:

$$\beta = -\frac{\int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha_1)} = -\frac{\int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{\frac{1}{\beta_1} \int_{T_f}^{T_1} e^{-\frac{B}{T_1\Delta T_1^2}} dT}$$

Como todos los valores los conocemos solo debemos aplicar esta ecuación para cada una de las velocidades de enfriamiento estudiadas ($\beta_1 = -10, -20, -35, -40$ y -50) y para una fracción cristalizada concreta de material ($\alpha_1 \rightarrow T_1$).

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T a través de los datos experimentales. Para no ser repetitivos se realizarán para un único ensayo, el de por ejemplo -10°C/min , y diferentes fracciones cristalizadas:

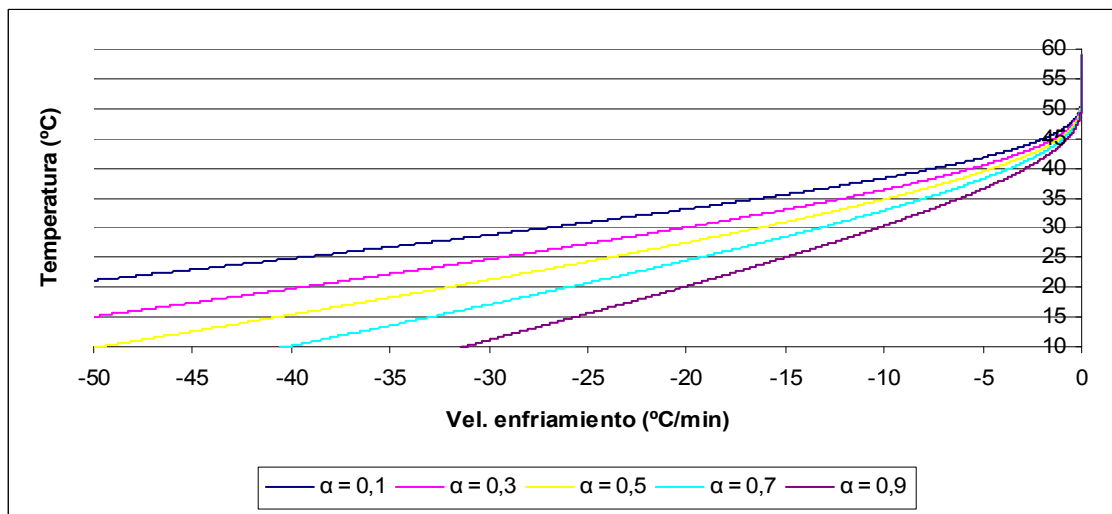
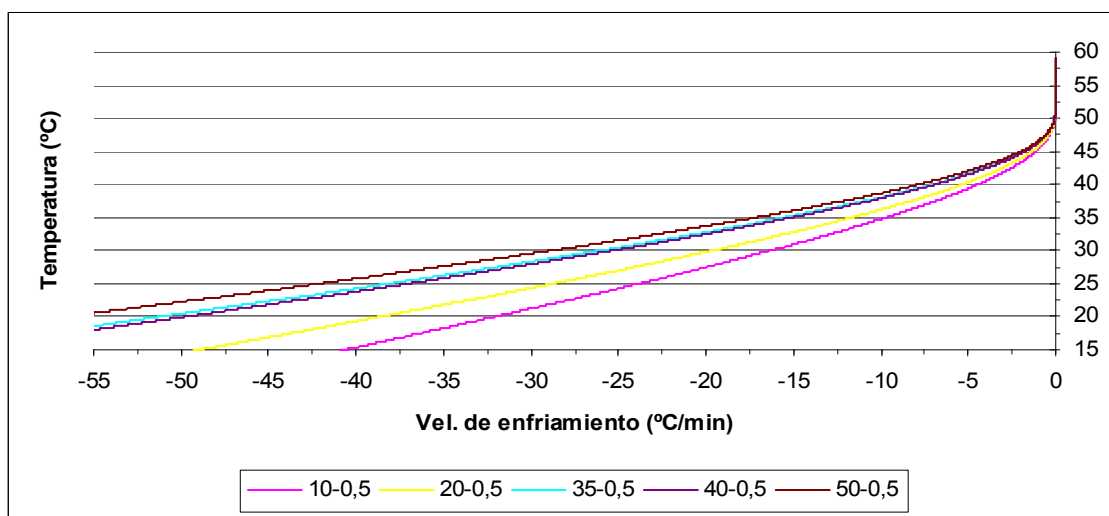
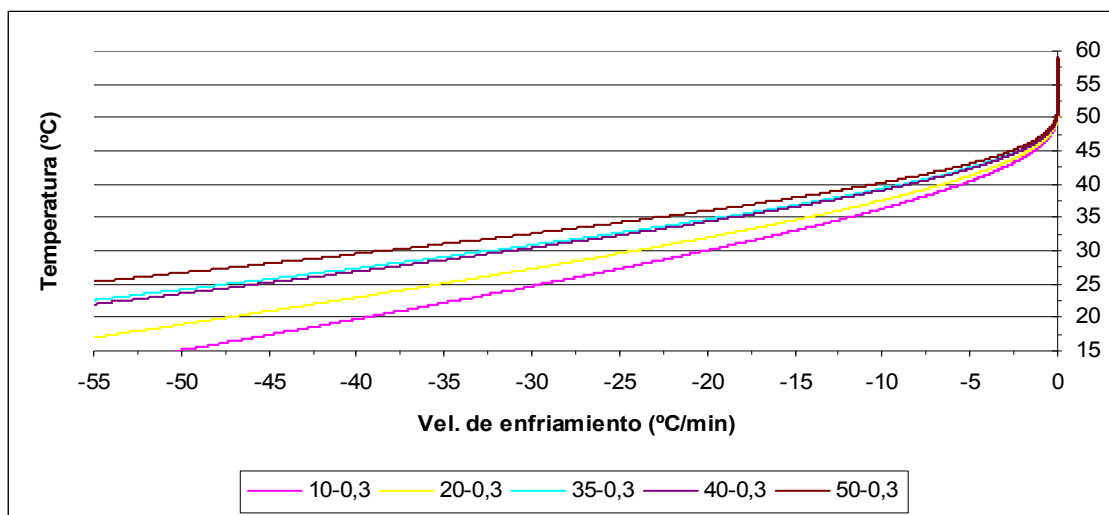


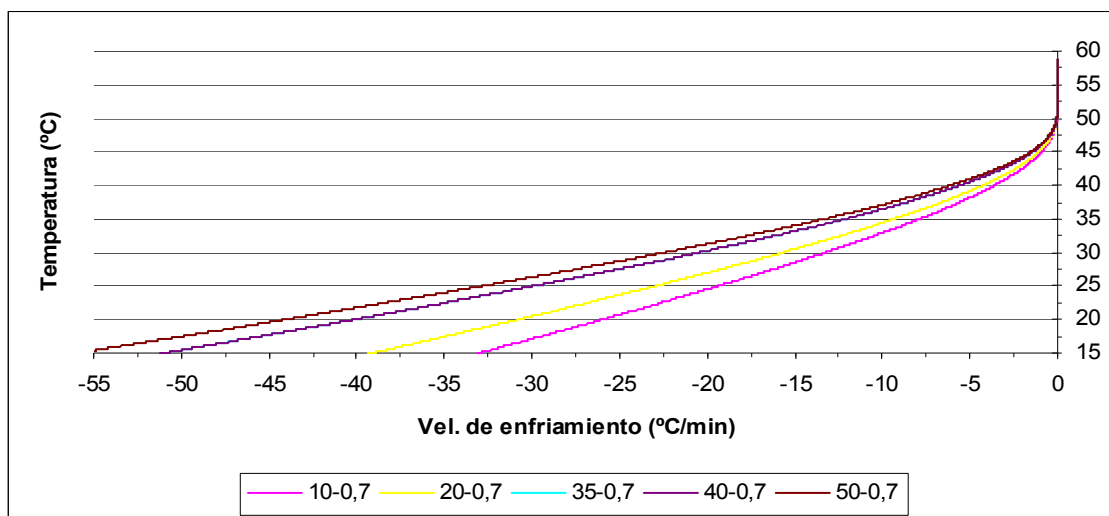
Figura 6.74. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9) calculado a partir de los resultados obtenidos en el ensayo en que se ha trabajado a una velocidad de enfriamiento de $-10^\circ \text{C} / \text{min}$.

En la figura 6.74 se reproduce el proceso de cristalización del PEG 4000 únicamente a partir de los puntos experimentales logrados con el ensayo a $-10^\circ \text{C} / \text{min}$ con lo que los resultados obtenidos alrededor de esta velocidad de enfriamiento (eje Y) serán los que presentarán una menor desviación con lo que sucede en realidad, a medida que nos vamos alejando de este punto las curvas serán menos precisas. Esto es debido a que, como se ha podido comprobar anteriormente, el mecanismo de cristalización se ve

alterado con la temperatura y esta va directamente relacionada con la velocidad de enfriamiento con la que se trabaja. Si se diese el caso de que el mecanismo de cristalización no presentase ninguna variación con la temperatura se podría describir el proceso de cristalización del PEG 4000 a partir de los resultados de cualquier ensayo a las diferentes velocidades de enfriamiento con las que se ha trabajado, como por ejemplo el de la figura 6.74, como este no es nuestro caso necesitaremos otros resultados con diferentes velocidades de enfriamiento, mientras más tengamos más precisión se alcanzará en la construcción de la curva T-CR-T.

A continuación mostramos los T-CR-T cuando se han obtenido unas fracciones de material cristalizado $\alpha_1 = 0,3-0,5-0,7$ para el conjunto de la cristalización mediante los diferentes ensayos realizados:





Figuras 6.75, 6.76 y 6.77. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculado a partir de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10 - 20 - 35 - 40 - 50$)° - C / min.

Para la construcción de estos gráficos se toma como temperatura de referencia la misma temperatura para cada una de los ensayos con las distintas velocidades de enfriamiento aunque anteriormente (tabla 6.9) se ha podido comprobar que en cada ensayo la cristalización comienza a una temperatura diferente. Para los procesos de cristalización por enfriamiento, donde se utiliza la ecuación de Mora, la temperatura que se toma como referencia es la temperatura de fusión 59 °C, de modo que $T_f = 59 \rightarrow \alpha = 0$.

Para describir todo el proceso de cristalización de forma resumida en un solo gráfico, para cualquier velocidad de enfriamiento empleada y para una fracción cristalizada concreta, de por ejemplo 0,5, podemos utilizar el gráfico específico obtenido para esta fracción y uniendo los puntos experimentales con una fracción de 0,5 para cada uno de los ensayos con las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas podemos obtener la curva que mostramos a continuación:

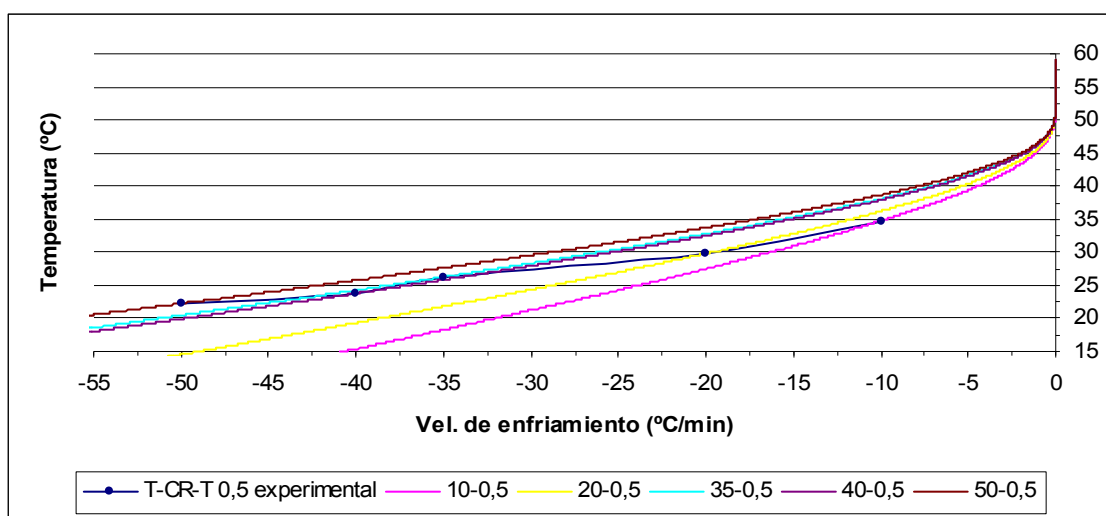


Figura 6.78. Representación gráfica de la figura 6.76 donde se muestra una nueva curva obtenida a partir de los puntos experimentales.

Podemos ver como con una única curva se puede resumir todo el proceso de cristalización de forma puramente experimental para cualquier velocidad de enfriamiento y observamos que los puntos experimentales se ajustan perfectamente a las curvas calculadas a partir de los datos experimentales.

Con todo esto podremos afirmar que la velocidad de enfriamiento tiene influencia en el proceso de cristalización ya que si el mecanismo de cristalización fuese el mismo todas las curvas del diagrama de transformación de la figura 6.78 serían prácticamente coincidentes. Esto es coherente con las conclusiones obtenidas mediante la teoría de Ozawa puesto que en este caso habíamos comprobado como el mecanismo de cristalización se ve afectado por la temperatura de trabajo. Ambas conclusiones son análogas puesto que es evidente que la temperatura de trabajo y la velocidad de enfriamiento van fuertemente ligadas.

Cabe añadir que no es necesario realizar la integración de la ecuación 4.55 para hallar la curva T-CR-T experimental ya que también se puede obtener a partir de la misma ecuación sin realizar la integración de manera que nos ahorramos muchos cálculos y posibles errores. Aplicando la ecuación 4.88 sin integrar:

$$\beta = - \frac{e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}}}{e^{-\frac{B}{T_1\Delta T_1^2}} \beta_1}$$

La representación del T-CR-T experimental a partir de esta ecuación quedará de la siguiente manera:

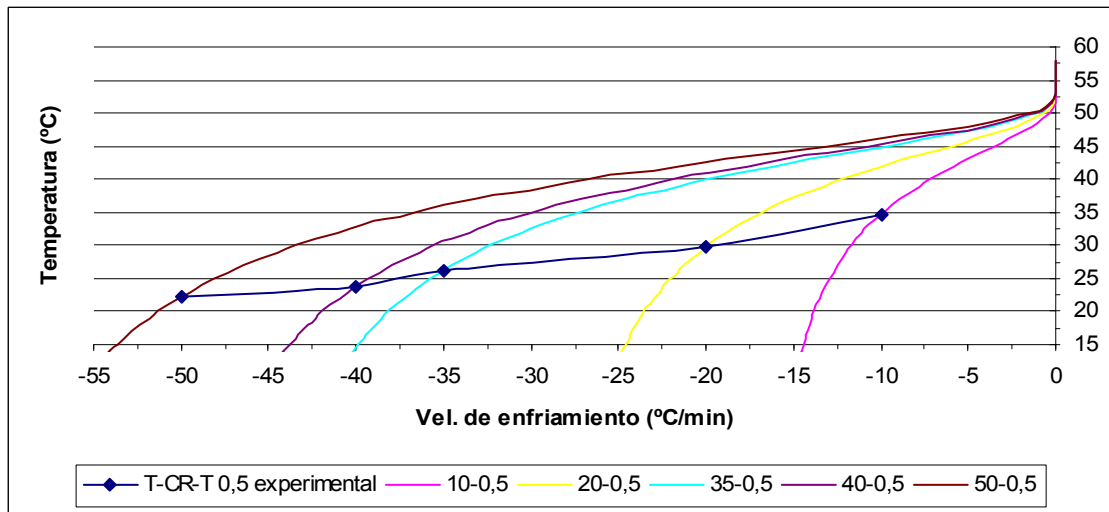


Figura 6.79. Representación gráfica de la figura 6.78 donde se obtiene la curva T-CR-T global a partir de las curvas obtenidas a través de los puntos experimentales sin integrar.

Se ha mostrado esta representación porque en algunos artículos se presentan los diagramas de transformación de esta forma. Aunque la curva T-CR-T y su origen quedan mucho mejor visualizados a partir de la forma integrada.

A continuación mostramos la representación de los diagramas de transformación T-CR-T de forma resumida y experimental obtenidos para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material:

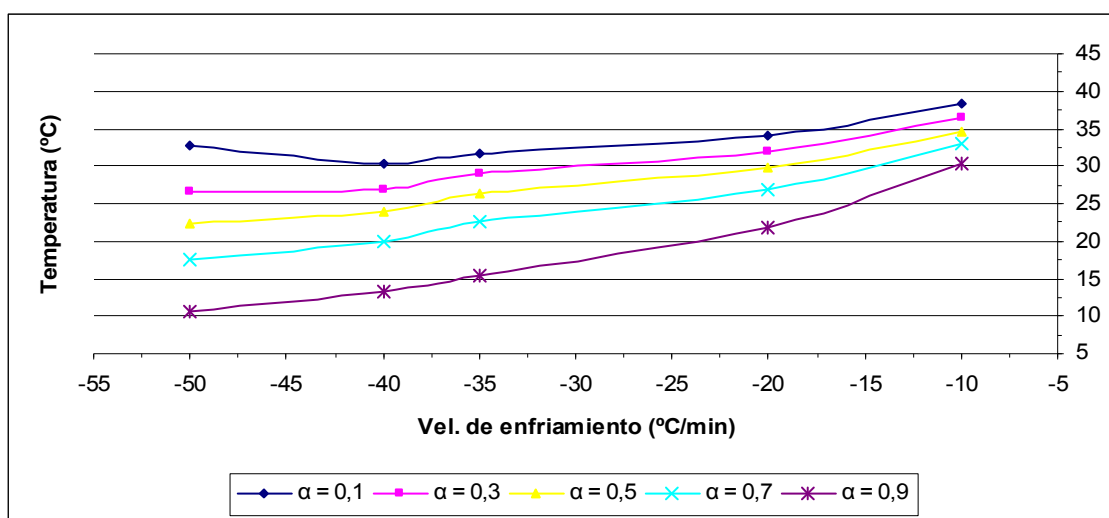


Figura 6.80. Representación gráfica de las curvas T-CR-T globales para el PEG 4000 y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

A velocidades inferiores a $-10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ no se ha podido realizar la curva de transformación puesto que no disponemos de ensayos a estas velocidades. De todos modos tal y como se observa en la figura 6.78 podemos intuir que a velocidades próximas a $-0^{\circ}\text{C} / \text{min}$ se obtendrá una fracción cristalizada de 0,5 a una temperatura de aproximadamente $50^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

A partir de las figura 6.75-6.77 vemos como a medida que se disminuye la velocidad de enfriamiento el rango de temperaturas para obtener un misma fracción cristalizada también se ve reducido con la cual cosa podríamos llegar a decir que a una velocidad de enfriamiento infinitamente mínima se obtendrá cualquier fracción cristalizada prácticamente a una misma temperatura. Con todo esto se puede llegar a la conclusión que en la figura 6.80 todas las curvas irán a confluir en un mismo punto situado a una temperatura aproximada de 50°C . Resultaría lógico pensar que la temperatura en la que deberían confluir las curvas de la figura 6.80 es la temperatura de fusión, 59°C , pero tal y como se ha explicado en la en apartado 1.2.3 (figura 1.8) se debe alcanzar una temperatura inferior a la de fusión para que se produzca la nucleación y posteriormente que se lleve a cavo el crecimiento cristalino, con lo que los resultados obtenidos son coherentes con la teoría. De hecho la muestra durante todo el proceso de cristalización interiormente se encuentra a 59°C , puesto que la temperatura de fusión o de

solidificación se define como la temperatura a la que las fases sólida y líquida están en equilibrio y mientras exista una mínima fracción líquida o sólida en equilibrio la sustancia interiormente no variará de temperatura y permanecerá a 59° C independientemente de la temperatura a la que se encuentre su entorno.

6.2.5 Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo JMAE

Para seguir una metodología de análisis análoga a la que se sigue con la aplicación de los programas primeramente se utilizarán las funciones $Y(\alpha)$ y $Z(\alpha)$ para los cálculos previos necesarios. Además se basarán todos los cálculos para el ensayo a un velocidad de enfriamiento de -10° C/min. Recordamos que el modelo de JMAE se define como:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) | -\ln(1 - \alpha) |^{\frac{n-1}{n}}$$

Para encontrar el valor de n podemos utilizar la función $Y(\alpha)$ que recordamos que modificada para enfriamientos queda de la forma (ec. 4.72 y 4.74):

$$y(\alpha) = \phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}} \quad y(\alpha) = \Delta H A f(\alpha)$$

experimental teórica

Como lo que nos interesa es ajustarnos a los datos experimentales a partir del modelo teórico calcularemos el valor de n a partir de la $Y(\alpha)$ experimental, la cual la podemos calcular sin ningún problema ya que conocemos todos los valores. Entonces mirando para que valor de α el valor de $Y(\alpha)$ es máximo podemos aplicar la ecuación 4.77:

$$\alpha = 1 - \exp\left\{\frac{1-n}{n}\right\}$$

donde α corresponde al valor que consigue que la $Y(\alpha)$ sea máxima y despejando podemos hallar el valor de n .

Los valores obtenidos de la n de JMAE para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento calculados con este método quedan resumidos en la tabla siguiente:

B	-10	-20	-35	-40	-50
n	1,714	1,325	1,309	1,737	2,123

Tabla 6.12. Resultados de n obtenidos a partir de la función $Y(\alpha)$ para cada uno de los ensayos.

De estos resultados no podemos extraer una relación de n con la velocidad de enfriamiento aunque hemos visto y comprobado anteriormente que si que existe, esto se debe a que el cálculo de los valores de n mediante este método está basado en el ajuste de la $Y(\alpha)$ teórica a la experimental llevando a cabo un ajuste del máximo de los picos. Este método es el que utiliza el programa ZYMalek.exe y es ideal para hacer cálculos informáticos ya que se obtiene un resultado matemático pero sin llegar a estudiar la forma de todo el pico. Hay casos, como por ejemplo para las velocidades de -40 y -50 °C/min, en que se puede conseguir un ajuste mejor de estas funciones usando valores de n que no hacen coincidir los máximos de pico pero que presentan un ajuste mejor del conjunto de resultados. También cabe decir que será interesante de cara al cálculo de la $g(\alpha)$ que las áreas de los picos obtenidos de $Y(\alpha)$ teóricos y experimentales sean bastante similares. De modo que utilizaremos estos resultados solo de manera orientativa a la expectativa de realizar un análisis de la forma completa del pico que llevaremos a cabo como ejemplo a continuación para el ensayo que hemos utilizado como ejemplo (- 10 °C/min).

En un principio consideraremos válido el valor obtenido para nuestro ejemplo (n = 1,714), a partir de aquí despejando la $Y(\alpha)$ teórica ya podemos calcular la función $f(\alpha)$ o lo que es lo mismo $Y(\alpha) / \Delta H_A$ con el modelo teórico. Como partimos de la base de que el modelo se debe ajustar bien a los datos experimentales podemos igualar la función $Y(\alpha)$ experimental con la teórica (ec. 4.72 y 4.74) de la que se puede obtener el flujo de calor teórico entre el coeficiente preexponencial y la entalpía:

$$\frac{\phi_{teo}}{A\Delta H} = \frac{f(\alpha)}{e^{\frac{B}{T\Delta T^2}}}$$

Para conocer el valor del flujo de calor teórico tenemos que hallar el valor de $A\Delta H$ el cual lo podemos conocer dividiendo el valor del flujo de calor máximo experimental entre el valor del $\phi_{teo}/A\Delta H$ máximo ya que suponemos que los dos flujos, teóricos y experimentales, deben ser muy similares, realizando la siguiente igualación:

$$\frac{\phi_{\text{exp}}}{\phi_{\text{teo}}} = \frac{A\Delta H}{A\Delta H}$$

Una vez calculado el valor de $A\Delta H$ ya estamos en disposición de poder calcular los valores de ϕ_{teo} para cada α y el valor de $Y(\alpha)_{\text{teo}}$. Estos valores deberían de aproximarse a los valores del flujo de calor “ ϕ ” y de $Y(\alpha)$ experimentales.

A continuación representaremos los valores de $Y(\alpha)$ teórica y experimental y además del flujo de calor teórico y el experimental en función de α :

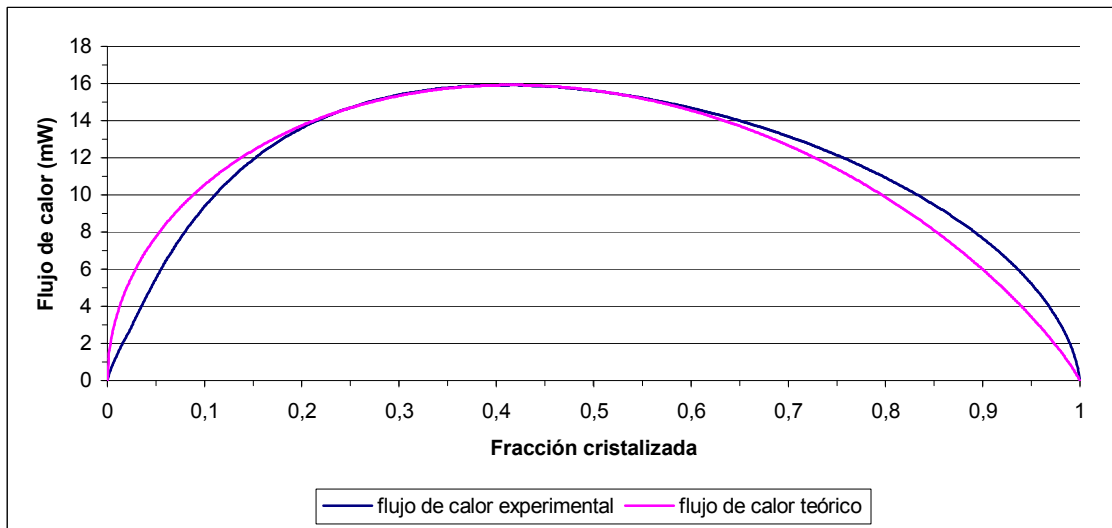


Figura 6.81. Representación gráfica del flujo de calor ϕ en función de la fracción cristalizada α obtenido de forma experimental y calculado a partir del modelo teórico.

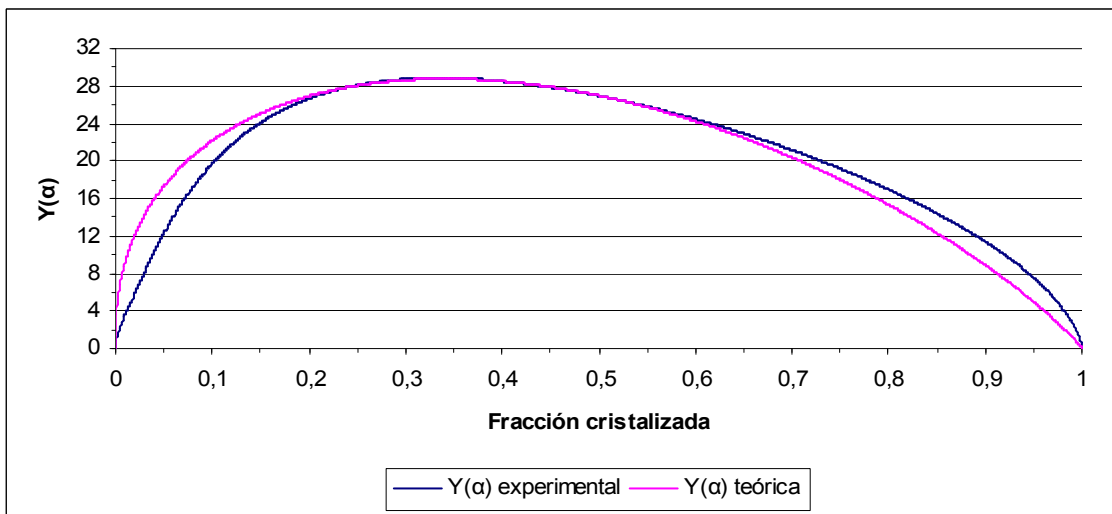


Figura 6.82. Representación de $Y(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α obtenida de forma experimental y calculada a partir del modelo teórico.

Podemos ver como en ambos casos existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo cinético teórico de JMAE. De esta manera comprobamos que en este caso el ajuste mediante una n de 1,714 es correcto ya que no solo hay un ajuste en el máximo de la función sino también en todo el pico y por consiguiente también en las áreas, de modo que consideramos correcto el valor obtenido de n para una velocidad de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Si comparamos este resultado de n con los valores obtenidos mediante el método de Ozawa comprobamos que hay una coherencia entre los resultados, ya que en el ensayo realizado a $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se llegan a alcanzar temperaturas desde los 25 hasta 42°C (ver figura 6.61) y en los cálculos mediante la teoría de Ozawa para temperaturas de 26°C obteníamos un valor de $n = 1,42$ mientras que para temperaturas superiores a 36°C una n orientativa superior a 3 (ver tabla 6.11) con lo que la n obtenida está comprendida entre estos valores, aunque la comparación de resultados nos sugiere que un el valor de $n = 1,72$ quizás sea un poco bajo. Si realizamos la representación de la figura 6.82 para n superiores vemos que para una $n = 2,1$ se mejora el ajuste obtenido en la figura 6.82:

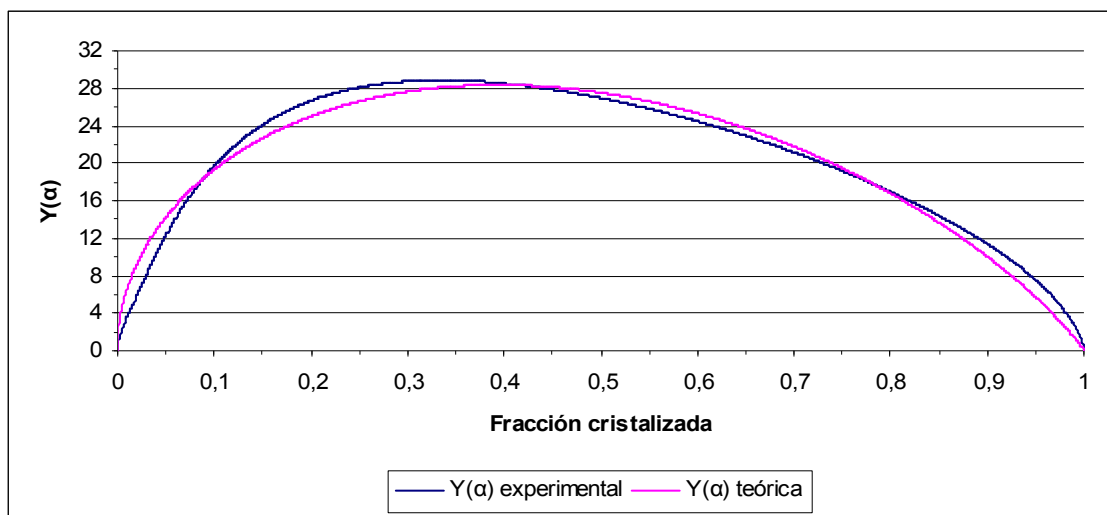


Figura 6.83. Representación de $Y(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α obtenida de forma experimental y calculada a partir del modelo teórico.

Se observa que aunque no haya un ajuste en el máximo de la función el conjunto de los resultados queda mejor definido utilizando este valor de $n = 2,1$. De manera que comprobamos que existe una concordancia de los resultados obtenidos con la función

$Y(\alpha)$ con los resultados obtenidos mediante el método de Ozawa lo que verifica la validez de estos.

Para la construcción de los diagramas T-CR-T anteriormente hemos visto que nos basamos en la ecuación 4.22, que para el caso del modelo de JMAE (ec. 4.20) quedaría de la siguiente manera:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{n(1-\alpha)|-\ln(1-\alpha)|^{\frac{n-1}{n}}} = \left[-\ln(1-\alpha) \right]^{\frac{1}{n}} \Big|_0^\alpha$$

Como conocemos el valor de n , estamos en disposición de poder calcular los valores de $g(\alpha)_{\text{teo}}$. A continuación calculamos los valores de la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ para ver si existe un buen ajuste entre la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ y la $g(\alpha)_{\text{exp}}$, si el ajuste es bueno podremos continuar con la modelización de los diagramas.

Para el cálculo de la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ debemos desarrollar la ecuación 4.22 de la siguiente manera hasta obtener la ecuación 4.55:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T)dt = -\frac{1}{\beta} \int_{T_f}^T K(T)dT = -\frac{A}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

La única incógnita que tenemos es el valor del coeficiente preexponencial de Mora A . Cabe decir que no es necesario el conocimiento de este coeficiente para la construcción de los diagramas T-CR-T experimentales ya que queda simplificado, pero lo calcularemos de todos modos para poder obtener los valores de $g(\alpha)$.

Para el cálculo de A partimos de la base de que conocemos el valor de $A\Delta H$ de modo que deberemos calcular el valor de ΔH para averiguar el valor de A . Cabe decir que podemos calcular la variación de entalpía a partir de los datos de flujo de calor experimentales o a partir de los obtenidos con la ayuda del modelo.

Anteriormente habíamos visto que el área del pico formada por el flujo de calor en función de la temperatura es directamente proporcional al incremento de entalpía, siguiendo la ecuación 4.11 y la teoría expuesta en el apartado 3.1.1:

$$S = \Delta H \cdot \beta$$

A continuación representaremos gráficamente el flujo de calor teórico en función de la temperatura y aprovecharemos para mostrar en el mismo gráfico el flujo de calor experimental en función de la temperatura para ver el grado de ajuste obtenido :

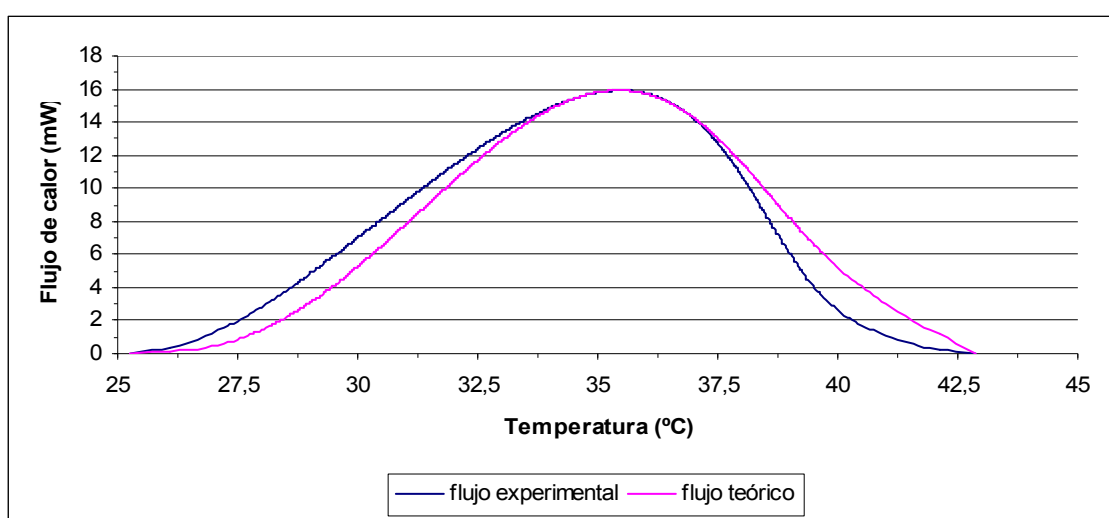


Figura 6.84. Representación gráfica del flujo de calor \dot{Q} en función de la temperatura obtenido de forma experimental y a partir del modelo teórico.

Para calcular las áreas hemos integrado entre las temperaturas de inicio y final de los picos que en ambos casos son de 25,23 y 42,87 °C respectivamente. Los resultados obtenidos para todas las velocidades de enfriamiento estudiadas los vemos resumidos en la tabla siguiente:

A partir de los datos experimentales:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
S_{exp} (mW x °C)	131,96	295,02	457,81	329,86	362,20
ΔH_{exp} (mW x min)	13,19	14,75	13,08	8,25	7,24
ΔH_{exp} (J/g)	188,51	184,39	170,61	164,93	173,86

Tabla 6.13. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir de los datos experimentales.

A partir del modelo de JMAE:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
S_{teo} (mW x °C)	136,04	371,23	627,84	371,70	354,76
ΔH_{teo} (mW x min)	13,60	18,56	17,94	9,29	7,09
ΔH_{teo} (J/g)	194,35	232,02	233,98	185,85	170,28

Tabla 6.14. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir del modelo teórico.

Para calcular los valores del coeficiente pre-exponencial de Mora podemos utilizar los resultados del incremento de entalpía obtenidos a partir de los datos experimentales o los obtenidos a partir del modelo ya que el valor de ΔH calculado anteriormente no va vinculado directamente ni a los datos experimentales ni al modelo. Los resultados obtenidos los vemos a continuación:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
$A_{\text{exp}} \times 10^{-2}$	4,63	6,99	9,07	7,23	5,47
$A_{\text{teo}} \times 10^{-2}$	4,49	5,55	6,61	6,42	5,59

Tabla 6.15. Resultados del factor preexponencial calculados a partir de los datos experimentales y a partir del modelo teórico.

Para calcular los valores de $g(\alpha)$ experimental que es la incógnita será más adecuado utilizar el factor pre-exponencial obtenido a partir de la entalpía de los datos experimentales.

Una vez obtenidos los valores del coeficiente pre-exponencial podemos calcular los valores $g(\alpha)_{\text{exp}}$ aplicando la ecuación 4.55. A continuación representaremos los resultados obtenidos de $g(\alpha)_{\text{exp}}$ y los comparamos con los de $g(\alpha)_{\text{teo}}$:

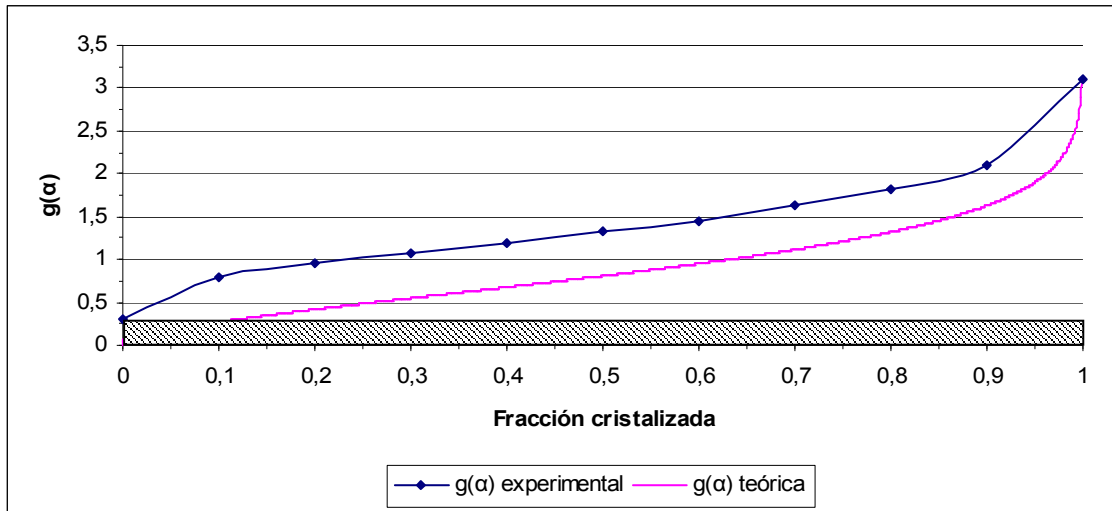


Figura 6.85. Representación gráfica de la $g(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α calculada de forma experimental y a partir del modelo teórico. El área marcada corresponde al área del subenfriamiento experimental.

En la figura 6.84 se puede observar que aunque las dos representaciones tienen la misma forma hay un desfase entre las dos curvas. Es lógico pensar que este fenómeno puede haberlo ocasionado el subenfriamiento que ha sufrido la muestra experimental, ya que para obtener la $g(\alpha)_{teo}$ cuando aplicamos la ecuación 4.22 utilizando el modelo, estamos integrando entre $\alpha = 0$ y α mientras que para obtener la $g(\alpha)_{exp}$ al aplicar la ecuación 4.55 se considera que la temperatura teórica a la que se inicia la cristalización es la temperatura de fusión y por lo tanto se toma $T_f = 59^\circ C$ como $\alpha = 0$, cuando en realidad, en el ensayo a $-10^\circ C /min$ que se ha tomado como ejemplo, no se empieza a obtener material cristalizado hasta una temperatura de $42,87^\circ C$ con la cual cosa se podría decir esta es la temperatura real a la que empieza la cristalización y por lo tanto $T = 42,87^\circ C$ en realidad equivaldría a $\alpha = 0$, esto hace que en la $g(\alpha)_{exp}$ se tenga en cuenta un área comprendida entre 59 y $42,87^\circ C$ (área de subenfriamiento, ver figura 6.84) que no se tiene en cuenta en los cálculos de la $g(\alpha)_{teo}$. Con todo esto podemos definir el subenfriamiento como:

$$g(\alpha = 0)_{experimental} - g(\alpha = 0)_{teórica} = \textit{Subenfriamiento}$$

De este modo se debería poder ajustar la $g(\alpha)_{teo}$ a la $g(\alpha)_{exp}$ sumándole a la $g(\alpha)_{teo}$ el área debida al subenfriamiento.

Si se toma a la hora de integrar la $g(\alpha)_{exp}$, como temperatura de referencia la temperatura a la que hemos considerado que ha comenzado el pico de cristalización ($42,87^\circ\text{C}$) en vez de la temperatura de fusión (59°C), se le estaría descontando a la $g(\alpha)_{exp}$ el área vinculada al subenfriamiento, entonces si es cierto que el desfase de la figura 6.84 está ocasionado por el subenfriamiento de la muestra debería existir un buen ajuste entre la $g(\alpha)_{exp}$ y la $g(\alpha)_{teo}$. El resultado lo vemos a continuación:

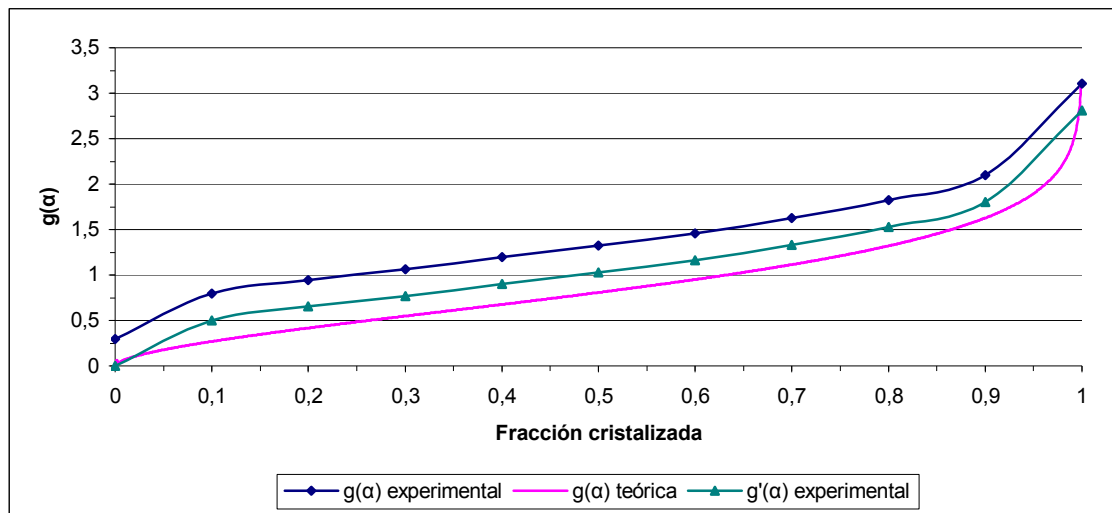


Figura 6.86. Representación gráfica de la $g(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α . Se comparan los resultados de $g(\alpha)$ obtenidos de forma experimental y a partir del modelo teórico con los de la $g'(\alpha)$ experimental en la cual no se tiene en cuenta el subenfriamiento de la muestra.

A través de esta representación podemos visualizar claramente que el área ligada al subenfriamiento de la muestra es:

$$g(\alpha)_{exp} - g'(\alpha)_{exp} = \textit{Subenfriamiento}$$

De manera que sumándole esta área a la $g(\alpha)_{teo}$ se ve que el ajuste mejoraría, consiguiendo un ajuste como el obtenido entre la $g(\alpha)_{teo}$ y $g'(\alpha)_{exp}$, pero todavía no se consigue que coincidan la $g(\alpha)_{exp}$ y la $g(\alpha)_{teo}$:

$$g(\alpha)_{teo} + \textit{Subenfriamiento} \neq g(\alpha)_{exp}$$

Entonces podemos decir que en los datos experimentales para fracciones cristalizadas de 0,1 a 0,9 existe una diferencia equivalente a:

$$\text{diferencia} = g'(\alpha)_{\text{exp}} - g(\alpha)_{\text{teo}} \quad \text{o} \quad \text{diferencia} = g(\alpha)_{\text{exp}} - [g(\alpha)_{\text{teo}} + \text{subenfriamiento}]$$

El origen de esta diferencia puede estar ocasionado esencialmente por tres motivos:

- En primer lugar se puede atribuir a una imprecisión a la hora de decidir en que temperatura comienza el pico de cristalización puesto que si la primera porción de fracción cristalizada se hubiese obtenido a una temperatura unos grados inferior a 42,87° C la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ y la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ se ajustarían mejor. No consideramos que se haya producido un error experimental significativo de este tipo con lo que no debería tener mucha influencia en los resultados. Además, para el cálculo del exponente de Avrami n , que se ha aplicado en los cálculos de la $g(\alpha)_{\text{teo}}$, se ha considerado que el pico de cristalización comienza a esta temperatura con lo que en el caso de haberse producido un error de este tipo los resultados de $g(\alpha)_{\text{teo}}$ lo tendrían en cuenta y se deberían ajustar de todos modos a los resultados de la $g(\alpha)_{\text{exp}}$.
- En segundo lugar al hecho de que para el cálculo de los resultados de la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ se ha utilizado un único valor del exponente n para todo el ensayo cuando en realidad habíamos llegado a la conclusión de que este varía con la temperatura de trabajo. Si se observan las figuras 6.81, 6.82 y 6.84 vemos que hay un ajuste suficientemente bueno entre los resultados obtenidos a partir de los datos experimentales y los obtenidos a partir del modelo como para asegurar un mayor ajuste entre la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ y la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ del observado en la figura 6.86, con la cual cosa no se considera que esta sea la causa de esta diferencia.
- Por último esta diferencia puede ser ocasionada por el parámetro B utilizado en la ecuación 4.55. Creemos que esta es la principal causa de esta diferencia en el ajuste de la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ y la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ por los motivos que explicaremos a continuación.

Anteriormente hemos visto que el resultado de $B = 100.718 \text{ K}^3$ que se ha utilizado en la ecuación 4.55 era constante y por lo tanto válido para valores de fracciones cristalinas comprendidos entre 0,2 y 0,8, mientras que para el inicio de la cristalización se obtenían valores de B muy superiores (ver figura 6.62). Si tenemos en cuenta que las $g(\alpha)$ son

solo los resultados de calcular un área entre unos valores de α comprendidos entre $\alpha = 0$ y α se puede ver que si al principio de la cristalización tenemos datos que no son correctos, como sucede en nuestro caso para las B obtenidas entre $\alpha = 0$ y $\alpha = 0,2$, todas las áreas y por tanto todos los valores de $g(\alpha)$ también serán incorrectos puesto que este error es acumulativo y se va trasladando para todo el rango de fracciones cristalizadas.

Con todo esto una manera de anular casi por completo la diferencia entre la $g(\alpha)_{teo}$ y la $g(\alpha)_{exp}$ es utilizando dos B diferentes, una válida para valores de fracción cristalizada comprendidos entre 0 y 0,2 y la otra válida para valores de 0,2 a 0,8.

Si a continuación definimos las $g(\alpha)$ teórica y experimental ideales que se deberían ajustar como:

$$g(\alpha)_{exp\ corregida} = g(\alpha)_{exp} - diferencia$$

$$g(\alpha)_{teo\ corregida} = g(\alpha)_{teo} + Subenfriamiento$$

La $g(\alpha)_{exp}$ corregida se puede obtener utilizando, para este ensayo a una velocidad de enfriamiento $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, un valor de $B = 155.000\text{ K}^3$ entre fracciones de 0 a 0,2 y un valor de $B = 99.045\text{ K}^3$ para fracciones cristalinas superiores. Los resultados obtenidos los podemos visualizar a continuación:

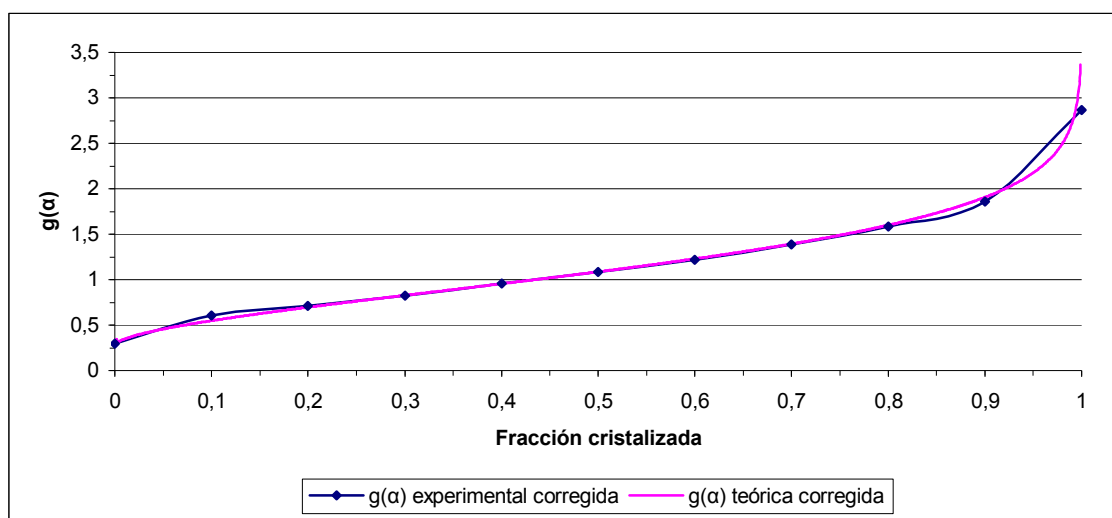


Figura 6.87. Representación gráfica de las $g(\alpha)$ corregidas en función de la fracción cristalizada α .

Si analizamos el valor de B utilizado para fracciones cristalinas comprendidas entre 0 y 0,2 y así conseguir el ajuste de la figura 6.87 vemos que es coherente con la media de los resultados de B obtenidos en la figura 6.62 para α comprendidas entre 0 y 0,2 con la cual cosa se observa que esta corrección tiene fundamento.

En la figura 6.87 se observa que hay un muy buen ajuste entre los valores experimentales y el modelo de JMAE, de modo que nos está corroborando que el modelo de JMAE puede servir para explicar los datos experimentales aunque no tiene en cuenta el subenfriamiento. Esta representación es ideal y aunque podemos hacer lo mismo para cada uno de los ensayos a las diferentes velocidades de enfriamiento no sería correcto por que el hecho de buscar un valor de B válido y constante para todas las velocidades de enfriamiento nos hace generar un pequeño error, que será de diferente grado según la velocidad de enfriamiento con la que trabajamos, ya que el resultado de B viene a ser como una media y quizás su valor resulta ser más correcto para una velocidad de enfriamiento determinada que para otra. Esto hace que para corregir la diferencia, según el ensayo para la β con que trabajemos, debemos utilizar diferentes valores de B para fracciones de 0 a 0,2 la cual cosa se traduce modificando los valores de $g(\alpha)_{\text{exp}}$ corregida de manera diferente y esto sería equivalente a trabajar con cada velocidad de enfriamiento a una temperatura de referencia diferente lo que implica que no estemos trabajando sobre una misma escala global para las diferentes β , de hecho por este motivo hemos trabajado con una misma temperatura de referencia para todas las velocidades de enfriamiento y hemos tenido que encontrar un valor de B global.

Una vez hecha esta aclaración vemos que gracias al modelo hemos podido ver y valorar un pequeño error en los resultados de $g(\alpha)$ experimentales al cual se le ha denominado “diferencia”. Esta no se puede corregir de los resultados experimentales de ninguna manera y como uno de los objetivos de este trabajo es comprobar si se pueden ajustar los T-CR-T mediante el modelo de JMAE a los resultados del T-CR-T experimentales y valorar el nivel de ajuste, para continuar con la construcción de los diagramas T-CR-T, sin perder de vista nuestro objetivo, solo podemos ajustar los valores de $g(\alpha)_{\text{teo}}$ a los valores de $g(\alpha)_{\text{exp}}$ obtenidos, sumándole también esta diferencia a los resultados obtenidos con el modelo,

diferencia + subenfriamiento $\Rightarrow X$

$$g'(\alpha)_{teórica} = g(\alpha)_{teórica} + X$$

Cabe hacer énfasis que los resultados más precisos con lo que sucede en la realidad se obtendrían utilizando la $g(\alpha)_{teo}$ o $g(\alpha)_{exp}$ corregidas.

Los resultados de $g(\alpha)$ teórica y experimental con los que trabajaremos a partir de ahora para la construcción de los gráficos T-CR-T también serán fiables y precisos y los vemos representados a continuación:

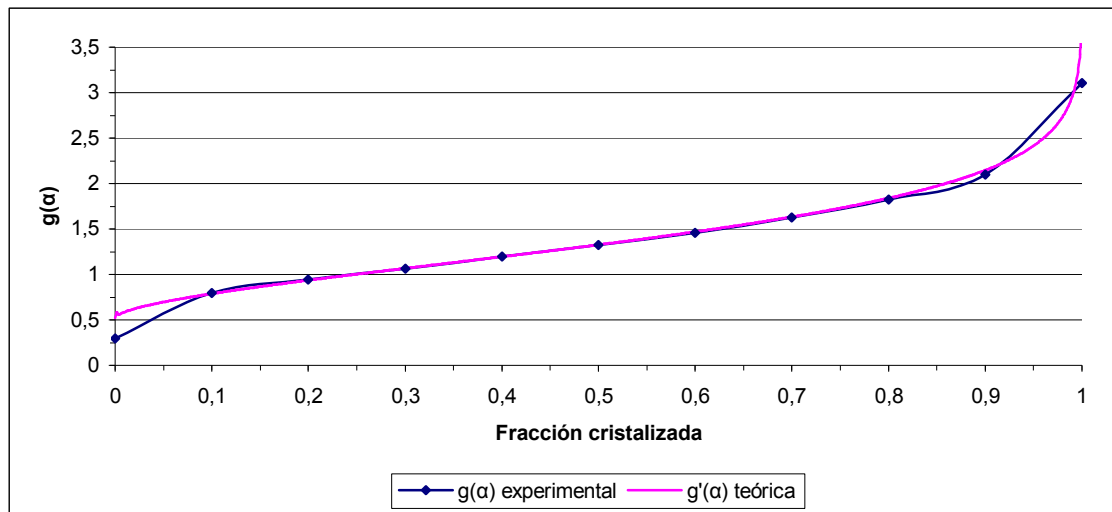


Figura 6.88. Representación gráfica donde se muestran y se comparan los resultados de la $g(\alpha)$ experimental y teórica que se utilizarán para la construcción de los diagramas de transformación.

Podemos observar como el ajuste que logrado entre los datos obtenidos a partir del modelo de JMAE y los experimentales son buenos, excepto para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno.

Una vez obtenida la función $g(\alpha)$ podemos calcular la función $z(\alpha)$ de forma experimental y a partir del modelo de JMAE de forma sencilla utilizando las ecuaciones 4.76 y 4.67:

$$z(\alpha)_{exp} = -\frac{\phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}}}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT \qquad z(\alpha)_{teo} = g(\alpha)\Delta H_f(\alpha)$$

La representación de los resultados obtenidos la vemos a continuación:

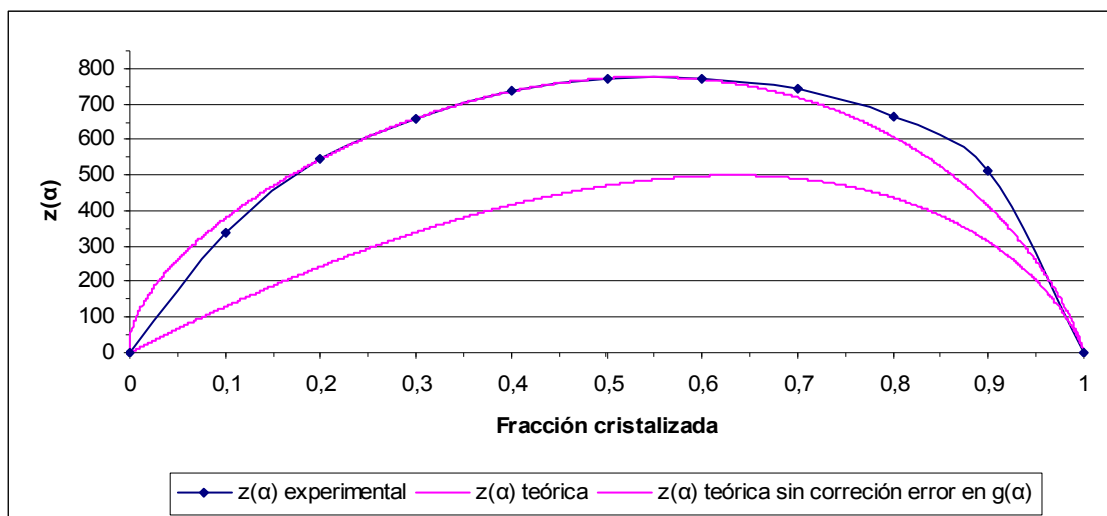


Figura 6.89. Representación gráfica de $Z(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α . Se comparan las funciones obtenidas a partir de las funciones $g(\alpha)$ de la figura 6.88 con la $Z(\alpha)$ teórica que se hubiese obtenido en el caso de no hacer ninguna modificación.

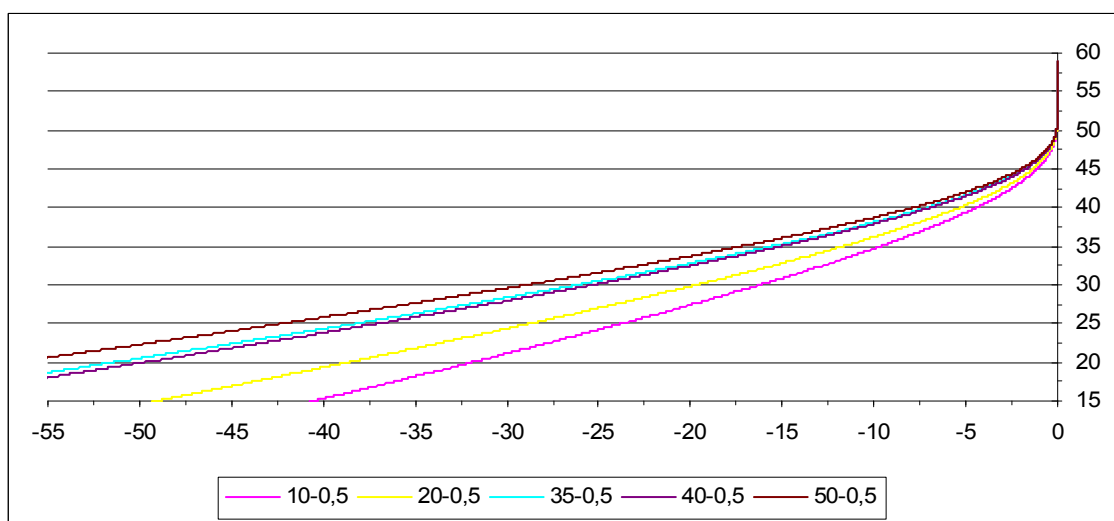
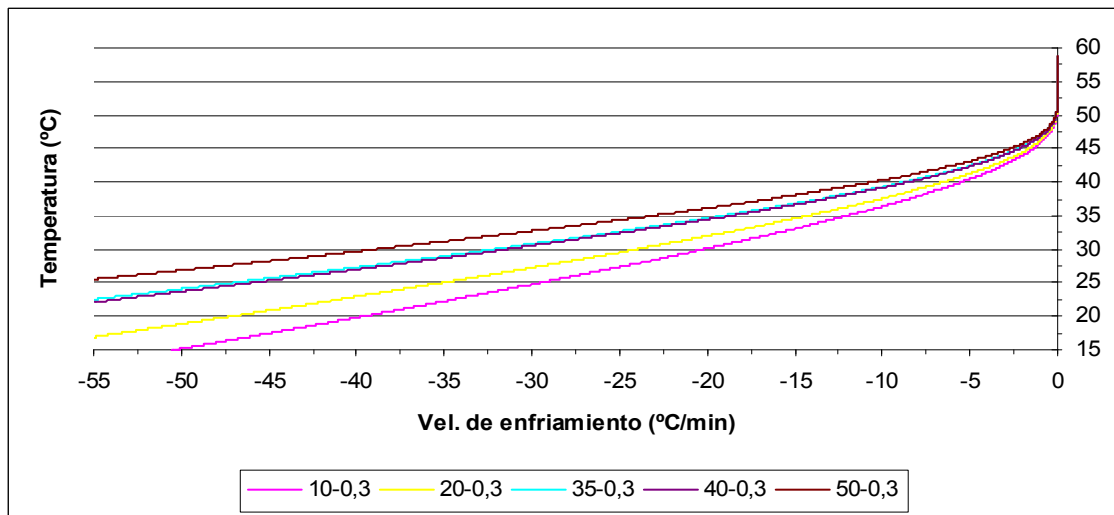
Vemos que el ajuste entre $z(\alpha)$ teórica y experimental es bueno excepto para fracciones cristalizadas pequeñas y grandes donde se desvían un poco, esto se debe a que las $z(\alpha)$ teóricas y experimentales obtenidas derivan directamente de los valores de $g(\alpha)$ con que trabajamos. Además, recordamos que en la teoría habíamos expuesto que el máximo de la función $z(\alpha)$ para el modelo de JMAE siempre se obtiene sobre una $\alpha = 0,6321$, de modo que para demostrar que los cálculos son correctos se ha añadido al gráfico anterior como sería la representación de la $z(\alpha)$ teórica sin las correcciones debidas al subenfriamiento y a la diferencia ocasionada por la B realizadas en la $g(\alpha)_{\text{teo}}$. Se puede observar como efectivamente el máximo de esta $z(\alpha)$ se encuentra en el punto predicho en la teoría lo cual verifica que los resultados son correctos.

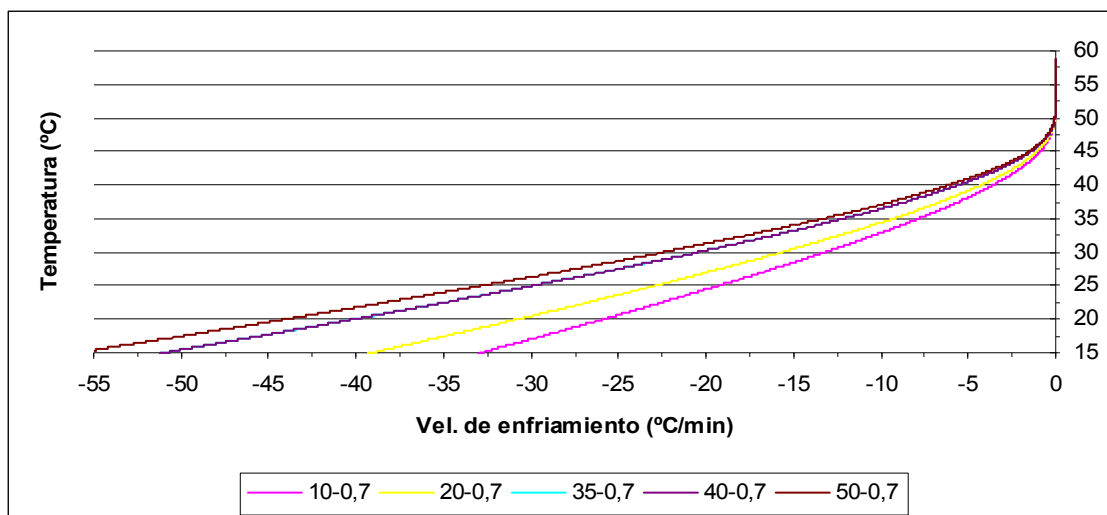
Todos estos cálculos habría que repetirlos para cada ensayo con cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas.

Ahora ya estamos en disposición de poder construir los T-CR-T a partir del modelo de JMAE. Para la realización de estos gráficos nos basamos en la ecuación 4.86:

$$\beta = -\frac{A \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha)} = -\frac{A \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{|\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}}}$$

Todos los datos son conocidos, aunque hay que decir que solo existirá un buen ajuste entre los datos experimentales y los del modelo para α comprendidas entre 0,1 y 0,9 como hemos podido comprobar en la representación 6.88. Los valores de las temperaturas se pueden auto suministrar para poder hacer la integral, tomando como temperatura de referencia la de fusión 59°C. Los resultados obtenidos para unas fracciones de material cristalizado de $\alpha = 0,3-0,5$ y $0,7$ son los siguientes:





Figuras 6.90, 6.91 y 6.92. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculados aplicando el modelo de JMAE para reproducir cada uno de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10 - 20 - 35 - 40 - 50$)° - C / min.

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T obtenido para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material en su forma resumida para el global de la cristalización usando el modelo de JMAE:

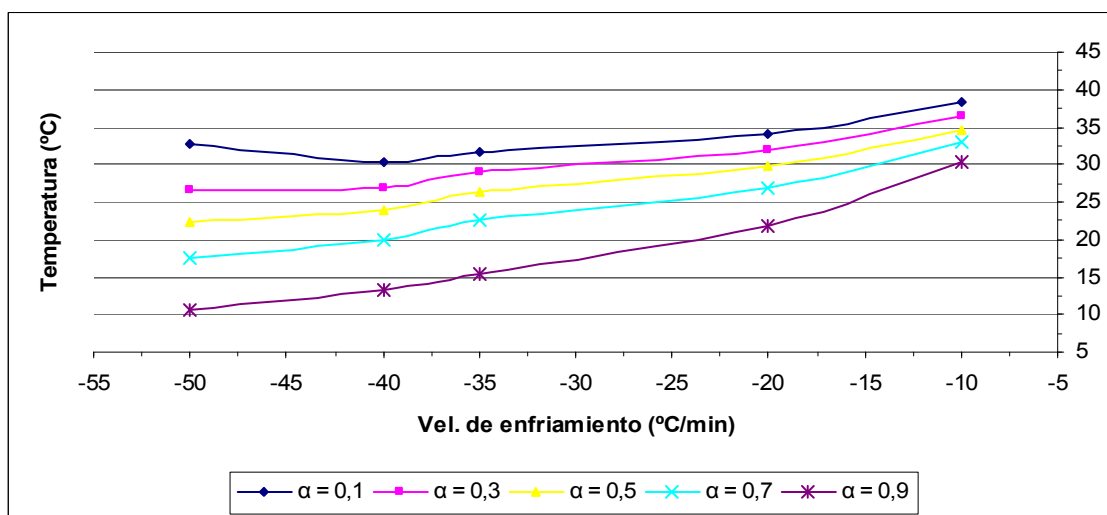


Figura 6.93. Diagrama de transformación T-CR-T global para el PEG 4000 calculado a través del modelo de JMAE y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

Cabe decir que se puede pensar que para la construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo de JMAE habría que aplicar la ecuación 4.86 pero simulando los diagramas de transformación sin utilizar ningún resultado experimental:

$$\beta = \frac{g(\alpha)}{g(\alpha_1)} = \frac{\beta_1 |-\ln(1-\alpha)|^{\frac{1}{n}}}{|\ln(1-\alpha_1)|^{\frac{1}{n}}}$$

Esta ecuación no es recomendable aunque se podría llegar a utilizar. Aplicando esta ecuación con cada una de las velocidades de enfriamiento con que se ha trabajado existe el problema que para cada una la cristalización empieza a una temperatura diferente y a la hora de realizar una representación como la de las figuras 6.90, 6.91 y 6.92 todas las curvas estarán desfasadas unas de otras debido a que el modelo de JMAE no tiene en cuenta el subenfriamiento y no se puede utilizar un punto de referencia para el global de la cristalización aunque de todos modos se podrá extraer una curva T-CR-T global correcta. Además si queremos lograr un ajuste con los resultados experimentales habrá que añadirle la “diferencia” puesto que esta no está presente en los resultados del modelo.

Los resultados obtenidos para el ensayo a una velocidad de -10° C / min se pueden ver en el gráfico siguiente:

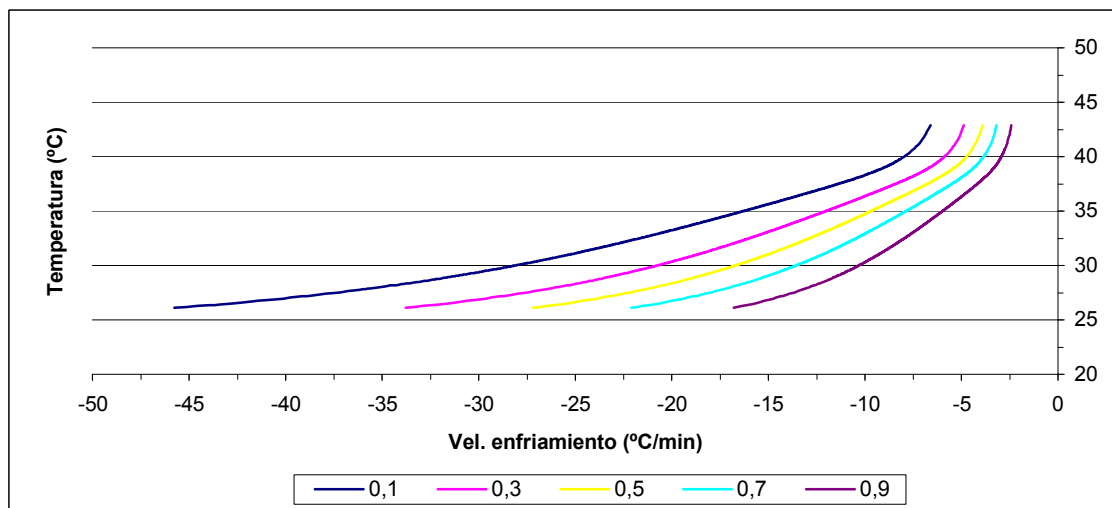


Figura 6.94. Representación gráfica de la Tª en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9) para reproducir el ensayo a -10° C / min.

A continuación se puede observar el grado de ajuste obtenido con los resultados experimentales para una fracción cristalizada concreta de 0,5:

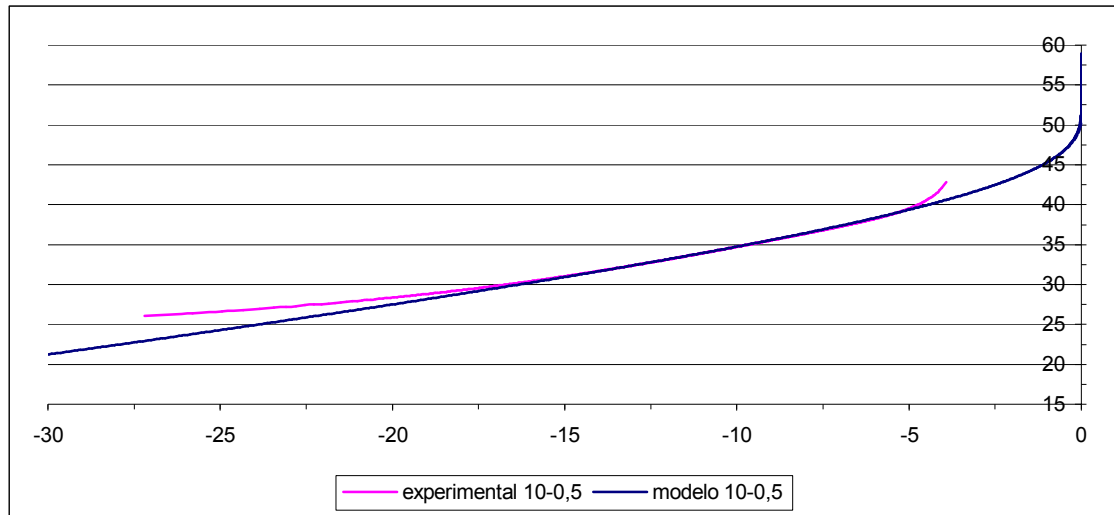


Figura 6.95. Comparación entre la curva obtenida con resultados experimentales (figura 6.74) y la obtenida únicamente con el modelo JMAE (figura 6.94) para el ensayo a $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $\alpha = 0,5$.

Observamos como solo existe un buen ajuste entre unas temperaturas aproximadas de 39 a 30 $^{\circ}\text{C}$ que equivalen para el ensayo a una $\beta = -10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a un rango de fracciones cristalizadas α de 0,056 a 0,914. Sucede lo mismo para todos los ensayos con pequeñas variaciones en el rango de temperaturas de ajuste, esto es lógico porque en la figura 6.88 vemos que solo hay un ajuste del modelo con los resultados experimentales para fracciones cristalizadas comprendidas entre 0,1 y 0,9.

Para extraer la curva T-CR-T global construimos el siguiente gráfico:

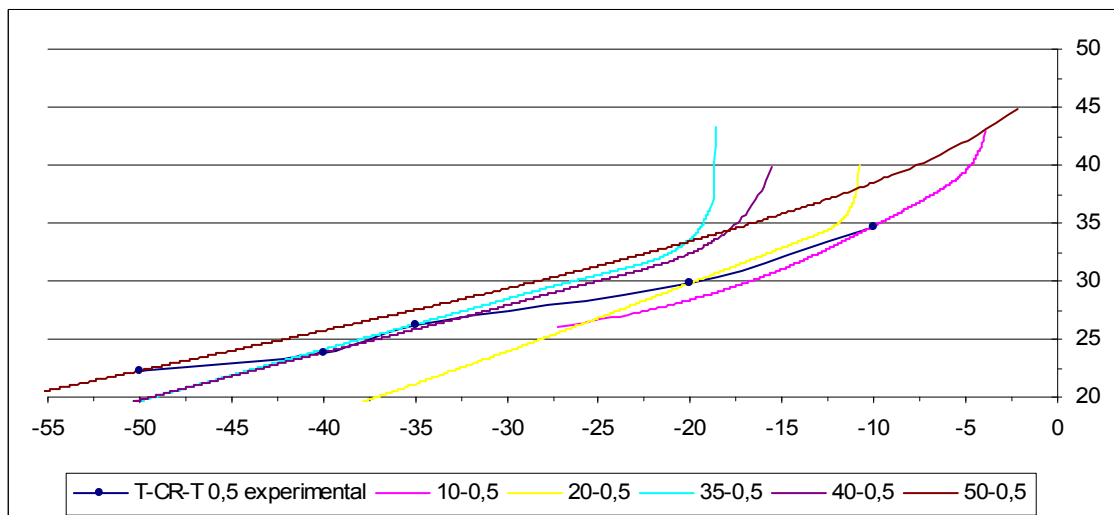


Figura 6.96. Obtención de la curva T-CR-T global utilizando solo el modelo de JMAE para una $\alpha = 0,5$.

Vemos que de esta forma se puede extraer una curva T-CR-T válida aunque las curvas secundarias no tengan sentido, pero el procedimiento es más complicado y menos claro.

6.2.6 Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo S-B

Todos los modelos se pueden expresar por la forma propuesta por Sestak and Berggren:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

Conociendo los valores de n y m podremos simular la reacción de cristalización del PEG 4000. Evidentemente para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas los valores de n y m variarán, de modo que para no ser repetitivos mostraremos todos los cálculos referidos únicamente al ensayo a una velocidad de enfriamiento de $-10^\circ\text{C} / \text{min}$, además nos basaremos en el procedimiento utilizado para describir el modelo de JMAE apartado 6.2.5.

Para encontrar el valor de n y m se utiliza la función $Y(\alpha)$ que recordamos (ec. 4.72 y 4.74):

$$y(\alpha) = \phi e^{\frac{B}{T\Delta T^2}} \quad y(\alpha) = \Delta H A f(\alpha)$$

experimental teórica

Como lo que interesa es ajustar a los datos experimentales a partir del modelo teórico calcularemos los valores de n y m a partir de la $Y(\alpha)$ experimental, la cual la podemos calcular sin ningún problema ya que conocemos todos los valores.

Utilizando la ecuación 4.78 podemos ajustar el máximo de la función $Y(\alpha)$ teórica al de la $Y(\alpha)$ experimental y obtener los exponentes m y n :

$$\alpha_{\max} = \frac{m}{m + n}$$

Entonces mirando para que valor de la fracción cristalizada α el valor de $Y(\alpha)$ experimental es máximo obtenemos el valor de α_{\max} . Para calcular m y n le otorgamos un valor fijo a m , por ejemplo 1, y vamos variando los valores de n hasta conseguir que se cumpla la igualdad. Los resultados obtenidos de m y n son de 1 y 1,9353

respectivamente para obtener una alfa de 0,3407. A partir de estos resultados podremos obtener infinitos valores de m y n que cumplan la igualdad simplemente multiplicándolos por un valor “ x ” comprendido entre 0 e ∞ :

$$\alpha = \frac{m}{m+n} \quad \rightarrow \quad 0,3407 = \frac{1}{1+1,9353} = x \cdot \left(\frac{1}{1+1,9353} \right)$$

Por ahora tomamos como válidos los valores de $m = 1$ y $n = 1,9353$ y por lo tanto los utilizaremos en los cálculos siguientes.

Siguiendo la metodología explicada en el apartado 6.2.5 se calculan los valores de \emptyset_{teo} para cada α y el valor de $Y(\alpha)_{\text{teo}}$. Estos valores deberían de aproximarse a los valores del flujo de calor “ \emptyset ” y de $Y(\alpha)$ experimentales.

Mediante estos resultados ya podemos representar gráficamente \emptyset e $Y(\alpha)$ teórico y experimental para cada α . Además a partir de los resultados del \emptyset teóricos y experimentales en función de la temperatura ya podremos calcular los valores de las entalpías. Con la ayuda de todas estas representaciones y de los resultados de las entalpías podemos juzgar de forma cualitativa pero muy precisa el grado de ajuste existente entre los datos experimentales y el modelo.

Si el ajuste no es bueno, que es lo más normal puesto que el valor de m se ha elegido por conveniencia y a partir de este se ha encontrado el valor de n , podemos ir variando el valor de “ x ” utilizado para los cálculos de la ecuación 4.78 hasta conseguir unos valores de m y n que hagan que las representaciones gráficas del $\emptyset(\alpha)$, $\emptyset(T)$ e $Y(\alpha)$ a partir de los datos experimentales y de los modelos y a su vez las entalpías se ajusten lo máximo posible. Cuando esto ocurra anotamos el valor de “ x ”, que en nuestro caso es de $x = 0,349$, y calculamos los valores de m y n que se corresponden con este valor:

Si $x = 0,349$,

$$m = 1 \quad \rightarrow \quad 1 \cdot x = m \quad \rightarrow \quad 1 \cdot 0,349 = m = 0,349$$

$$n = 1,9353 \quad \rightarrow \quad 1,9353 \cdot x = n \quad \rightarrow \quad 1,9353 \cdot 0,349 = n = 0,6754$$

A continuación representamos de forma gráfica los resultados obtenidos de $\Phi(\alpha)$, $Y(\alpha)$ y $\Phi(T)$ de forma experimental y con el modelo a partir de los valores de m y n calculados anteriormente:

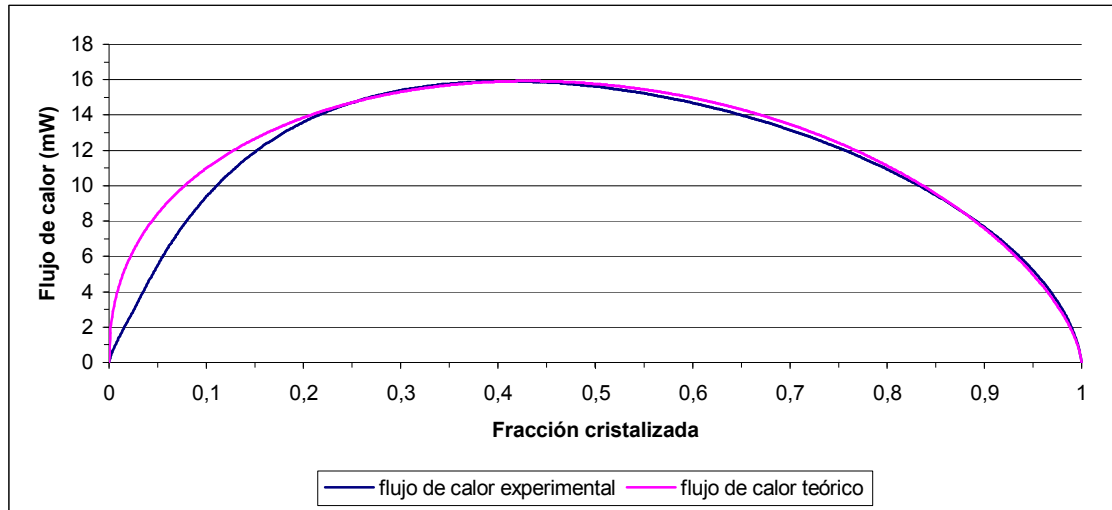


Figura 6.97. Representación gráfica del flujo de calor Φ en función de la fracción cristalizada α obtenido de forma experimental y calculado a partir del modelo teórico.

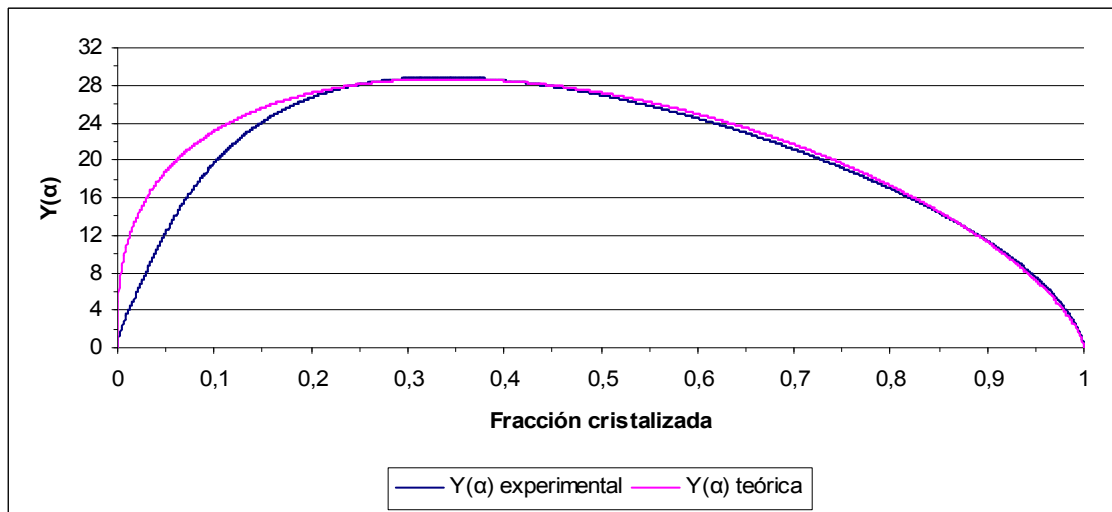


Figura 6.98. Representación de $Y(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α obtenida de forma experimental y calculada a partir del modelo teórico.

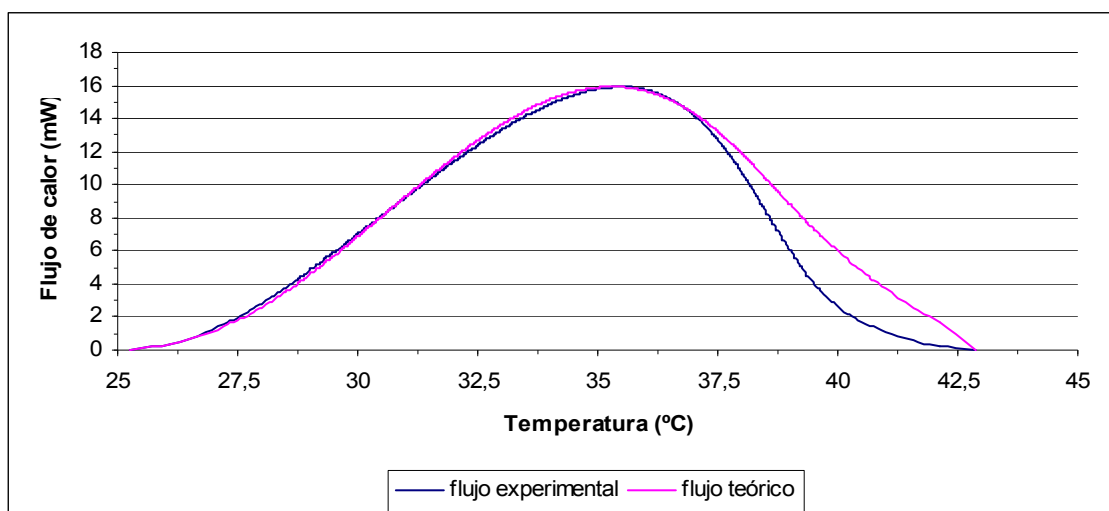


Figura 6.99. Representación gráfica del flujo de calor \dot{Q} en función de la temperatura obtenido de forma experimental y a partir del modelo teórico.

Podemos ver como en todos los casos existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo cinético teórico de S-B.

Los resultados de m y n los podemos ver en la tabla siguiente:

B (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
m	0,349	0,27	0,27	0,52	0,5
n	0,675	0,972	1,013	0,984	0,717

Tabla 6.16. Resultados de m y n obtenidos a partir de la función $Y(\alpha)$ para cada uno de los ensayos.

A partir de la figura 6.99 como se ha comentado en el apartado 6.2.5 se pueden calcular las entalpías. Los resultados obtenidos para todas las velocidades de enfriamiento estudiadas los vemos resumidos en la tabla siguiente:

A partir de los datos experimentales:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
S_{exp} (mW x °C)	131,96	295,02	457,81	329,86	362,20
ΔH_{exp} (mW x min)	13,19	14,75	13,08	8,25	7,24
ΔH_{exp} (J/g)	188,51	184,39	170,61	164,93	173,86

Tabla 6.17. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir de los datos experimentales.

A partir del modelo de S-B:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
S_{teo} (mW x °C)	146,91	357,54	590,48	340,40	368,91
ΔH_{teo} (mW x min)	14,69	17,88	16,87	8,51	7,38
ΔH_{teo} (J/g)	209,88	223,46	220,06	170,20	177,08

Tabla 6.18. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir del modelo teórico.

Para la construcción de los diagramas T-CR-T anteriormente hemos visto que nos basamos en la ecuación 4.22, que para el caso del modelo de S-B (ec. 4.24) quedaría de la siguiente manera:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n} = \int_0^{\alpha} \alpha^{-m} (1-\alpha)^{-n} d\alpha$$

Como conocemos los valores de m y n, estamos en disposición de poder calcular los valores de $g(\alpha)_{\text{teo}}$.

Esta función no es integrable entre 0 y α ya que en el punto 0 la función tiene una asíntota vertical y tiende a infinito, de modo que el área de la función y por tanto el resultado de la integral también serán de infinito. Como no podemos integrar entre 0 y α deberemos integrar entre $\alpha' \approx 0$ y α , donde el valor de α' no se elige al azar ya que entre por ejemplo elegir un α' de 0,001 y uno de 0,0001 el área obtenida en la integral de $g(\alpha)$ implicaría un error muy grande ya que cerca del $\alpha' = 0$ la función se acerca a infinito, de modo que el valor de α' lo averiguaremos a través de la $g(\alpha)$ experimental para obtener un buen ajuste con los datos experimentales.

A continuación calculamos los valores de la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ para ver si existe un buen ajuste entre la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ y la $g(\alpha)_{\text{exp}}$, si el ajuste es bueno podremos continuar con la modelización de los diagramas.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = K(T)dt = -\frac{1}{\beta} \int_{T_f}^T K(T)dT = -\frac{A}{\beta} \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

La única incógnita que tenemos es el valor del coeficiente preexponencial de Mora A. Cabe decir que no es necesario el conocimiento de esta constante para la construcción de los diagramas T-CR-T experimentales ya que queda simplificada, pero si hay que conocerlo para poder obtener los valores de $g(\alpha)_{\text{exp}}$.

Para el cálculo de A partimos de la base de que conocemos el valor de ΔH de modo que a partir de los valores de ΔH calculados anteriormente (tablas 6.17 y 6.18) podemos averiguar fácilmente el valor de A. Los resultados obtenidos los vemos a continuación:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
$A_{\text{exp}} \times 10^{-2}$	6,99	9,83	12,90	15,08	11,14
$A_{\text{teo}} \times 10^{-2}$	6,28	8,12	10,00	14,61	10,94

Tabla 6.19. Resultados del factor preexponencial calculados a partir de los datos experimentales y a partir del modelo teórico.

Es evidente que para calcular los valores de $g(\alpha)$ experimental que es nuestra incógnita será más adecuado utilizar el factor pre-exponencial obtenido a partir de la entalpía de los datos experimentales.

Una vez obtenidos los valores del coeficiente pre-exponencial podemos calcular los valores $g(\alpha)_{\text{exp}}$. Hay que hacer énfasis en que nosotros obtenemos las primeras fracciones de material cristalizado a esta velocidad de enfriamiento a una temperatura de $T' = 25,23$ °C de modo que esta temperatura es la que se corresponde con una $\alpha = 0$, pero para la construcción de los T-CR-T se toma como temperatura correspondiente a una $\alpha = 0$ la temperatura de fusión $T_f = 59$. Entonces el grado de subenfriamiento que ha sufrido la muestra es de:

$$\Delta T_f = 59 - 25,23 = 33,77 \text{ °C}$$

Este subenfriamiento afecta en los resultados de $g(\alpha)$ experimentales en un aumento constante del área correspondiente a:

$$\text{Subenfriamiento} = -\frac{A}{\beta} \int_{T_f}^{T'} e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT$$

A continuación representamos los resultados de $g(\alpha)_{\text{exp}}$, integrando desde la temperatura de fusión y desde la temperatura en que se empieza a obtener una primera porción de material cristalino T' ($g'(\alpha)_{\text{exp}}$).

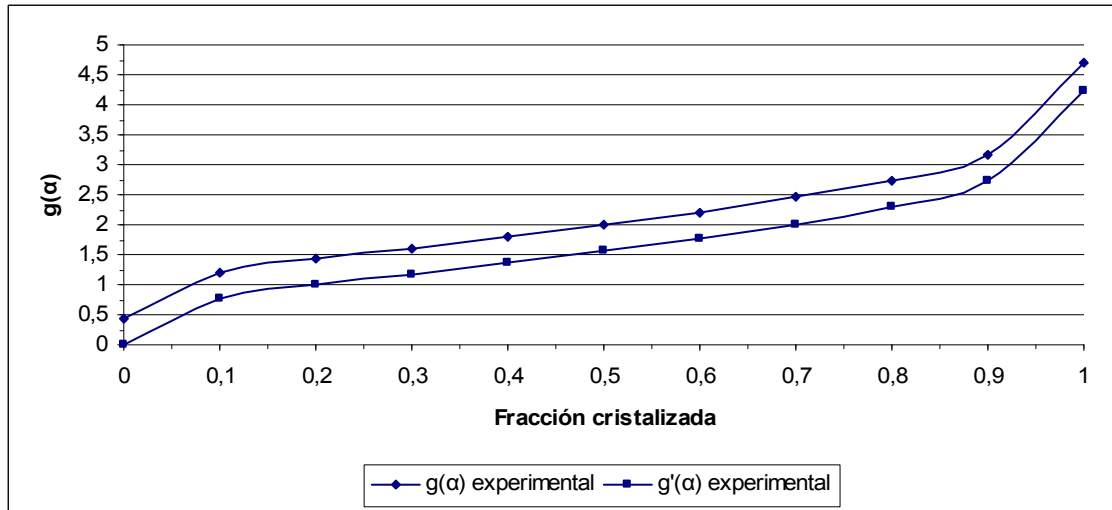


Figura 6.100. Representación gráfica donde se comparan los resultados de $g(\alpha)$ obtenidos de forma experimental con los de la $g'(\alpha)$ experimental en la cual no se tiene en cuenta el subenfriamiento.

En esta representación podemos visualizar de forma muy clara que el área correspondiente al subenfriamiento sufrido por la muestra es:

$$\text{Subenfriamiento} = g(\alpha) - g'(\alpha) = 0,4453$$

El cálculo de la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ se realiza solo otorgando valores de fracción cristalizada comprendidos entre 0 y 1 al modelo de S-B por lo tanto en un principio no tiene en cuenta el subenfriamiento que ha sufrido la muestra. Interesa ajustar la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ a la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ que presenta subenfriamiento ya que es la que utilizaremos para los cálculos del T-CR-T, para ello integramos entre $\alpha' = 3,68 \cdot 10^{-9}$ y α , de este modo la $g(\alpha)$ teórica en el punto $\alpha \approx 0$ es igual a la $g(\alpha)$ experimental en el punto $\alpha = 0 \rightarrow T_f = 59$, con lo que gracias a este valor de α' compenso el subenfriamiento:

$$g(\alpha = 0)_{\text{exp}} = g(\alpha = 0)_{\text{teo}} = 0,4453$$

con todo esto ya habremos conseguido que la $g(\alpha)$ del modelo tenga en cuenta el subenfriamiento experimental sin cometer errores. A continuación presentamos de forma gráfica el ajuste obtenido entre la $g(\alpha)$ teórica y experimental:

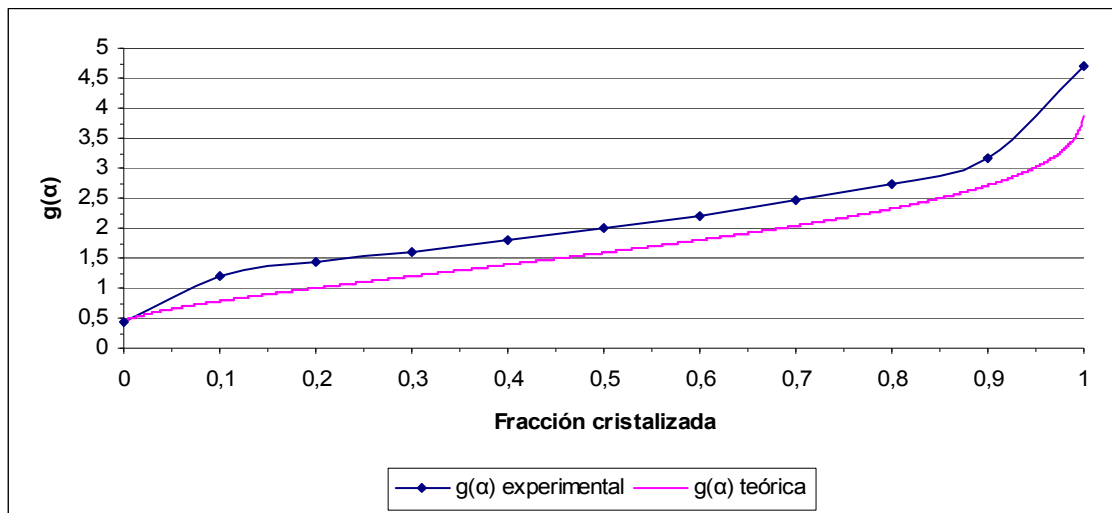


Figura 6.101. Representación gráfica de la $g(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α calculada de forma experimental y a partir del modelo teórico de S-B.

Observamos que aunque las dos representaciones tienen la misma forma hay un desfase entre las dos curvas. Esta imprecisión solo se puede explicar con la aparición de una diferencia entre fracciones cristalizadas de 0,1 a 0,9 equivalente a:

$$diferencia = g(\alpha)_{exp} - g(\alpha)_{teo}$$

Si buscamos el origen de esta diferencia se puede atribuir a los mismos motivos que los comentados para el modelo de JMAE (ver apartado 6.2.5), en primer lugar a una pequeña imprecisión a la hora de decidir en que temperatura comenzaba el pico de cristalización, en segundo lugar a la utilización de un único valor de m y n para todo el ensayo cuando en realidad estos varían con la temperatura de trabajo, estos errores son mínimos y no los consideramos significativos. En tercer lugar a la obtención de un valor constante B .

Por los mismos motivos que se han comentado para JMAE este valor de B no se puede corregir de los resultados de $g(\alpha)$ experimentales de modo que definimos las $g(\alpha)$ teórica y experimental corregidas e ideales que se deberían ajustar como:

$$g(\alpha)_{\text{exp}} \text{ corregida} = g(\alpha)_{\text{exp}} - \text{diferencia}$$

$$g(\alpha)_{\text{teo}} \text{ corregida} = g(\alpha)_{\text{teo}} + \text{Subenfriamiento}$$

A continuación representamos el ajuste obtenido entre la $g(\alpha)$ teórica calculada con el modelo de S-B y la $g(\alpha)$ experimental corregidas:

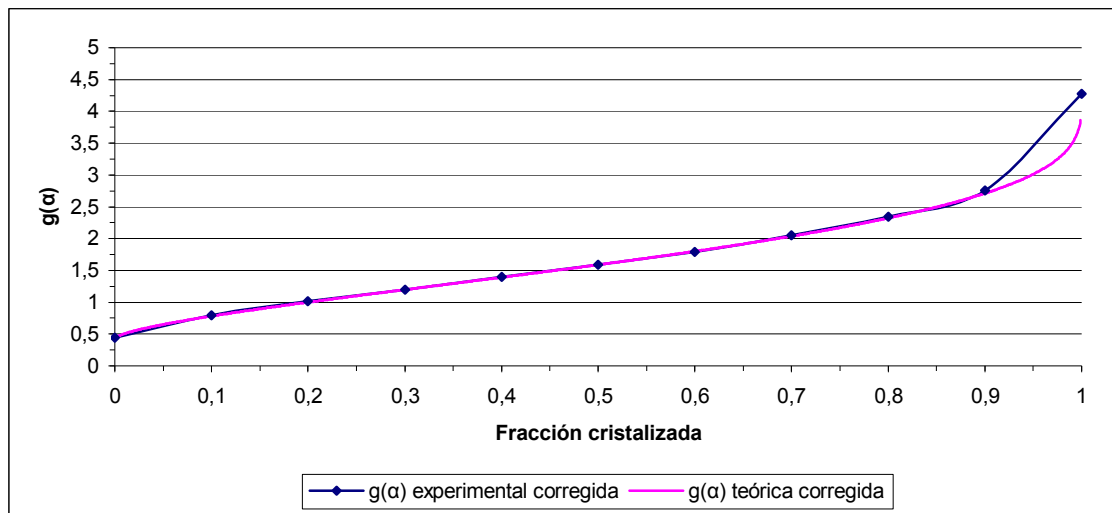


Figura 6.102. Representación gráfica de las $g(\alpha)$ corregidas en función de la fracción cristalizada α .

La $g(\alpha)_{\text{exp}}$ corregida se obtiene utilizando, para este ensayo a una velocidad de enfriamiento $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, un valor de $B = 155.000\text{ K}^3$ entre fracciones de 0 a 0,2 y para el resto de fracciones cristalizadas se utiliza la calculada en el apartado 6.2.2, $B = 99.045\text{ K}^3$.

En esta representación se constata que hay un muy buen ajuste entre los valores experimentales y el modelo de S-B, de modo que nos está corroborando que el modelo de S-B puede servir para explicar los datos experimentales aunque hay que tener en cuidado que al integrar la $g(\alpha)$ teórica utilicemos como límite inferior de integración una α que haga que el modelo tenga en cuenta el subenfriamiento. Esta representación es ideal pero no se pueden utilizar sus resultados por los mismos motivos que hemos explicado para JMAE en el apartado 6.2.5, de manera que para seguir con el estudio admitimos que hay una diferencia que no se puede evitar y por eso realizaremos la siguiente igualación:

$$g'(\alpha)_{teorica} = g(\alpha)_{teorica\ corregida} + diferencia$$

de este modo tenemos la misma diferencia en las $g(\alpha)$ teórica y experimental y conseguimos que se ajusten. Cabe hacer énfasis que los resultados más precisos con lo que sucede en la realidad se obtendrían utilizando la $g(\alpha)_{exp}$ corregida.

Los resultados de $g(\alpha)$ teórica y experimental con los que trabajaremos a partir de ahora para la construcción de los gráficos T-CR-T también serán fiables y precisos y los vemos representados a continuación:

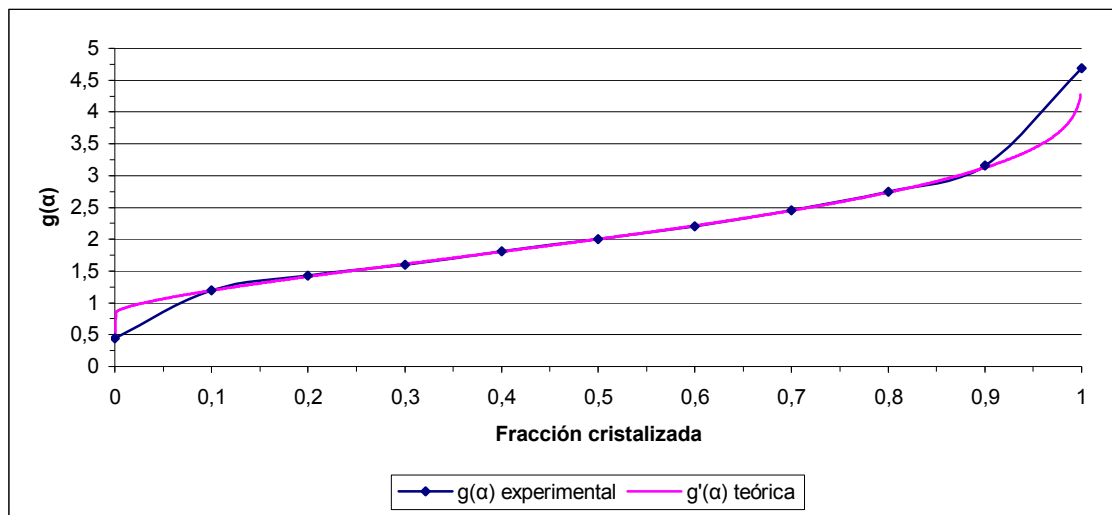


Figura 6.103. Representación gráfica donde se muestran y se comparan los resultados de la $g(\alpha)$ experimental y teórica (S-B) que se utilizarán para la construcción de los diagramas de transformación.

Podemos observar como el ajuste que hemos conseguido de los datos obtenidos a partir del modelo de S-B son buenos excepto para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno.

Una vez obtenida la función $g(\alpha)$ podemos calcular la función $z(\alpha)$ de forma experimental y a partir del modelo de S-B de forma sencilla tal y como se ha explicado en el apartado 6.2.5.

La representación de los resultados obtenidos se muestra a continuación:

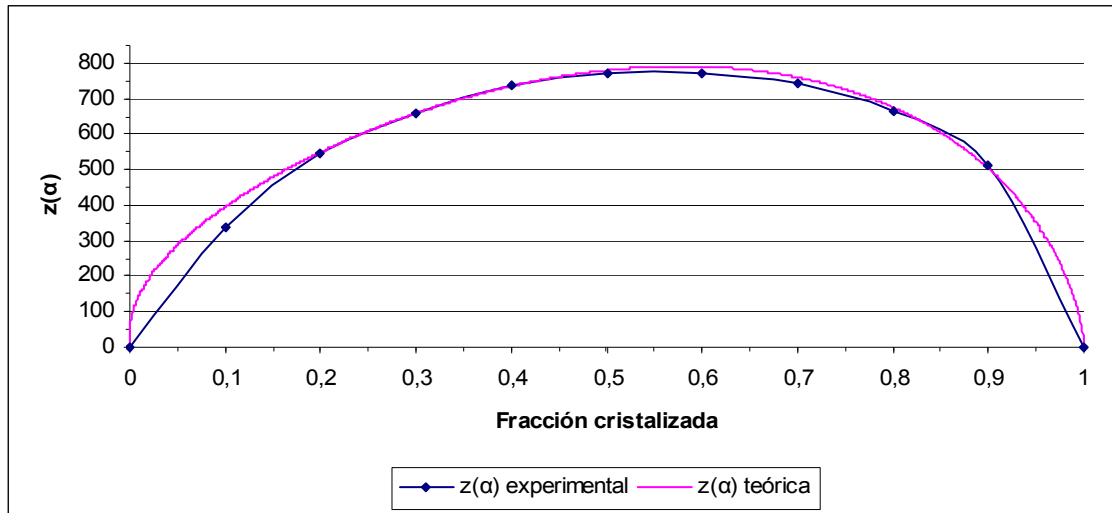


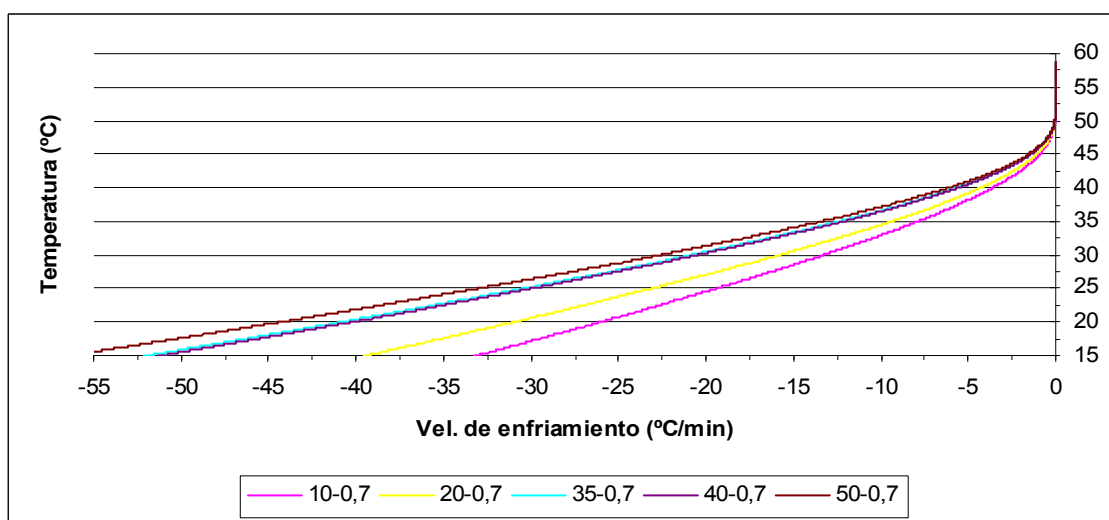
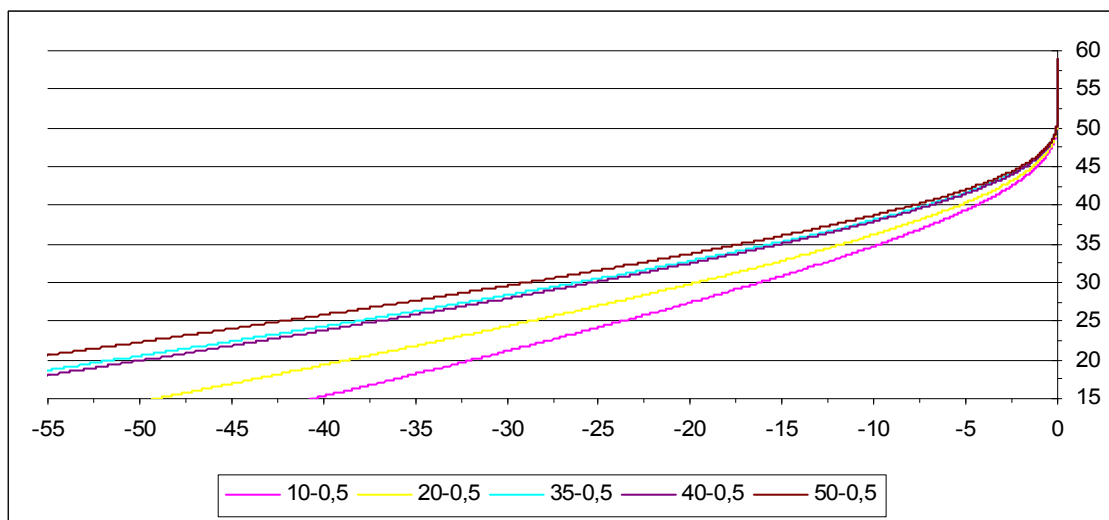
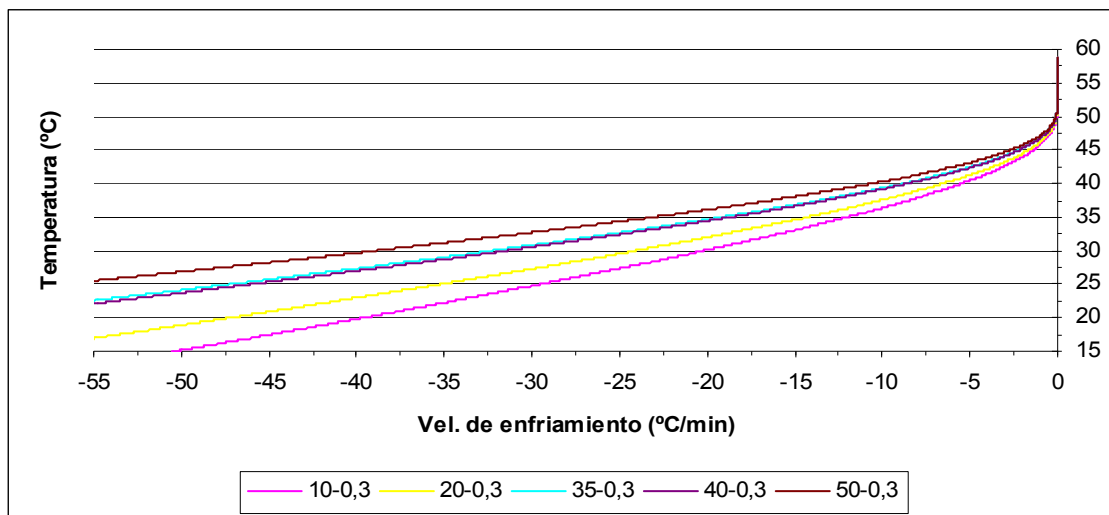
Figura 6.104. Representación gráfica de $Z(\alpha)$ obtenida a partir de los datos experimentales y con el modelo de S-B en función de la fracción cristalizada α .

Vemos que el ajuste entre $z(\alpha)$ teórica y experimental es bueno excepto para fracciones cristalizadas pequeñas y grandes donde se desvían un poco, esto se debe a que las $z(\alpha)$ teóricas y experimentales obtenidas derivan directamente de los valores de $g(\alpha)$ con que trabajamos.

Ahora ya estamos en disposición de poder construir los T-CR-T a partir del modelo de S-B. Para la realización de estos gráficos nos basamos en la ecuación siguiente:

$$\beta = -\frac{A \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{g(\alpha)_{teo}} = -\frac{A \int_{T_f}^T e^{-\frac{B}{T\Delta T^2}} dT}{\int_{\alpha'}^{\alpha} \alpha^{-m} (1-\alpha)^{-n} d\alpha}$$

Todos los datos son conocidos, aunque hay que decir que solo existirá un buen ajuste entre los datos experimentales y los del modelo para α comprendidas entre 0,1 y 0,9 como hemos podido comprobar en la representación 6.103. Los valores de las temperaturas se pueden auto suministrar para poder hacer la integral, tomando como temperatura de referencia la de fusión 59°C. Los resultados obtenidos para unas fracciones de material cristalizado de $\alpha = 0,3-0,5$ y $0,7$ son los siguientes:



Figuras 6.105, 6.106 y 6.107. Representación gráfica de la T^a en función de β “gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculados aplicando el modelo de S-B para reproducir cada uno de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10-20-35-40-50$)° - C / min.

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T en su forma resumida para el modelo de S-B obtenidos para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material:

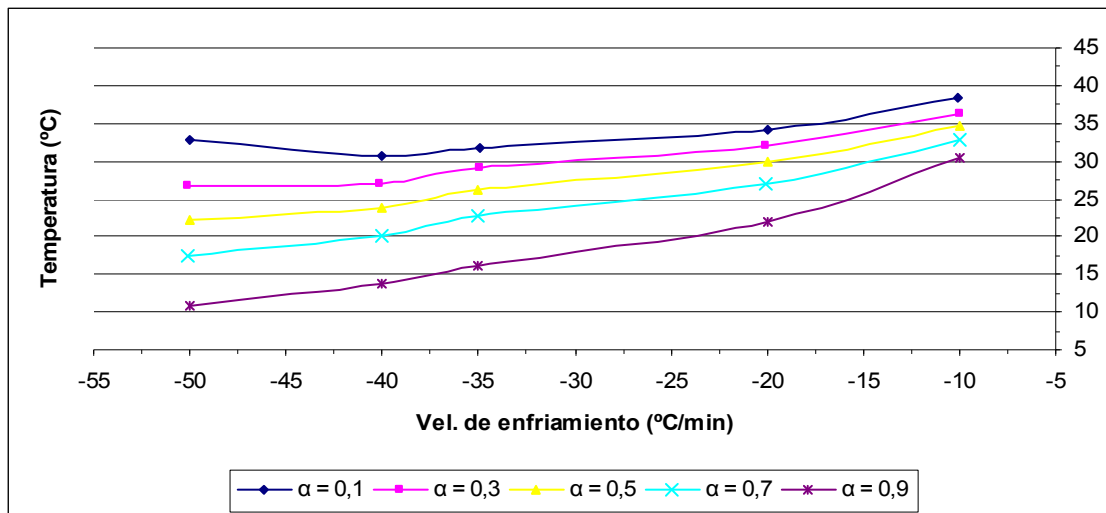


Figura 6.108. Diagrama de transformación T-CR-T global para el PEG 4000 calculado a través del modelo de S-B y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

Siguiendo el procedimiento propuesto en el apartado 6.2.5 para la construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo de S-B se podría llegar a aplicar la ecuación 4.86 pero simulando los diagramas de transformación sin utilizar ningún resultado experimental:

$$\beta = -\frac{g(\alpha)}{\frac{g(\alpha_1)}{\beta_1}} = -\frac{\beta_1 \int_{\alpha_1}^{\alpha} \alpha^{-m} (1-\alpha)^{-n} d\alpha}{\int_{\alpha_1}^{\alpha} \alpha^{-m} (1-\alpha)^{-n} d\alpha}$$

Para resumir se muestra a continuación como ejemplo la curva que se obtiene aplicando esta ecuación para el ensayo realizado a -10° C / min cuando se desea obtener una fracción cristalizada del 0,5 y se compara con los resultados calculados directamente a partir de los datos experimentales:

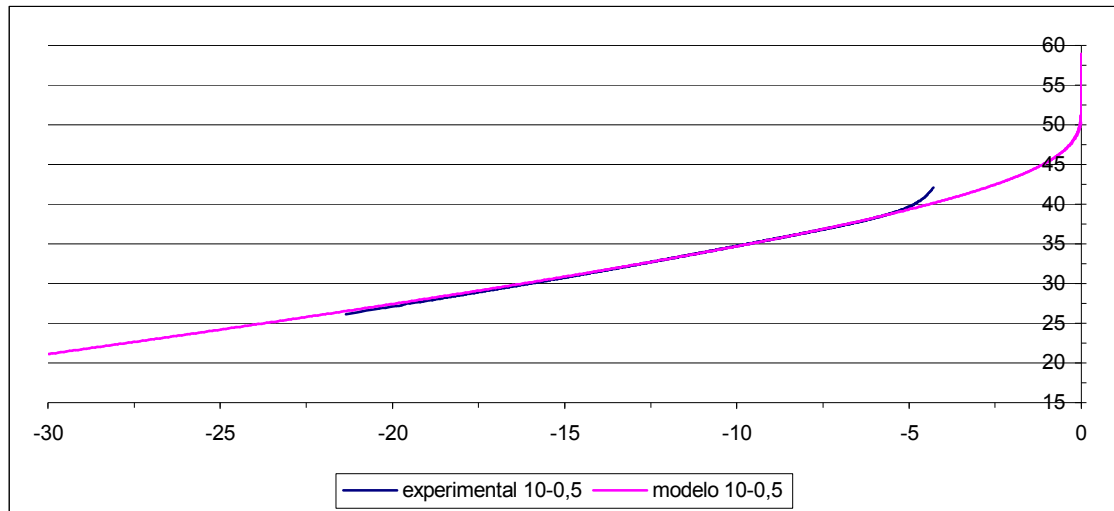


Figura 6.109. Comparación de la curva obtenida con resultados experimentales (figura 6.74) y la obtenida aplicando la ecuación 4.86 únicamente con el modelo de S-B para el ensayo a $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $\alpha = 0,5$.

El ajuste no es completo por los motivos que hemos comentado para JMAE aunque observamos como existe un buen ajuste a partir de una temperatura de 39 hasta 30 °C, a partir de aquí aunque el ajuste continua siendo muy bueno ya se empieza a observar un desvío, recordamos que una temperatura de 39 °C equivale para el ensayo a una velocidad de enfriamiento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a una fracción cristalizada de 0,056 de modo que el ajuste es mejor de lo esperado ya que esperábamos un ajuste bueno a partir de $\alpha = 0,1$. Para todos los ensayos sucede lo mismo con pequeñas variaciones en el rango de temperaturas de ajuste según el ajuste obtenido en entre las $g(\alpha)$.

Por último vamos a realizar una serie de comparativas que nos pueden ser de interés:

- T-CR-T obtenido de forma experimental para el PEG 4000 vs T-CR-T del PEG 4000 obtenido a partir del modelo de JMAE.

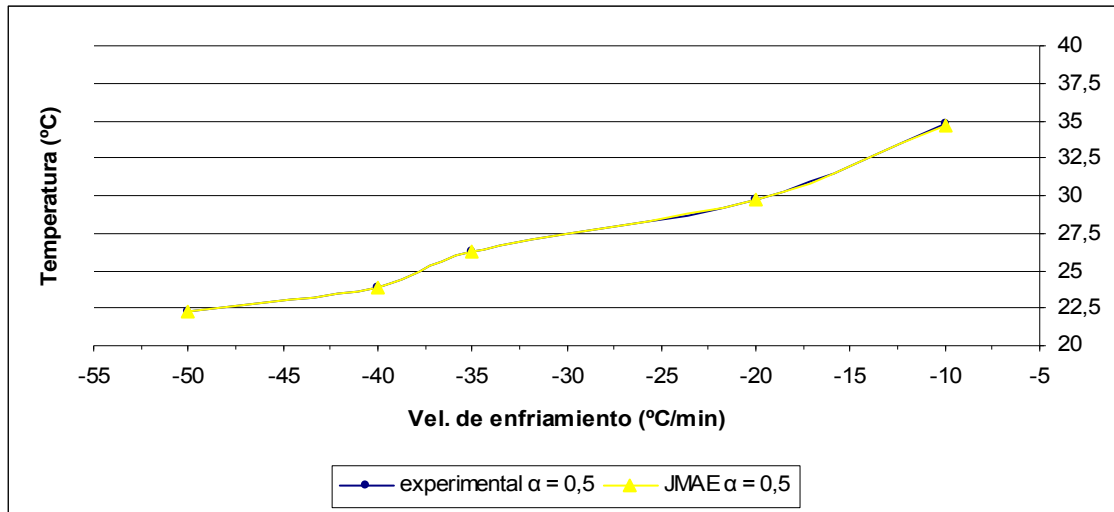


Figura 6.110. Comparación del T-CR-T obtenido de forma experimental y mediante JMAE para $\alpha = 0,5$.

- T-CR-T obtenido de forma experimental para el PEG 4000 VS T-CR-T del PEG 4000 obtenido a partir del modelo de S-B.

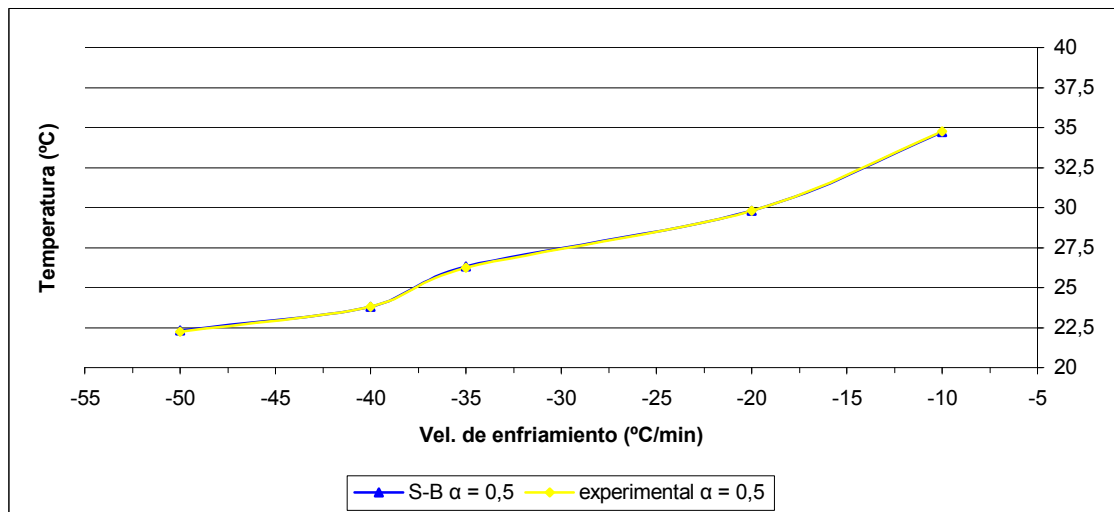


Figura 6.111. Comparación del T-CR-T obtenido de forma experimental y mediante S-B para $\alpha = 0,5$.

Se puede observar una gran aproximación entre los diagramas de transformación obtenidos a partir de los datos experimentales y de los modelizados, con lo que se puede comprobar como ambos métodos son igualmente precisos para modelizar el proceso de cristalización del PEG 4000.

6.3 PEG 6.000

6.3.1 Estudio de los resultados del DSC

El proceso de fusión de la muestra se ha realizado a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta llegar alrededor de los 100 °C durante unos minutos antes de comenzar a enfriar la muestra. El proceso de fusión del material queda descrito de forma gráfica en la siguiente representación:

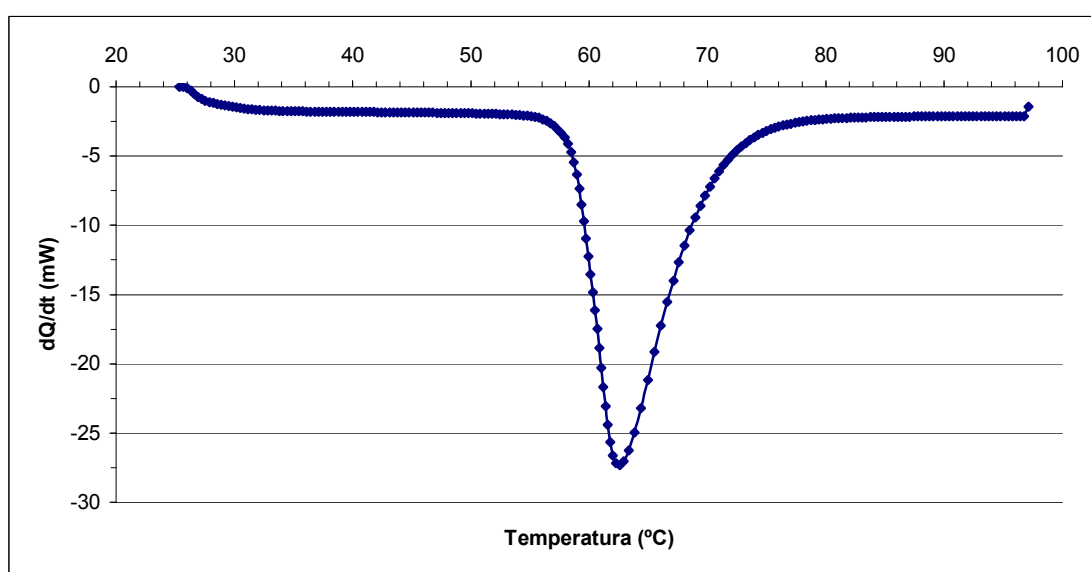


Figura 6.112. Representación gráfica del proceso de fusión de una muestra de PEG 6000 calentada a una velocidad de 20°C/min desde un estado sólido ordenado.

Observamos que como es de esperar la fusión es endotérmica ya que el pico es negativo, con la cual cosa necesitamos un aporte de energía para llevar a cabo el proceso. Las temperaturas de inicio y final de la fusión encontradas de forma cualitativa según la normativa ICTA III son de 58,5 y 74,5 °C respectivamente mientras que la temperatura de pico de fusión es de 62,6 °C.

Una vez calentada la muestra hasta $\approx 100^{\circ}\text{C}$ durante unos minutos procedemos al enfriamiento de esta, durante el cual se llevará a cabo el proceso de cristalización. A continuación podemos ver descrito el proceso de cristalización de una muestra de PEG 6000 enfriada a $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$:

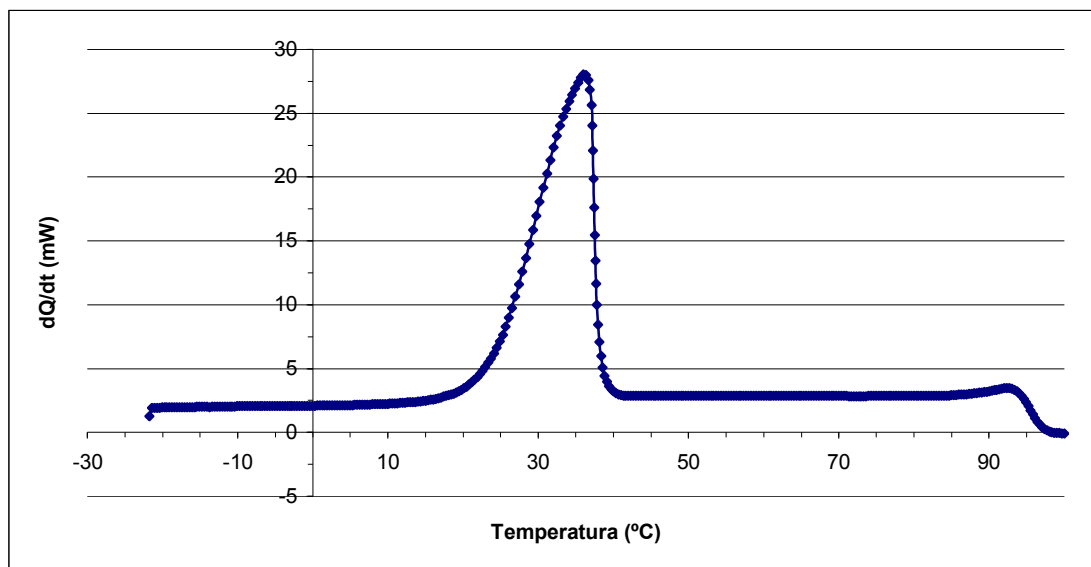


Figura 6.113. Representación gráfica del proceso de cristalización de una muestra de PEG 6000 enfriada a una velocidad de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde un estado líquido.

Observamos que en este caso el pico es positivo, es decir exotérmico ya que corresponde al pico de cristalización, con la cual cosa la energía del producto formado es más baja que la del inicial y por eso este proceso desprende energía en forma de calor.

Todas las muestras de PEG 6000 estudiadas las hemos sometido a un proceso de fusión de las mismas características que el descrito anteriormente y a continuación hemos realizado el proceso de cristalización a diferentes velocidades de enfriamiento controladas, los resultados obtenidos los podemos ver en el gráfico siguiente donde para facilitar la comparación se han hecho coincidir las líneas de base:

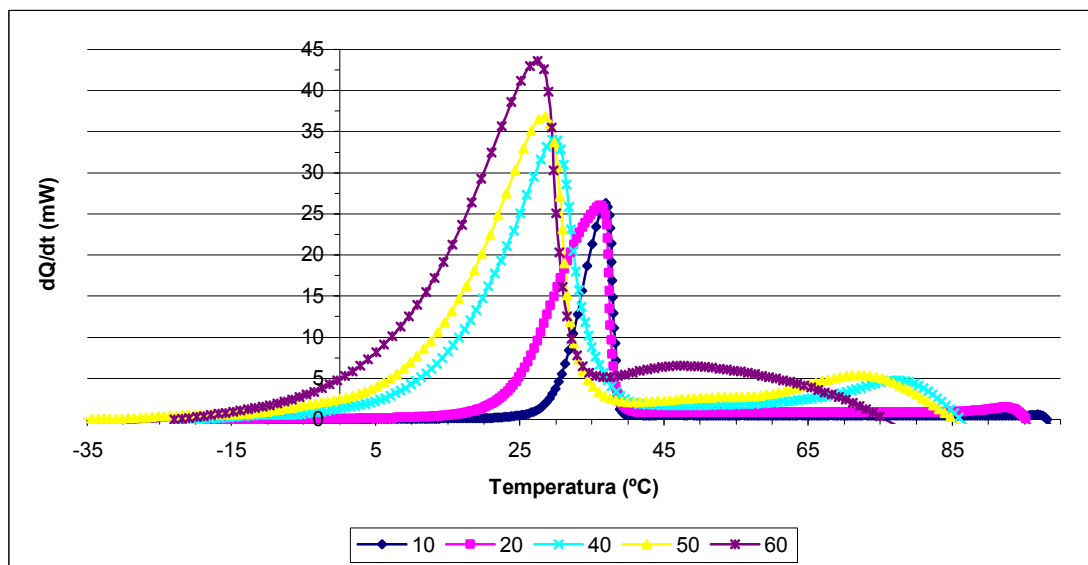


Figura 6.114. Representación gráfica del proceso de cristalización del PEG 6000 enfriado a diferentes velocidades (10 - 20 - 40 - 50 - 60) °C/min desde un estado líquido.

En este gráfico podemos observar de manera cualitativa como el proceso de cristalización se lleva a cabo a una temperatura más baja a medida de que la velocidad de enfriamiento va aumentando.

A partir de estos gráficos y siguiendo la normativa adoptada por la ICTA III (3rd International Conference of Thermal Analysis) en la interpretación de las curvas del DSC expuesta en el apartado 4.1.1.1 podemos saber a que temperatura empieza y termina el proceso de cristalización para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas. Los resultados obtenidos los veremos resumidos en la tabla siguiente:

	Velocidad de enfriamiento (°C/min)				
	-10	-20	-40	-50	-60
T ^a inicio cristalización (°C)	39,21	39,13	36,63	33,75	32,91
T ^a pico cristalización (°C)	36,95	36,05	29,5	28,47	27,44
T ^a final cristalización (°C)	27,97	21,50	8,42	7,96	5,09

Tabla 6.20. Resultados de las temperaturas de inicio, final y de pico de cristalización para cada uno de los ensayos realizados obtenidos a partir de la normativa ICTA III.

De esta tabla se pueden extraer las mismas conclusiones que para el caso del PEG 4000, es decir que a medida que se trabaja con velocidades de enfriamiento más elevadas la tendencia global de los procesos es de desplazarse hacia temperaturas inferiores con lo que los resultados de las temperaturas de inicio, de fin y de pico de cristalización se ven disminuidos. De esta manera se corroboran los resultados.

Siguiendo un procedimiento análogo al seguido por el PEG 4000 se muestran los flujos de calor normalizados:

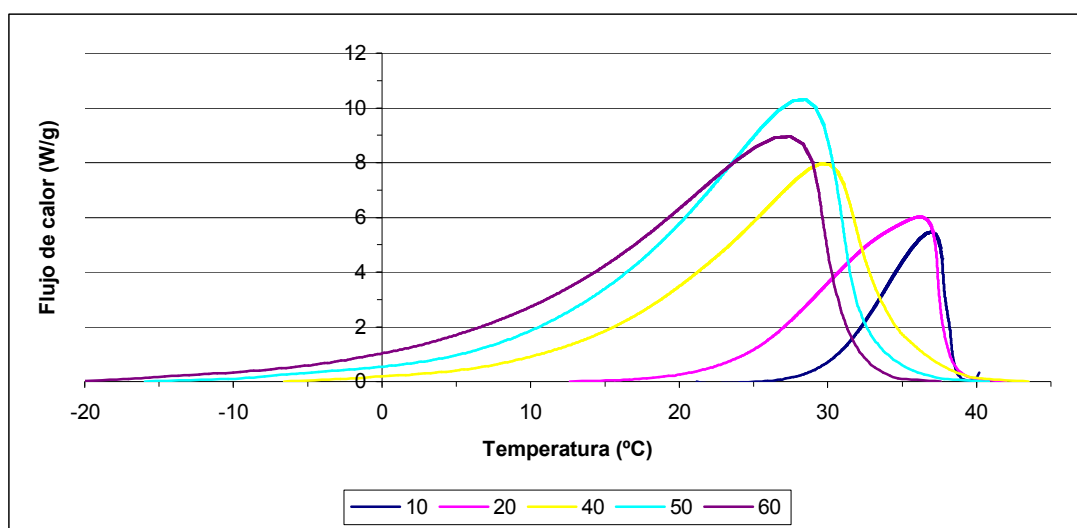


Figura 6.115. Representación gráfica de los picos de cristalización del PEG 6000 obtenidos a partir de un estado líquido y a diferentes velocidades de enfriamiento (10 - 20 - 40 - 50 - 60) °C/min.

En la siguiente representación obtenemos un flujo de calor donde las áreas de los picos serán equivalentes al incremento de entalpía sufrido por la muestra:

$$S = \Delta H = \frac{J}{^{\circ}C \cdot g} \cdot ^{\circ}C = \frac{J}{g}$$

En la figura 6.116 se observa como a velocidades de enfriamiento más bajas se obtienen picos mayores de forma que podemos decir que la cristalización será mejor a velocidades de enfriamiento más pequeñas corroborando los resultados obtenidos para el PEG 4.000.

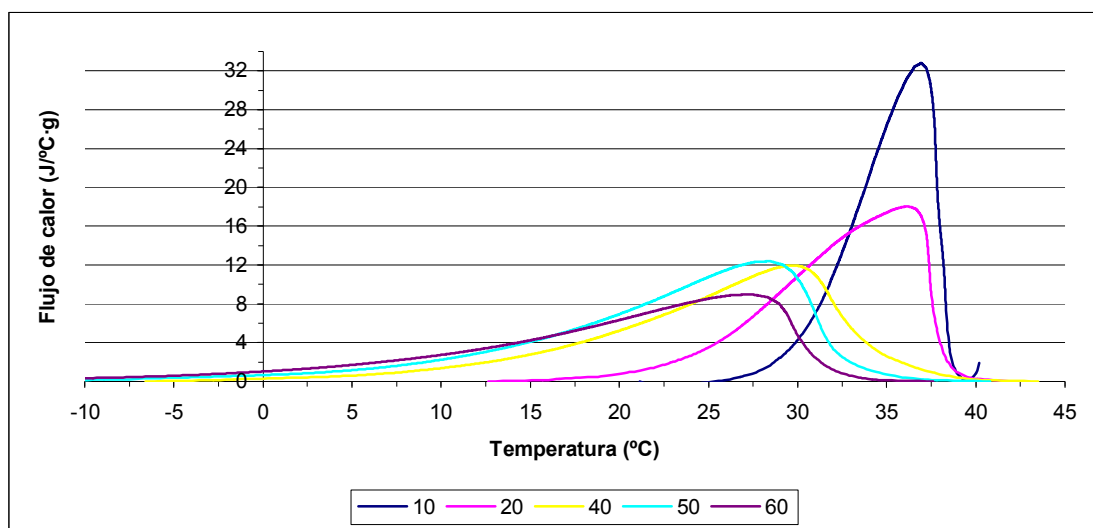


Figura 6.116. Representación gráfica de los picos de cristalización del PEG 6000 donde se representa el flujo de calor en (J/°C·g) en función de la temperatura (°C) obtenidos a partir de un estado líquido y a diferentes velocidades de enfriamiento (10 - 20 - 40 - 50 - 60) °C/min.

A continuación representaremos como evoluciona la fracción cristalizada de material en función de la temperatura a la que se encuentra la muestra para cada una de las velocidades de enfriamiento empleadas:

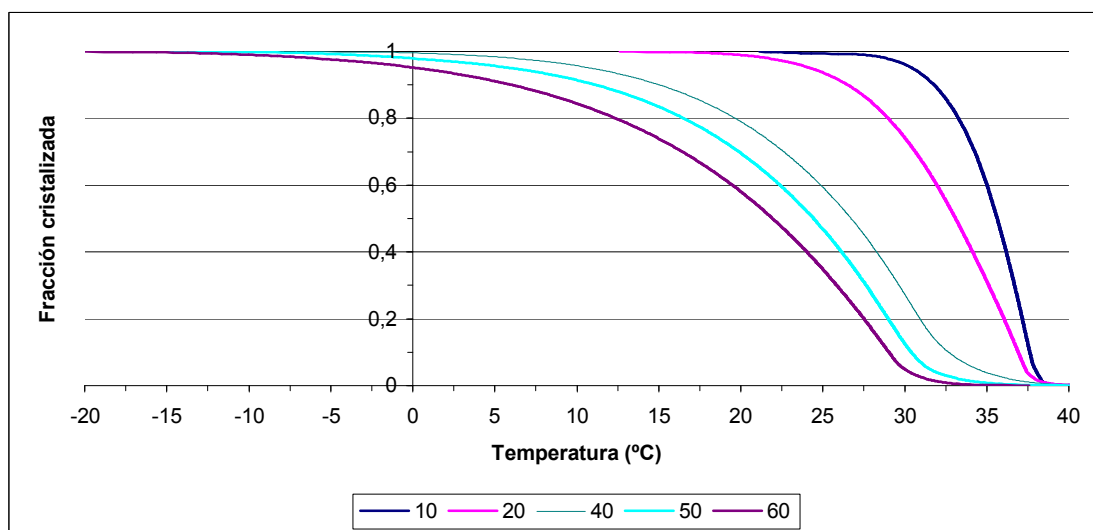


Figura 6.117. Representación gráfica de la fracción cristalizada “α” en función de la T^a para velocidades de enfriamiento de (10 - 20 - 40 - 50 - 60) °C/min.

6.3.2 El parámetro B

Aplicando el fichero ejecutable Calvel.exe a partir de los archivos obtenidos con el programa Malek.exe y aplicando la ecuación de Mora se ha podido calcular el valor de B necesario para llevar a cabo el proceso de cristalización mediante dos métodos diferentes:

- Método isoconversional para enfriamientos.
- Método de Kissinger y Ozawa modificado para enfriamientos.

Después de aplicar ambos métodos para el cálculo de B para una amplia gama de temperaturas de fusión alrededor de la temperatura de pico de fusión obtenida mediante el DSC, que recordamos que era de 62,6° C (figura 6.112) se ha llegado a la conclusión que la temperatura que hace que los resultados de B sean más coherentes y se desvíen menos en sendos métodos es de 61,0° C. Si comparamos este valor con valor de la temperatura de inicio de la fusión obtenida mediante el DSC, que recordamos que era de 58,5° C (figura 6.112), observamos que ambos resultados están cercanos de modo que esto es indicativo de la validez de los resultados obtenidos tanto de la temperatura de fusión como de la constante B.

- o Método isoconversional para enfriamientos.

A continuación podemos visualizar como evolucionan los resultados de B obtenidos en función de la fracción cristalizada para una temperatura de fusión de 61° C:

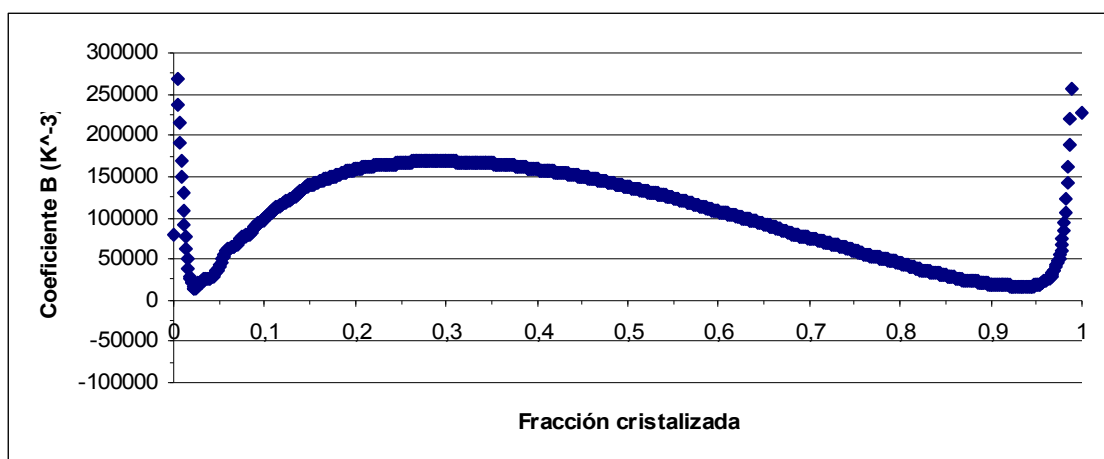


Figura 6.118. Resultados de B para una temperatura de fusión de 61° C representados en función “ α ”.

En este caso no se obtiene un valor muy constante del parámetro B a lo largo del proceso de cristalización y si intentamos realizar esta representación para otras temperaturas de fusión obtenemos valores de B todavía más variables.

Para obtener un único valor de la constante B hemos calculado un promedio de los resultados descartando los valores cercanos a cero y a uno ya que son los que tienen más error, de modo que el resultado de B obtenido es de 109.105 K^3 para un rango de fracciones cristalinas comprendido entre 0,01 y 0,98.

- o Método de Kissinger y Ozawa modificado para enfriamientos.

Las representación gráfica obtenida para una temperatura de fusión de 61°C la podemos ver a continuación:

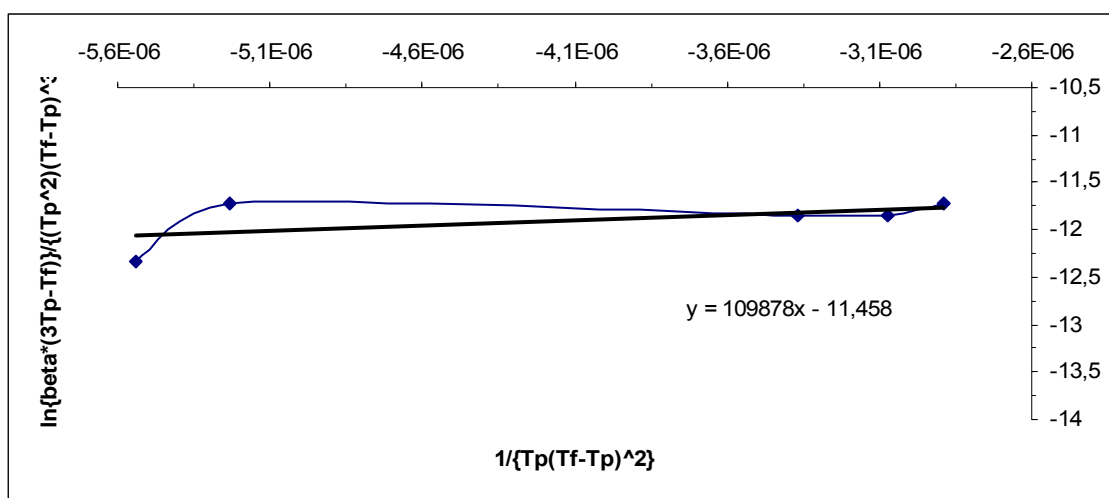


Figura 6.119. Representación gráfica donde se aplica el método de Kissinger-Ozawa modificado para enfriamientos utilizando como temperatura de fusión 61°C .

Podemos comprobar que los resultados obtenidos se ajustan a una recta con un pendiente y por lo tanto un valor de B de 109.878 K^3 . En este caso se obtiene un valor del coeficiente de correlación muy bajo 0.76 lo que hace que los resultados no sean muy precisos pero tiene una coherencia con lo obtenido mediante el método isoconversional.

El valor de la constante B que utilizaremos para cálculos posteriores será la media de los resultados obtenidos por el método de Kissinger y el isoconversional con un valor de 109.502 K^3 . Este resultado es superior al obtenido para el PEG 4000 que recordamos que era de 99.045 K^3 . Tal y como se ha explicado en el capítulo 4 el parámetro B es análogo a la energía aparente de activación E_a pero válido para procesos de enfriamiento, de modo que se necesitará un mayor aporte energético para activar el proceso de cristalización del PEG 6000 que para el del PEG 4000.

6.2.3 Método de Ozawa.

En todo momento se seguirá la metodología utilizada para el PEG 4000. La representación obtenida de las rectas LL-L la podemos visualizar a continuación:

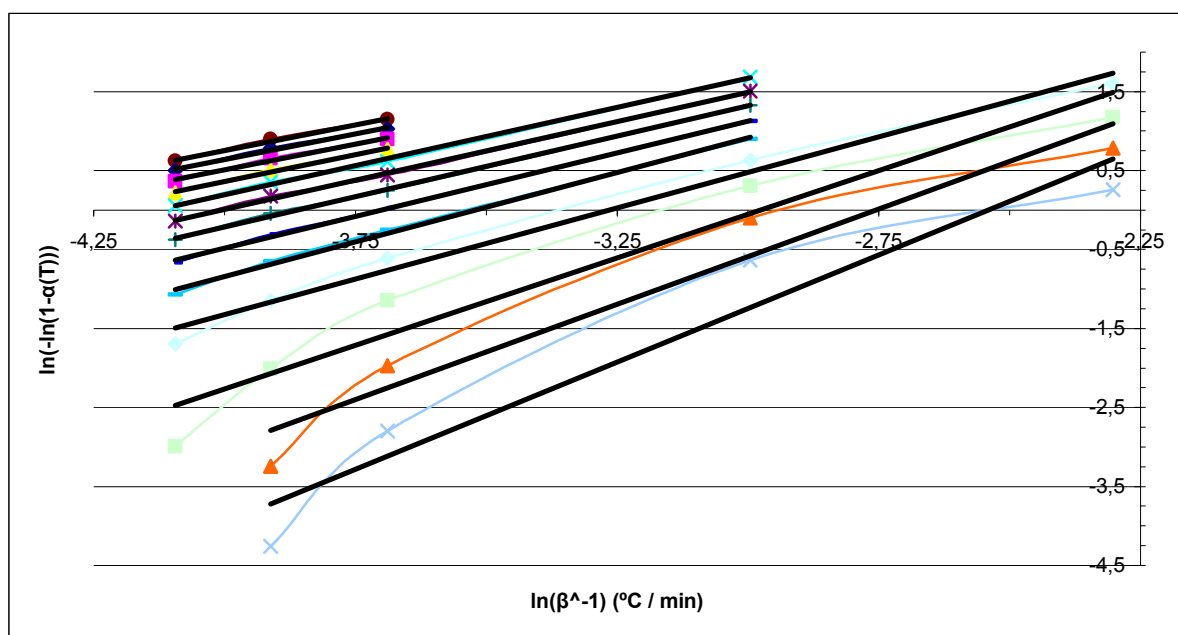


Figura 6.120. Representación gráfica de las “curvas LL-L” aplicando el método de Ozawa para diferentes temperaturas de trabajo comprendidas entre 10° C y 34° C.

En el gráfico quedan representadas un rango de temperaturas de trabajo desde los 10° C (recta superior) hasta los 34° C (recta inferior) con un incremento de la temperatura de trabajo entre cada recta de 2° C.

Recordamos que el eje de las Y se puede asociar a una fracción cristalizada mientras que el eje X a una velocidad de enfriamiento, las equivalencias las podemos consultar en la tabla 6.6.

Los resultados obtenidos los vemos resumidos en la tabla siguiente:

Temperatura	n	$\ln(k'')$	Correlación R^2
34	2,72	6,90	0,93
32	2,42	6,66	0,93
30	2,21	6,58	0,94
28	1,8	5,88	0,98
26	1,76	6,18	0,99
24	1,61	5,95	0,99
22	1,53	5,92	0,99
20	1,49	5,95	0,99
18	1,48	6,11	0,99
16	1,34	5,72	0,99
14	1,31	5,76	0,99
12	1,3	5,82	0,99
10	1,3	5,94	0,99

Tabla 6.21. Resultados de n y $\ln(k''(T))$ obtenidos a partir de las curvas LL-L para cada T^a de trabajo.

Los valores de n vemos que son aproximados a los obtenidos por el PEG 4000 con lo que a través de esta tabla podemos extraer las mismas conclusiones confirmando que existe una relación de n con la temperatura. Con la ayuda de la tabla 4.1 y sabiendo que nuestro proceso de cristalización es heterogéneo, podemos decir que la morfología de cristalización estudiada según la temperatura de trabajo será para temperaturas bajas del proceso, que se corresponden con velocidades de enfriamiento más altas, en una dimensión en forma de vara. Obtendremos un crecimiento en forma de disco a temperaturas desde aproximadamente los 26 a los 32 °C, es decir a velocidades de enfriamiento de entre unos -20 a -40 °C/min pudiendo llegar a un crecimiento cristalino en forma de esfera para temperaturas de 34 °C y superiores, es decir para velocidades de enfriamiento de -10 °C/min y más pequeñas.

De los resultados obtenidos de la constante de cristalización de Ozawa k'' en su forma logarítmica, observamos que existe una tendencia a aumentar a medida que aumenta la temperatura con lo que resultará interesante calcular los valores de k'' y ver su evolución en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se pueden ver en el gráfico siguiente:

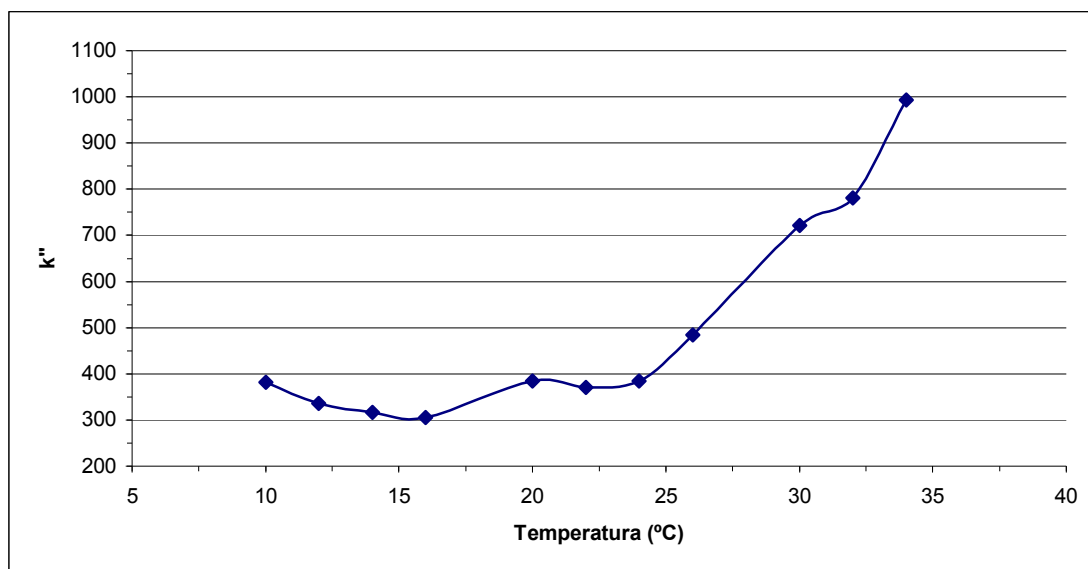


Figura 6.121. Representación gráfica $k''(T)$ en función de la temperatura.

Al igual como sucedía para el PEG 4000 se observa como los resultados de k'' se ven incrementados de forma exponencial con el aumento de la temperatura. Además podemos decir que en estos resultados existe una alta dependencia con la n , puesto que si este aumenta también lo hará la k'' (ec. 4.34), de modo que existe una triple relación entre n , k'' y la temperatura de trabajo.

El crecimiento exponencial de la $k''(T)$ nos hace sospechar de una relación de esta, y por tanto de la constante de velocidad $K(T)$, con la temperatura siguiendo una ecuación del tipo Arrhenius modificado para enfriamientos (constante de Mora). Para verificar si esto es cierto tal y como se presenta en la ecuación 4.43 realizamos la siguiente representación:

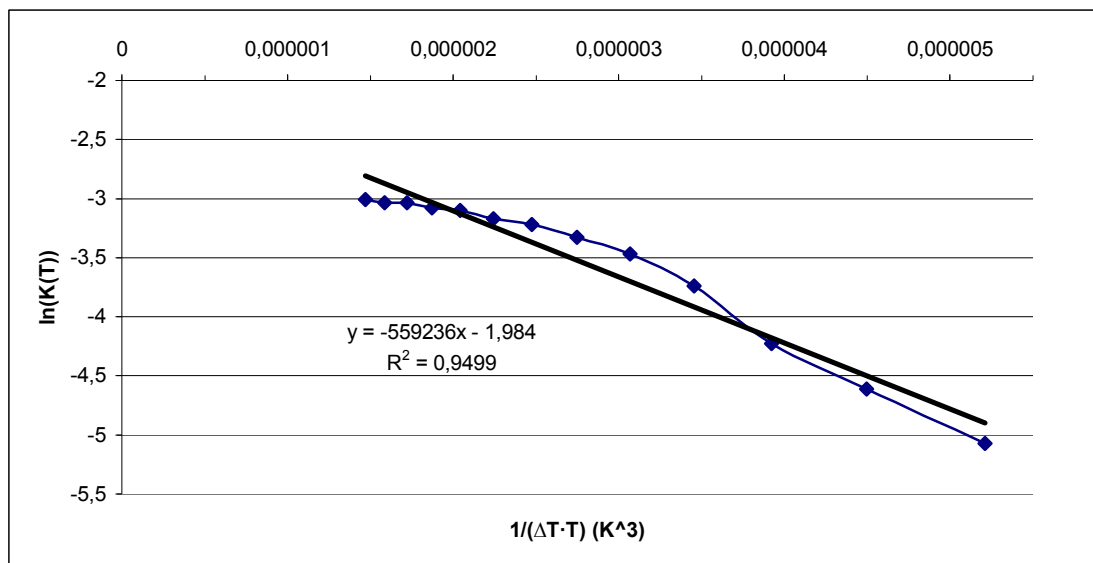


Figura 6.123. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

Observamos un ajuste muy alto a una recta la cual cosa nos confirma la dependencia de $K(T)$ con la temperatura siguiendo la ecuación de Mora ($K(T) = K_M(T)$). Vemos que el valor obtenido del pendiente es del mismo orden pero se aleja del valor de B calculado anteriormente. Esto ocurre porque en este método de cálculo los resultados de $k''(T)$ y por lo tanto de $K(T)$ tienen una dependencia alta con n , se puede disminuir esta relación de dependencia utilizando para construir este gráfico únicamente datos que tengan asociados valores muy parecidos de n . Si realizamos la misma representación que la anterior teniendo en cuenta este razonamiento obtenemos:

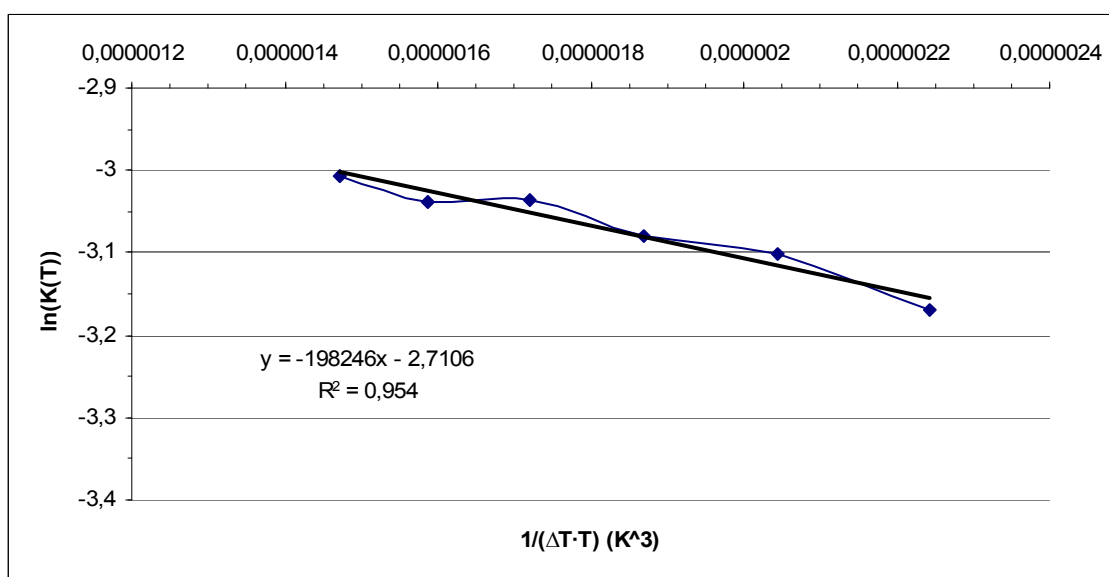


Figura 6.124. Representación gráfica del $\ln(K(T))$ en función de $1/(T \cdot \Delta T^2)$.

De esta manera podemos comprobar como el valor del coeficiente de correlación se ha visto incrementado con la cual los resultados de $K(T)$ siguen una dependencia con la temperatura del tipo $K_M(T)$ mejor. Además el valor del pendiente obtenido se aproxima más al calculado mediante los métodos isoconversional y de Kissinger (109.502 K^3) aunque sigue habiendo una diferencia alta debido a que es imposible trabajar con datos provenientes de n totalmente constantes.

De esta manera se ha comprobado que utilizando un método de cálculo en el que la constante de velocidad no se considera que siga la ecuación de Mora para enfriamientos los resultados se ajustan bien a esta ecuación, de modo que estamos justificando la utilización de $K_M(T)$ para definir la constante de velocidad del PEG 6000 en cálculos posteriores.

6.3.4 Construcción de los gráficos T-CR-T experimentales

Antes de comenzar decir que para agilizar los comentarios seguiremos el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para el PEG 4.000 de modo que a continuación mostramos la representación de los T-CR-T a través de los datos experimentales de un único ensayo de 10° C/min y diferentes fracciones cristalizadas:

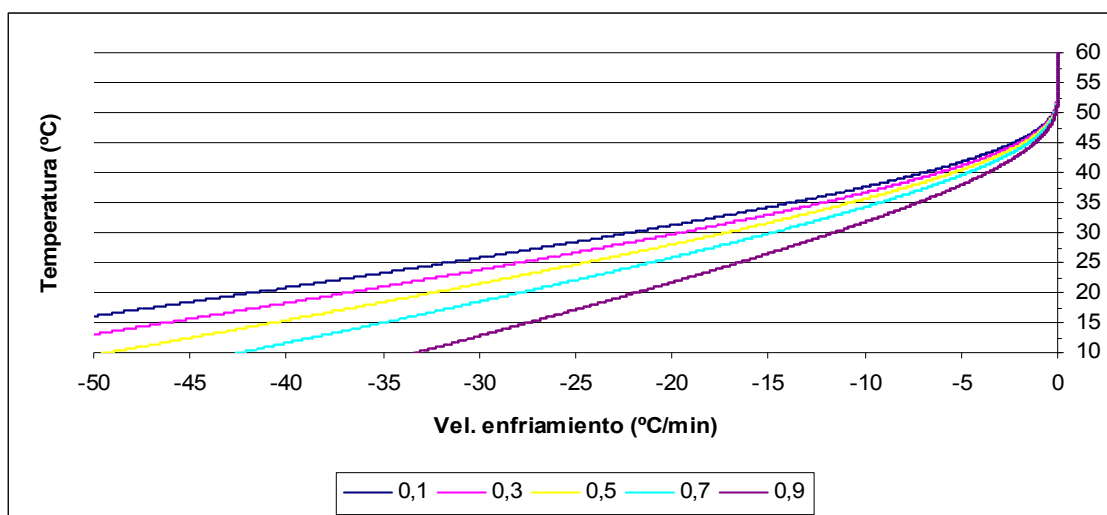
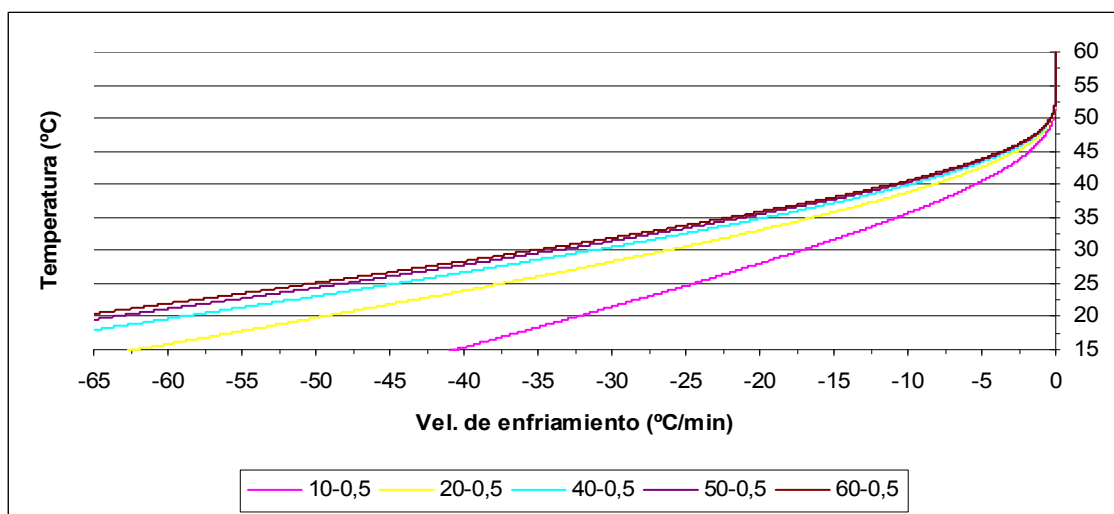
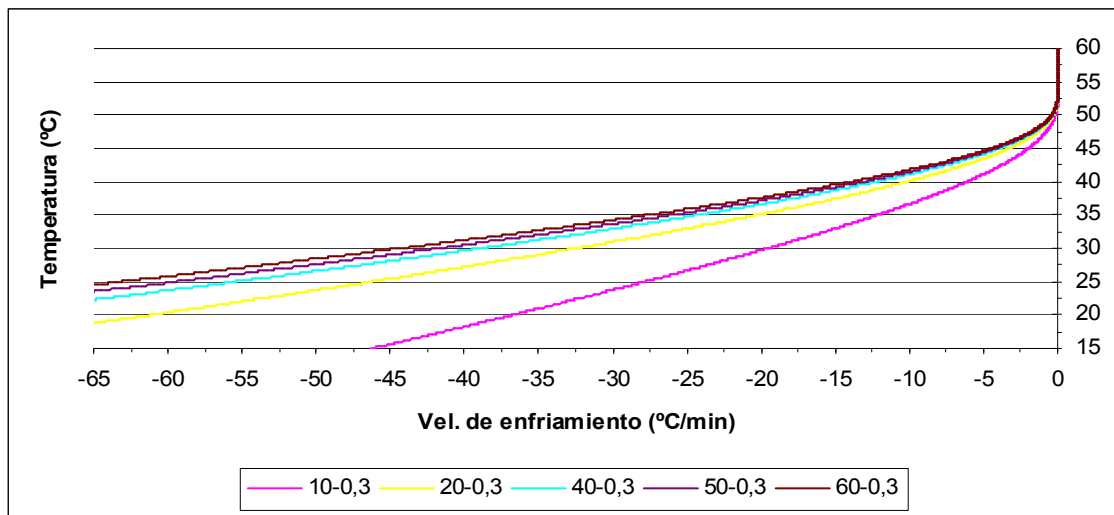
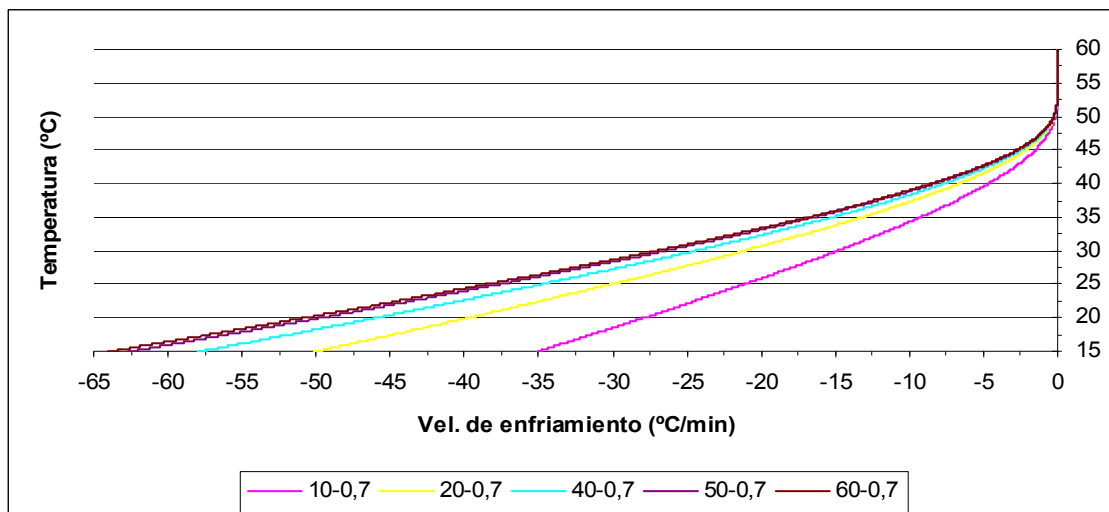


Figura 6.125. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9) calculado a partir de los resultados obtenidos en el ensayo en que se ha trabajado a una velocidad de enfriamiento de $-10^\circ \text{ C / min}$.

Cabe decir que se ha integrado tomando como temperatura de fusión 61°C que es la temperatura para la cual hemos calculado los valores de B. Tal y como se ha podido observar anteriormente el mecanismo de cristalización varía en función de la temperatura con la cual cosa la figura 6.125 no es muy precisa con lo sucedido en realidad.

A continuación mostramos los T-CR-T cuando se han obtenido unas fracciones de material cristalizado $\alpha_1 = 0,3-0,5-0,7$ para el conjunto de la cristalización mediante los diferentes ensayos realizados:





Figuras 6.126, 6.127 y 6.128. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculado a partir de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10 - 20 - 40 - 50 - 60$)° - C / min.

Al igual que en el caso anterior para la construcción de estos gráficos se ha tomado como temperatura de referencia temperatura de fusión 61 °C, para todo el proceso de cristalización de modo que $T_f = 61 \rightarrow \alpha = 0$.

Si intentamos describir todo el proceso de cristalización de forma resumida en un solo gráfico, para cualquier velocidad de enfriamiento empleada y para una fracción cristalizada concreta, de por ejemplo 0,5 obtenemos:

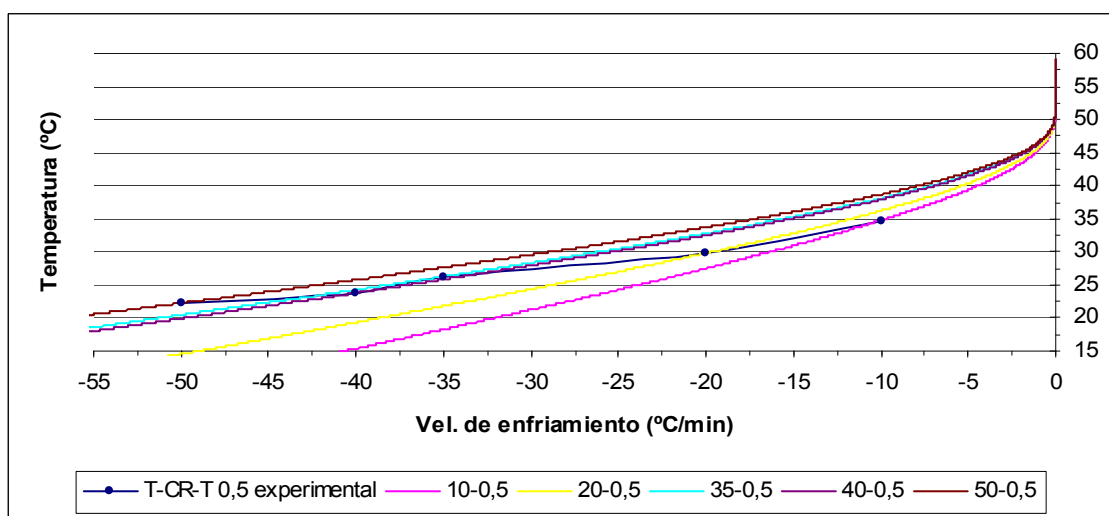


Figura 6.129. Representación gráfica de la figura 6.127 donde se muestra una nueva curva obtenida a partir de los puntos experimentales.

Podemos ver como con una única curva se puede resumir todo el proceso de cristalización para cualquier velocidad de enfriamiento.

La representación del T-CR-T experimental a partir de la ecuación 4.55 sin integrar quedaría de la siguiente manera:

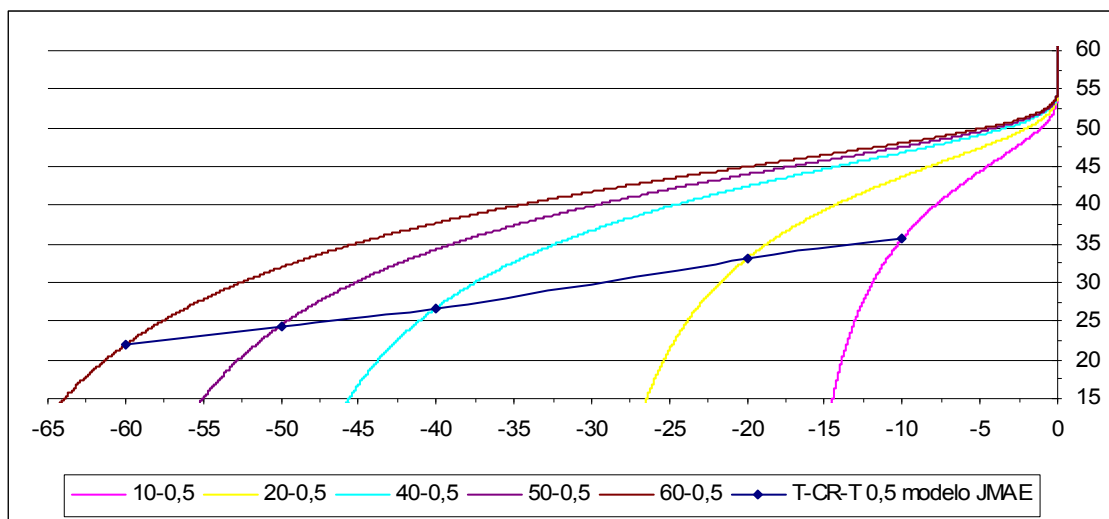


Figura 6.130. Representación gráfica de la figura 6.129 donde se obtiene la curva T-CR-T global a partir de las curvas obtenidas a través de los puntos experimentales sin integrar.

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T de forma resumida y experimental obtenidos para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material:

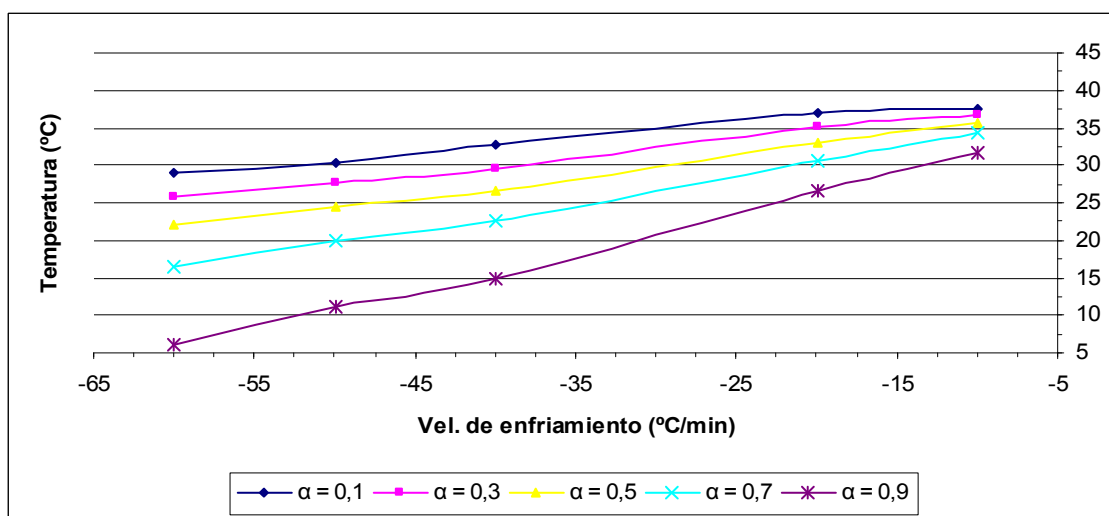


Figura 6.131. Representación gráfica de las curvas T-CR-T globales para el PEG 6000 y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

6.3.5. Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo JMAE

Siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para el PEG 4000 se calculan los valores del índice de Ozawa a partir de la función $Y(\alpha)$ y de la ecuación 4.77.

Los valores obtenidos de la n de JMAE para cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento quedan resumidos en la tabla siguiente:

B	-10	-20	-40	-50	-60
n	1,385	1,212	1,438	1,374	1,294

Tabla 6.22. Resultados de n obtenidos a partir de la función $Y(\alpha)$ para cada uno de los ensayos.

A partir de estos resultados de n no se puede extraer ninguna conclusión de modo que se podría pensar que el mecanismo de cristalización es independiente de la velocidad de enfriamiento, la cual cosa se ha comprobado anteriormente mediante la teoría de Ozawa que es falsa. En un principio consideramos que estos valores de n son orientativos hasta que se constate su validez de forma gráfica.

A continuación representaremos los valores de $Y(\alpha)$ teórica y experimental y además del flujo de calor teórico y el experimental en función de α utilizando una n de 1,385:

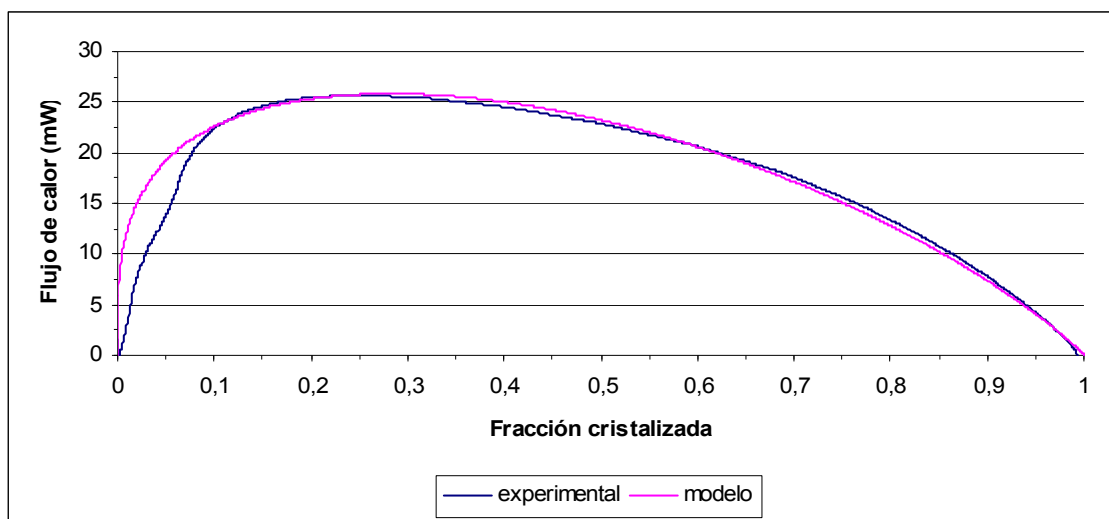


Figura 6.132. Representación gráfica del flujo de calor \dot{Q} en función de la fracción cristalizada α obtenido de forma experimental y calculado a partir del modelo teórico.

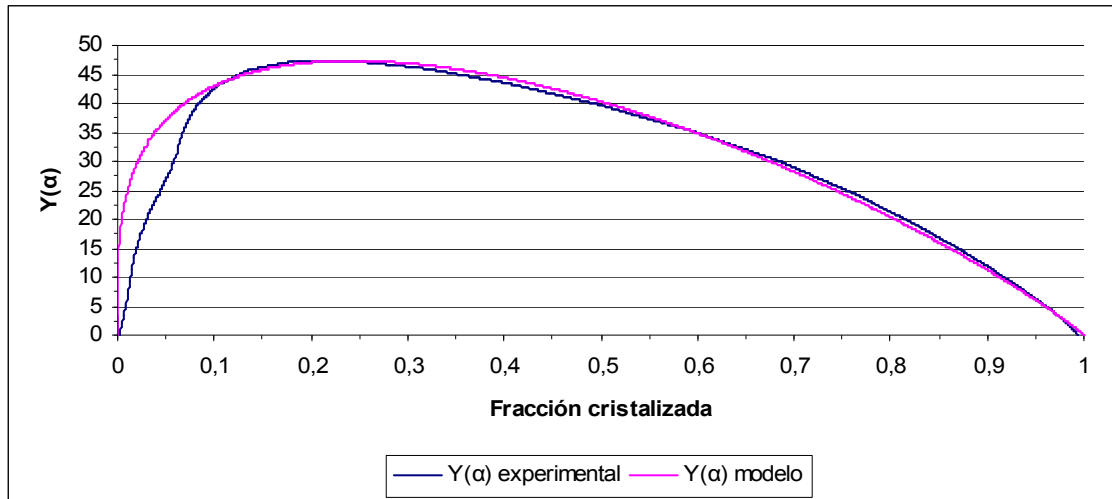


Figura 6.133. Representación de $Y(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α obtenida de forma experimental y calculada a partir del modelo teórico.

Podemos ver como en ambos casos existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo cinético teórico de JMAE con lo que damos por válida la n utilizada. Aunque si la comparamos con las n obtenidas mediante Ozawa vemos que son ligeramente superiores ya que el ensayo estudiado como ejemplo que es el de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se llega hasta una temperatura mínima de 21°C con lo que le corresponden n superiores a 1,5.

A continuación representamos gráficamente el flujo de calor teórico en función de la temperatura y aprovecharemos para mostrar en el mismo gráfico el flujo de calor experimental en función de la temperatura para ver el grado de ajuste obtenido:

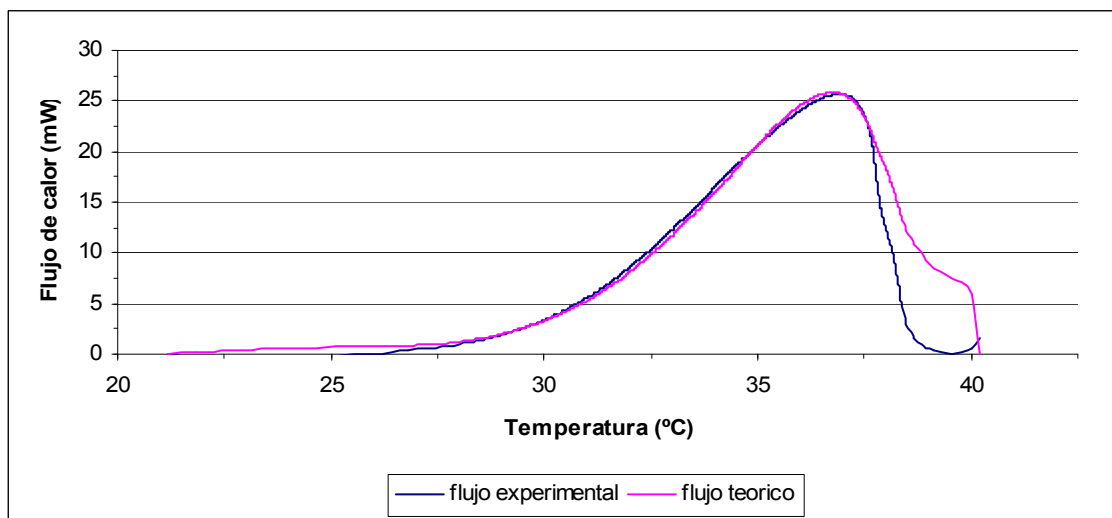


Figura 6.134. Representación gráfica del flujo de calor \dot{Q} en función de la temperatura obtenido de forma experimental y a partir del modelo teórico.

Para calcular las áreas se integra entre las temperaturas de inicio y final de los picos que en ambos casos son de 21,15 y 40,18 respectivamente. Los resultados obtenidos para todas las velocidades de enfriamiento estudiadas los vemos resumidos en la tabla siguiente:

A partir de los datos experimentales:

β (°C/min)	-10	-20	-40	-50	-60
S_{exp} (mW x °C)	133,20	232,44	453,41	513,34	666,58
ΔH_{exp} (mW x min)	13,32	11,62	11,34	10,27	11,11
ΔH_{exp} (J/g)	170,05	166,03	165,88	181,18	151,50

Tabla 6.23. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir de los datos experimentales.

A partir del modelo de JMAE:

β (°C/min)	-10	-20	-40	-50	-60
S_{teo} (mW x °C)	168,57	287,40	620,30	706,73	863,17
ΔH_{teo} (mW x min)	16,86	14,37	15,51	14,13	14,39
ΔH_{teo} (J/g)	215,19	205,28	226,94	249,43	196,17

Tabla 6.24. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir del modelo teórico.

A continuación mostramos los resultados obtenidos del coeficiente preexponencial de Mora:

β (°C/min)	-10	-20	-35	-40	-50
$A_{exp} \times 10^{-2}$	8,06	8,57	9,43	10,92	11,10
$A_{teo} \times 10^{-2}$	6,37	6,94	6,89	7,93	8,57

Tabla 6.25. Resultados del factor preexponencial calculados a partir de los datos experimentales y a partir del modelo teórico.

Una vez obtenidos los valores del coeficiente pre-exponencial podemos obtener los valores $g(\alpha)_{exp}$. A continuación definiremos y representamos las $g(\alpha)$ teórica y experimental corregidas:

$$g(\alpha)_{\text{exp}} \text{ corregida} = g(\alpha)_{\text{exp}} - \text{diferencia}$$

$$g(\alpha)_{\text{teo}} \text{ corregida} = g(\alpha)_{\text{teo}} + \text{Subenfriamiento}$$

El factor principal que ocasiona la “diferencia” es una falta de precisión del parámetro B de modo que para obtener la $g(\alpha)_{\text{exp}}$ corregida se puede utilizar, para el ensayo a una velocidad de enfriamiento $-10^\circ \text{C} / \text{min}$ un valor de $B = 220.000 \text{ K}^3$ para fracciones cristalizadas de 0 a 0,1:

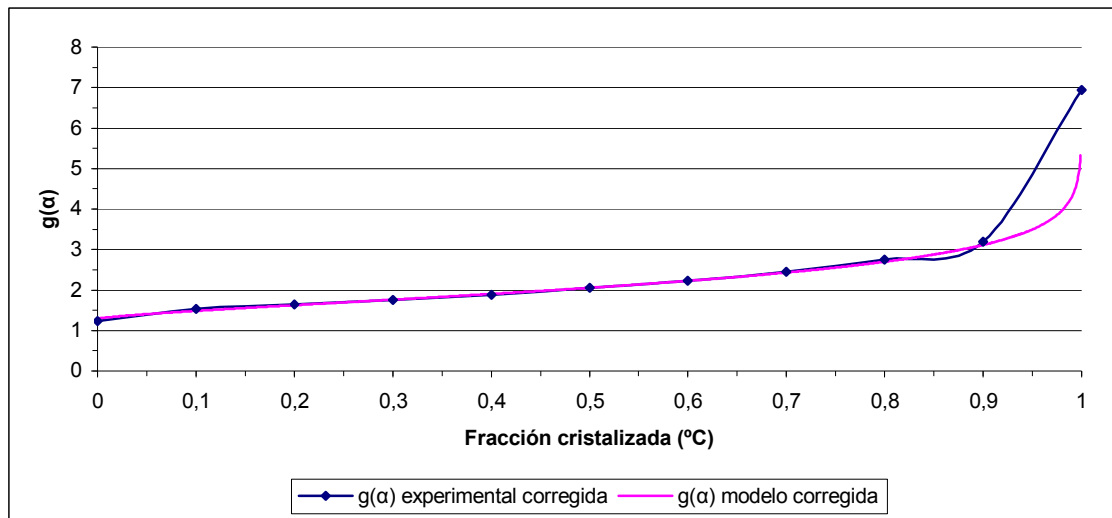


Figura 6.135. Representación gráfica de las $g(\alpha)$ corregidas en función de la fracción cristalizada α .

Esta representación es ideal pero no se pueden utilizar sus resultados por los mismos motivos que hemos explicado para el PEG4000 de manera que para seguir con el estudio admitimos que hay una diferencia que no se puede evitar y por eso realizaremos la siguiente igualación:

$$\text{diferencia} + \text{subenfriamiento} \Rightarrow X$$

$$g(\alpha)_{\text{experimental}} = g(\alpha)_{\text{teórica}} + X$$

Cabe hacer énfasis que los resultados más precisos con lo que sucede en la realidad se obtendrían utilizando la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ o $g(\alpha)_{\text{exp}}$ corregidas.

Los resultados de $g(\alpha)$ teórica y experimental con los que trabajaremos a partir de ahora para la construcción de los gráficos T-CR-T también serán fiables y precisos y los vemos representados a continuación:

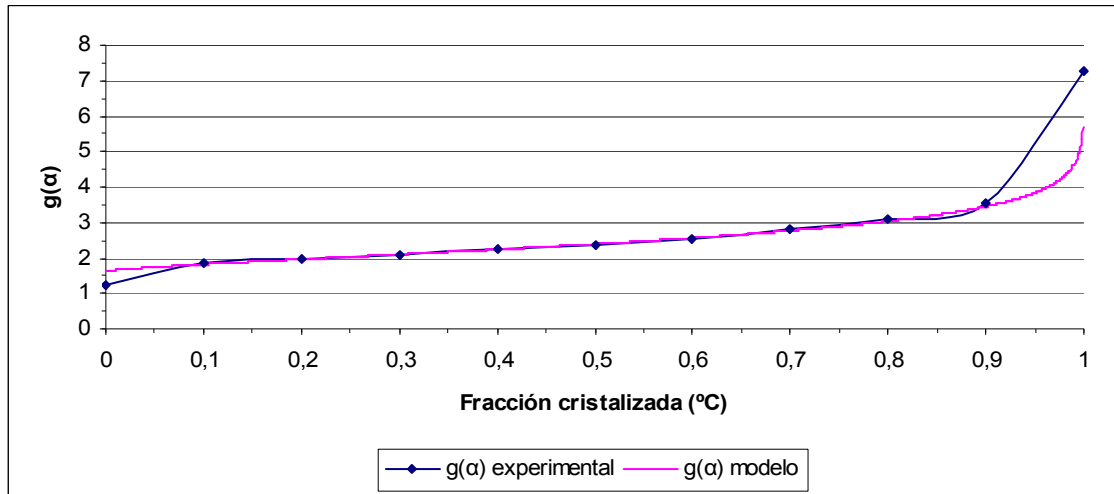


Figura 6.136. Representación gráfica donde se muestran y se comparan los resultados de la $g(\alpha)$ experimental y teórica que se utilizarán para la construcción de los diagramas de transformación.

Podemos observar como el ajuste que hemos conseguido de los datos obtenidos a partir del modelo de JMAE son buenos excepto para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno.

Una vez obtenida la función $g(\alpha)$ podemos calcular la función $z(\alpha)$ de forma experimental y a partir del modelo de JMAE de forma sencilla la representación de los resultados obtenidos la vemos a continuación:

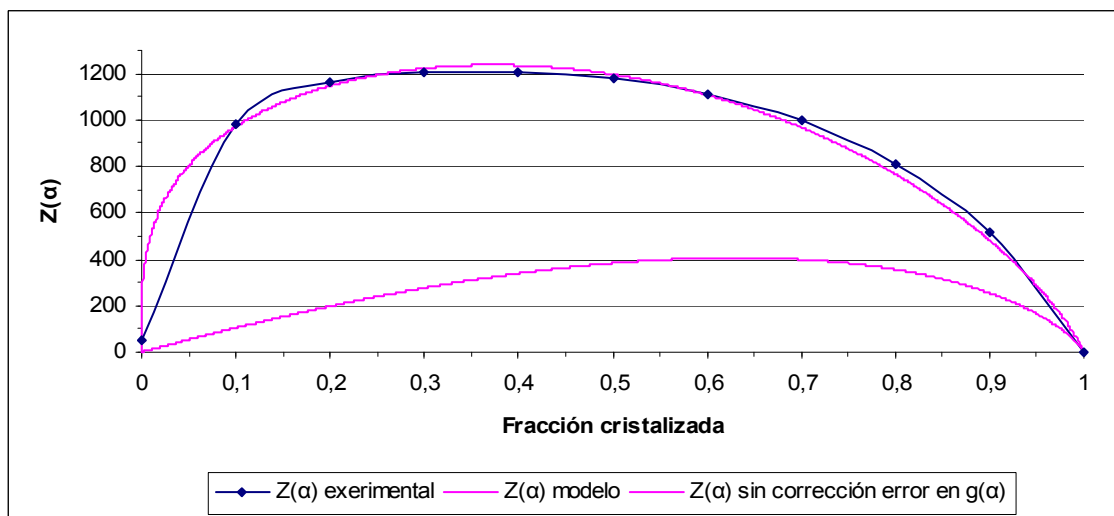


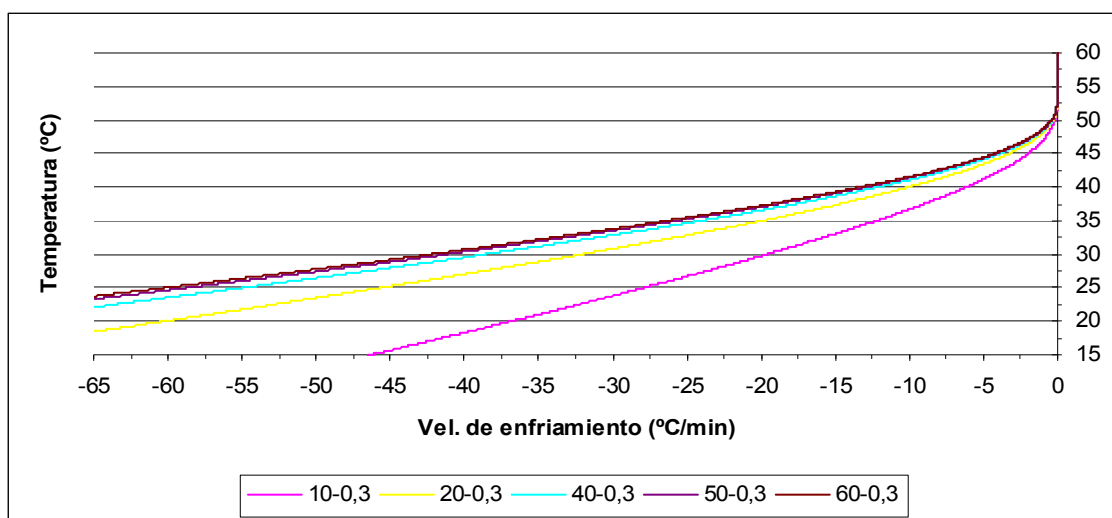
Figura 6.137. Representación gráfica de $Z(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α .

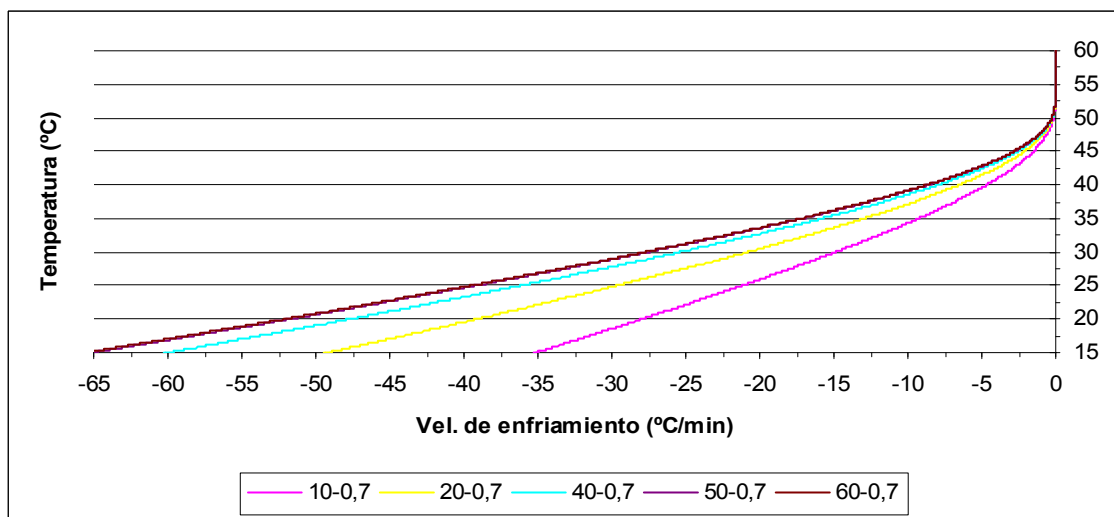
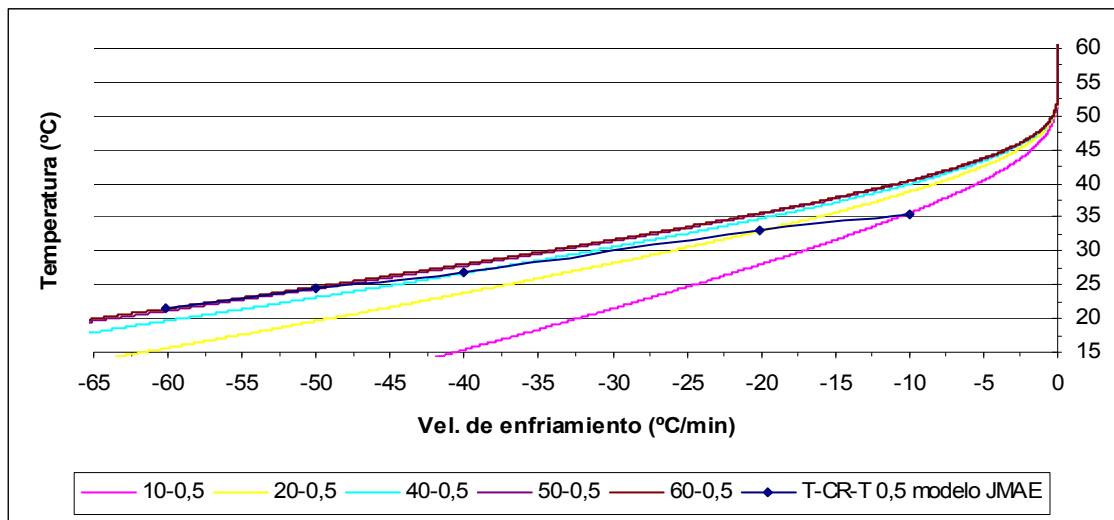
Vemos que el ajuste entre $z(\alpha)$ teórica y experimental es bueno excepto para fracciones cristalizadas pequeñas y grandes donde se desvían un poco, esto se debe a que las $z(\alpha)$ teóricas y experimentales obtenidas derivan directamente de los valores de $g(\alpha)$ con que trabajamos. Además, recordamos que en la teoría habíamos expuesto que el máximo de la función $z(\alpha)$ para el modelo de JMAE siempre se obtiene sobre una $\alpha = 0,6321$, de modo que para demostrar que los cálculos son correctos se ha añadido al gráfico anterior como sería la representación de la $z(\alpha)$ teórica sin las correcciones debidas al subenfriamiento y a la diferencia ocasionada por B hechas en la $g(\alpha)_{\text{teo}}$ y observamos como efectivamente el máximo de esta $z(\alpha)$ se encuentra en el punto predicho en la teoría.

Todos estos cálculos habría que repetirlos para cada ensayo con cada una de las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas.

Ahora ya estamos en disposición de poder construir los T-CR-T a partir del modelo de JMAE. Para la realización de estos gráficos nos basamos en la ecuación 4.86 tomando como temperatura de referencia la temperatura de fusión que es de 61°C .

Los resultados obtenidos para unas fracciones de material cristalizado de $\alpha_1 = 0,3-0,5$ y $0,7$ son los siguientes:





Figuras 6.138, 6.139 y 6.140. Representación gráfica de la T^a en función de β “ gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculados aplicando el modelo de JMAE para reproducir los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10 - 20 - 40 - 50 - 60$)° - C / min.

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T en su forma resumida para el modelo de JMAE obtenidos para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material:

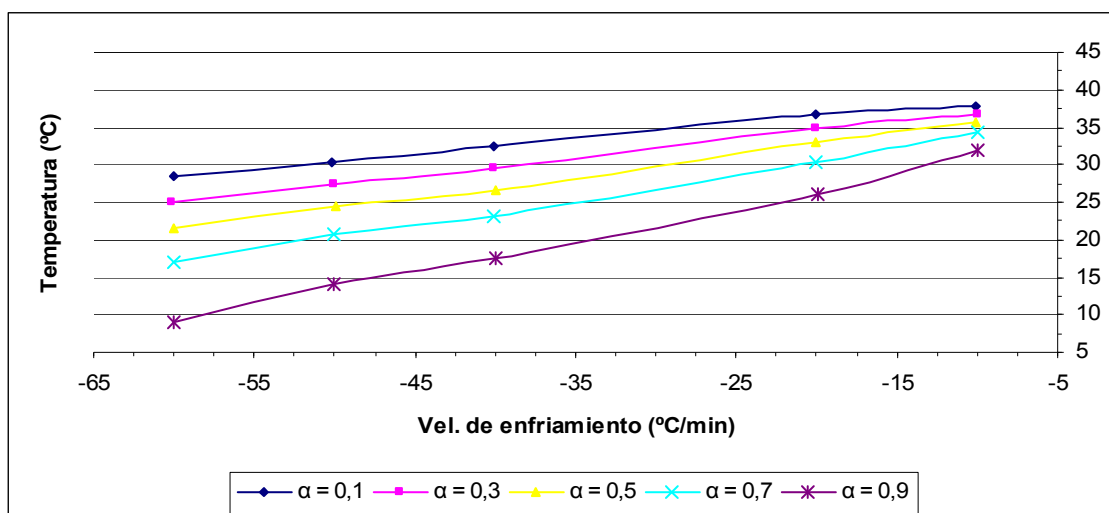


Figura 6.141. Diagrama de transformación T-CR-T global para el PEG 6000 calculado a través del modelo de JMAE y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

6.3.6. Construcción de los gráficos T-CR-T a partir del modelo S-B

Seguiremos un procedimiento análogo al del PEG 4000 y se mostrarán todos los cálculos referidos al ensayo a una velocidad de enfriamiento de -10 °C/min.

Los resultados de m y n los podemos ver en la tabla siguiente:

B	-10	-20	-40	-50	-60
m	0,276	0,178	0,4	0,37	0,28
n	0,862	0,932	1,124	1,182	1,097

Tabla 6.26. Resultados de m y n obtenidos a partir de la función Y(α) para cada uno de los ensayos.

Para verificar la validez de estos resultados habrá que contrastarlos de forma gráfica.

A continuación representamos de forma gráfica los resultados obtenidos de $\emptyset(\alpha)$, $Y(\alpha)$ y $\emptyset(T)$ de forma experimental y con el modelo:

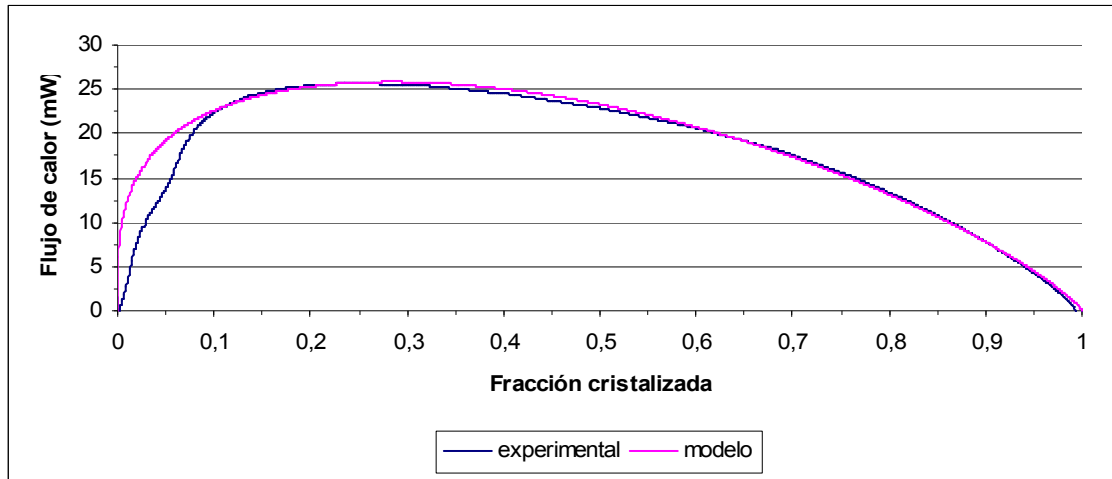


Figura 6.142. Representación gráfica del flujo de calor Φ en función de la fracción cristalizada α obtenido de forma experimental y calculado a partir del modelo teórico.

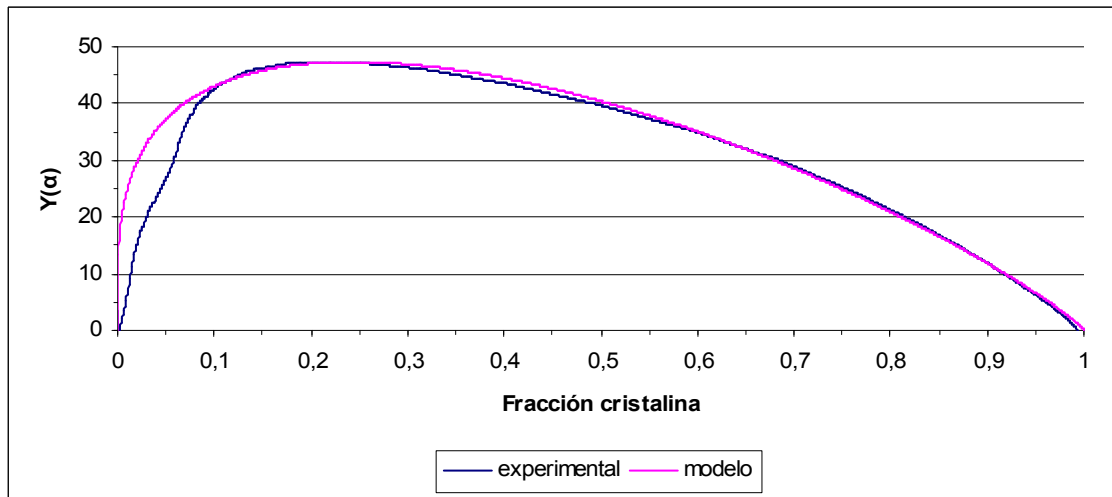


Figura 6.143. Representación de $Y(\alpha)$ en función de la fracción cristalizada α obtenida de forma experimental y calculada a partir del modelo teórico.

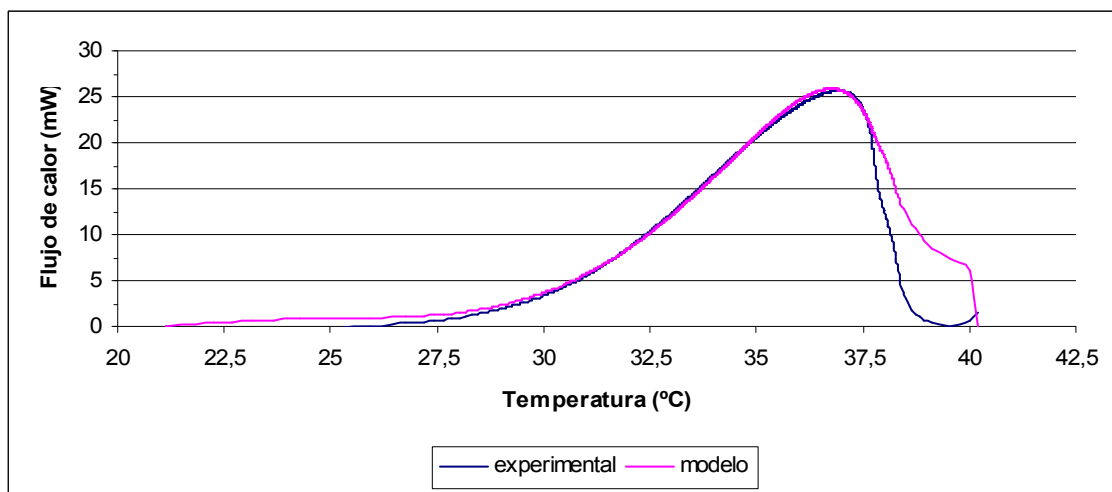


Figura 6.144. Representación gráfica del flujo de calor Φ en función de la temperatura obtenido de forma experimental y a partir del modelo teórico.

Podemos ver como en todos los casos existe un buen ajuste entre los datos experimentales y los calculados a partir del modelo cinético teórico de S-B con lo que los resultados de m y n obtenidos para este ensayo se considerarán correctos. Habrá que repetir este procedimiento para cada uno de los ensayos realizados.

A continuación mostramos los resultados del incremento de entalpía calculado de forma experimental y a partir del modelo:

- A partir de los datos experimentales:

β (°C/min)	-10	-20	-40	-50	-60
S_{exp} (mW x °C)	133,20	232,44	453,41	513,34	666,58
ΔH_{exp} (mW x min)	13,32	11,62	11,34	10,27	11,11
ΔH_{exp} (J/g)	170,05	166,03	165,88	181,18	151,50

Tabla 6.27. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir de los datos experimentales.

- A partir del modelo de S-B:

β (°C/min)	-10	-20	-40	-50	-60
S_{teo} (mW x °C)	153,25	259,49	515,28	572,71	746,80
ΔH_{teo} (mW x min)	15,33	12,97	12,88	11,45	12,45
ΔH_{teo} (J/g)	195,63	185,35	188,52	202,13	169,73

Tabla 6.28. Resultados de las áreas y las entalpías calculadas a partir del modelo teórico.

Los resultados obtenidos del coeficiente preexponencial los vemos a continuación:

β (°C/min)	-10	-20	-40	-50	-60
$A_{\text{exp}} \times 10^{-2}$	11,13	10,49	16,77	18,80	16,38
$A_{\text{teo}} \times 10^{-2}$	9,67	9,39	14,76	16,86	14,62

Tabla 6.29. Resultados del factor preexponencial calculados a partir de los datos experimentales y a partir del modelo teórico.

Es evidente que para calcular los valores de $g(\alpha)$ experimental que es nuestra incógnita será más adecuado utilizar el factor pre-exponencial obtenido a partir de la entalpía de

los datos experimentales. De modo que ya conocemos todos los datos necesarios para el cálculo de la $g(\alpha)$ teórica y experimental.

Los resultados de $g(\alpha)$ teórica y experimental con los que se trabajará para la construcción de los gráficos T-CR-T los vemos representados a continuación:

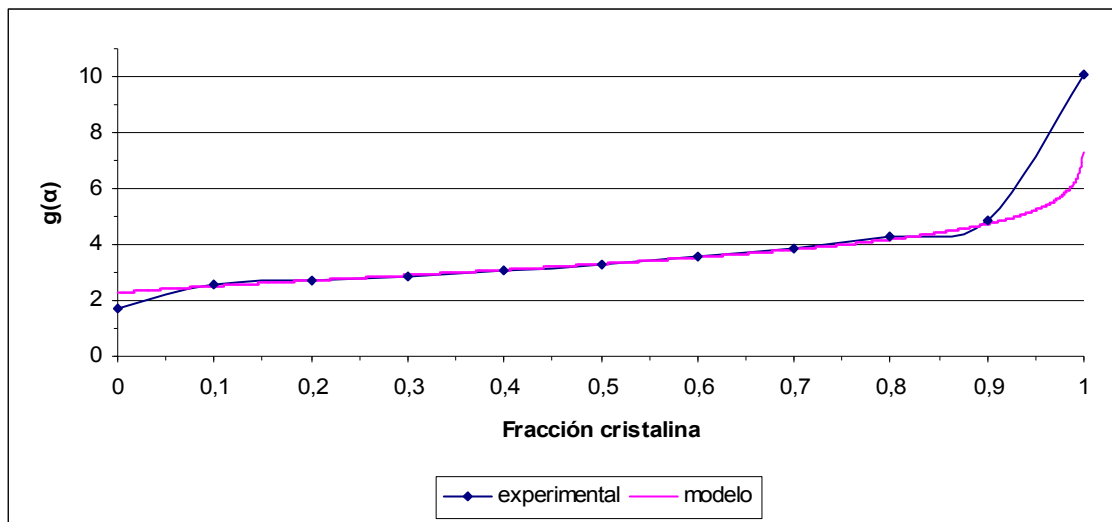


Figura 6.145. Representación gráfica donde se muestran y se comparan los resultados de la $g(\alpha)$ experimental y teórica (S-B) que se utilizarán para la construcción de los diagramas de transformación.

Podemos observar como el ajuste que hemos conseguido de los datos obtenidos a partir del modelo de S-B son buenos excepto para valores de fracción cristalizada cercanos a cero o a uno.

Una vez obtenida la función $g(\alpha)$ podemos calcular la función $z(\alpha)$ de forma experimental y a partir del modelo de S-B, la representación de los resultados obtenidos la vemos a continuación:

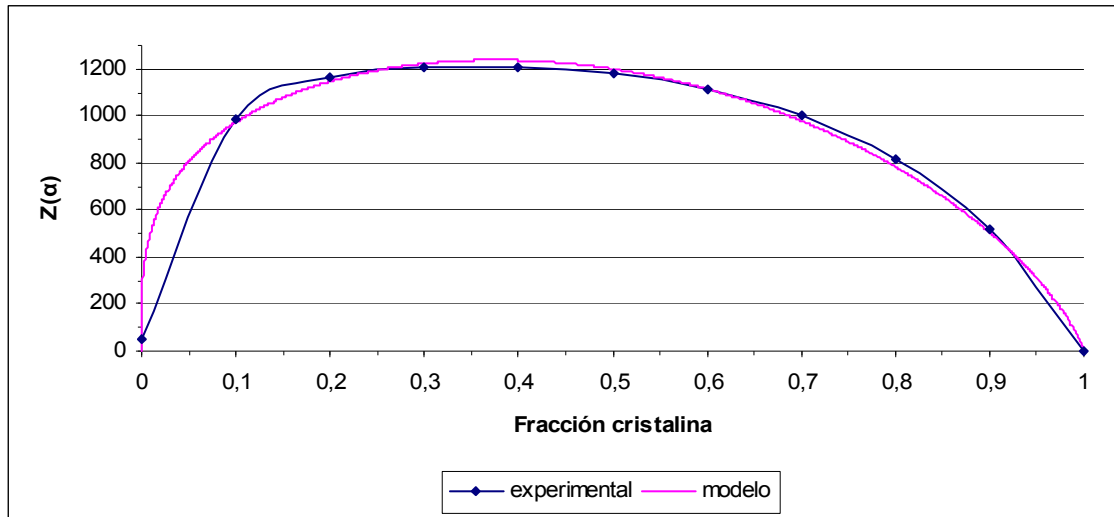
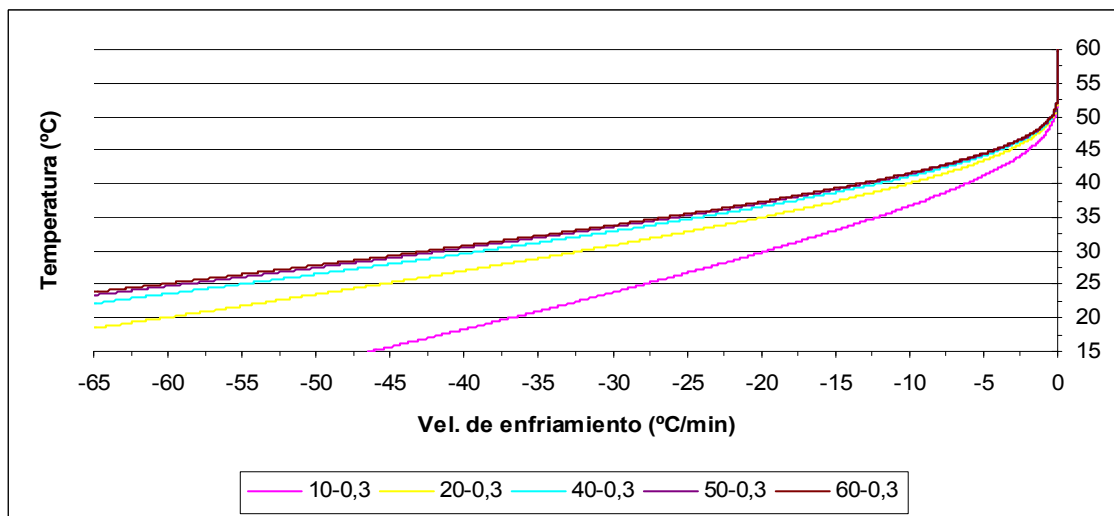
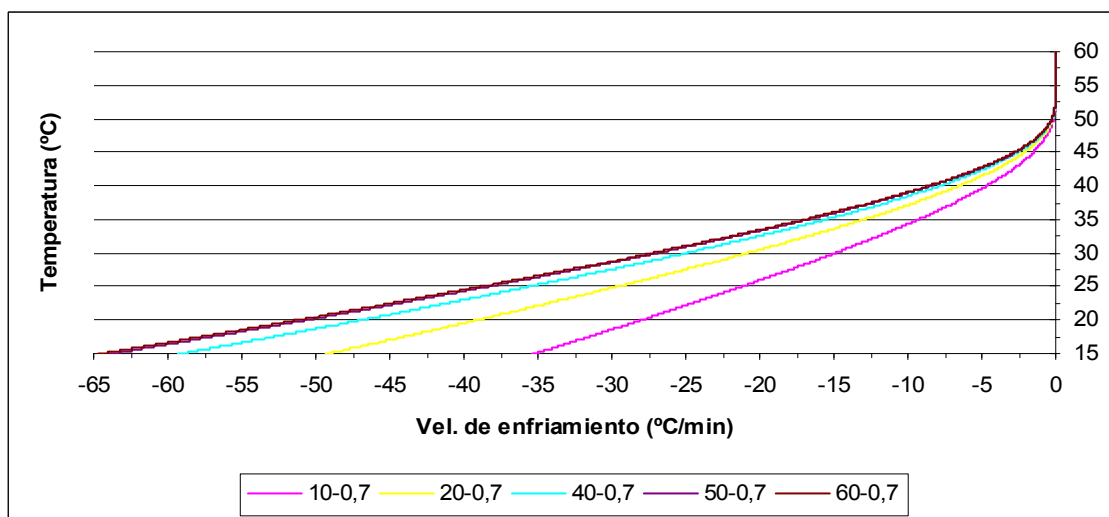
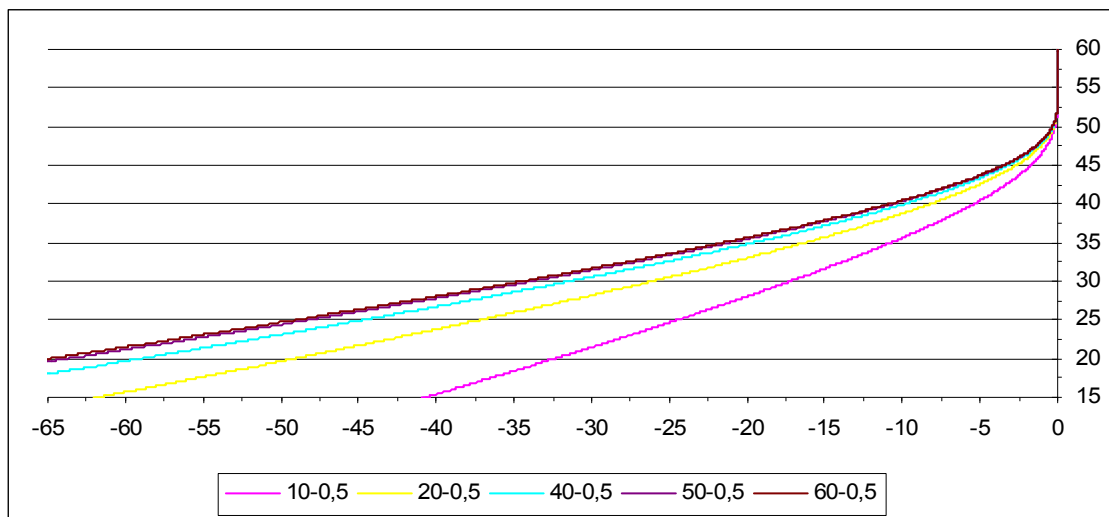


Figura 6.146. Representación gráfica de $Z(\alpha)$ obtenida a partir de los datos experimentales y con el modelo de S-B en función de la fracción cristalizada α .

Vemos que el ajuste entre $z(\alpha)$ teórica y experimental es bueno excepto para fracciones cristalizadas pequeñas y grandes donde se desvían un poco, esto se debe a que las $z(\alpha)$ teóricas y experimentales obtenidas derivan directamente de los valores de $g(\alpha)$ con que trabajamos.

Ahora ya estamos en disposición de poder construir los T-CR-T a partir del modelo de S-B. Los resultados obtenidos para unas fracciones de material cristalizado de $\alpha_1 = 0,3-0,5$ y $0,7$ son los siguientes:





Figuras 6.147, 6.148 y 6.149. Representación gráfica de la T^a en función de β “gráfico T-CR-T” para obtener una fracción cristalizada de 0,3-0,5-0,7 respectivamente, calculados aplicando el modelo de S-B para reproducir cada uno de los diferentes ensayos que se han realizado ($\beta = 10-20-40-50-60$)° - C / min.

A continuación mostramos la representación de los T-CR-T en su forma resumida para el modelo de S-B obtenidos para cada una de las diferentes fracciones cristalizadas de material:

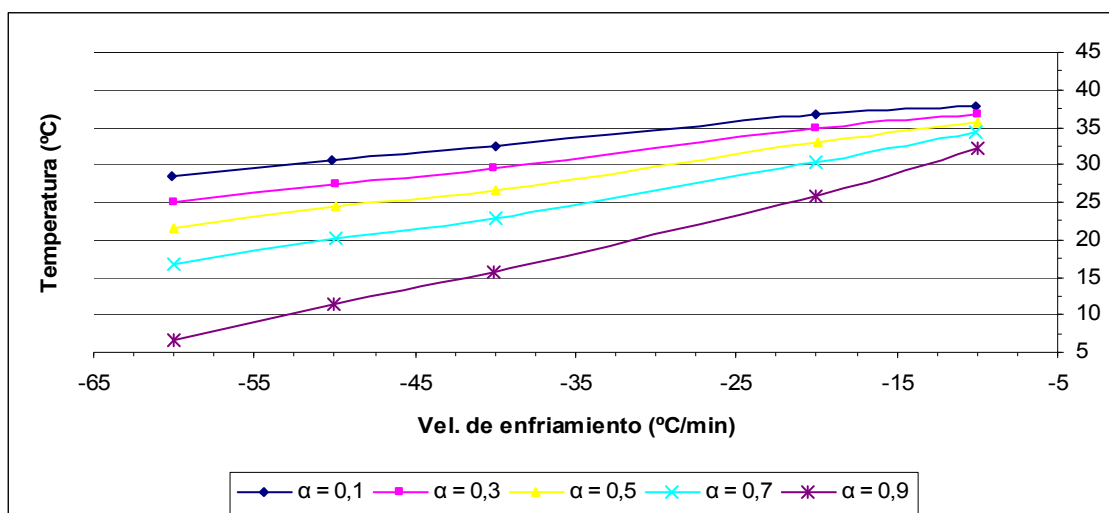


Figura 6.150. Diagrama de transformación T-CR-T global para el PEG 6000 calculado a través del modelo de S-B y para obtener distintas fracciones cristalizadas (0,1 - 0,3 - 0,5 - 0,7 - 0,9).

Cave decir que mediante el PEG 6000 hemos obtenido resultados similares a los obtenidos a través del PEG 4000 con lo que hemos llegado a las mismas conclusiones de modo que nos ha servido para constatar la validez de las conclusiones obtenidas y de los cálculos realizados. Únicamente comentar que los métodos utilizados para el cálculo del parámetro B han mostrado una imprecisión que no se ha obtenido en el PEG 4000.

Por último vamos a realizar una serie de comparativas que nos pueden ser de interés:

- T-CR-T obtenido de forma experimental para el PEG 6000 VS T-CR-T del PEG 6000 obtenido a partir del modelo de JMAE.

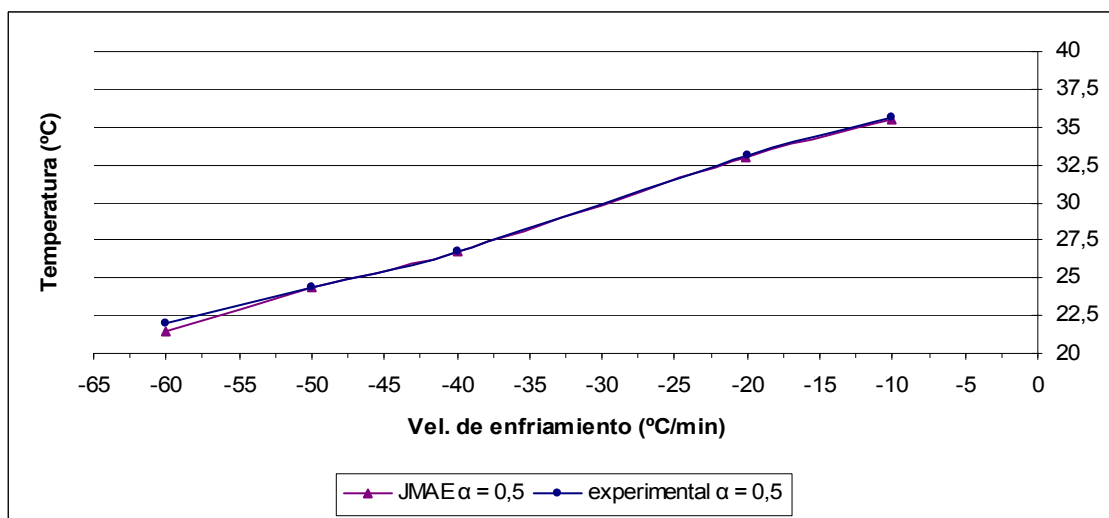


Figura 6.151. Comparación del T-CR-T obtenido de forma experimental y mediante JMAE para α = 0,5.

- T-CR-T obtenido de forma experimental para el PEG 6000 VS T-CR-T del PEG 6000 obtenido a partir del modelo de S-B.

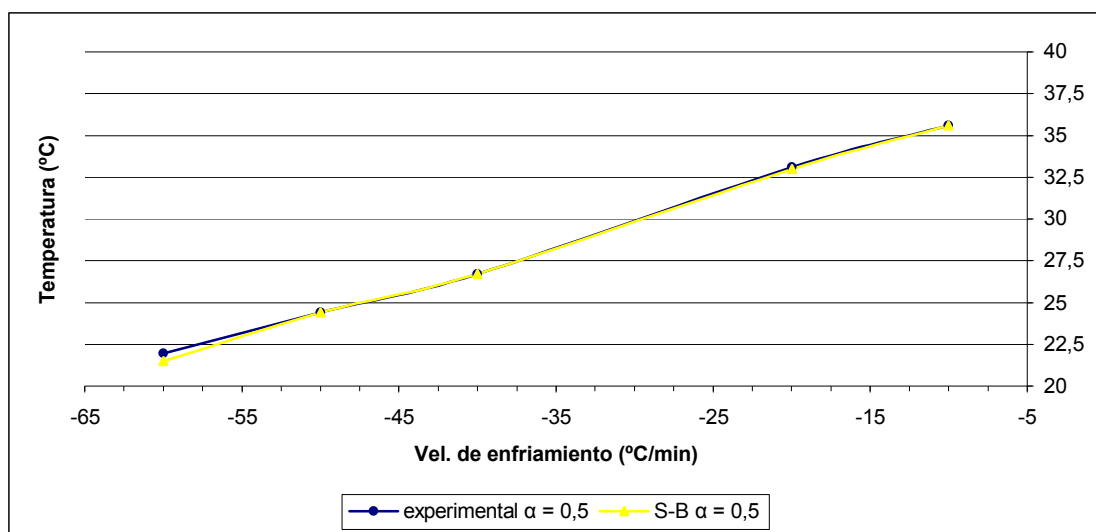


Figura 6.152. Comparación del T-CR-T obtenido de forma experimental y mediante S-B para $\alpha = 0,5$.

Se puede observar una gran aproximación del T-CR-T obtenido a partir de los datos experimentales y de los T-CR-T modelizados. Con lo que podemos comprobar como ambos métodos son igualmente precisos para modelizar el proceso de cristalización del PEG 6000.

También resultará interesante comparar los diagramas de transformación obtenidos de forma experimental para el PEG 4000 y para el PEG 6000:

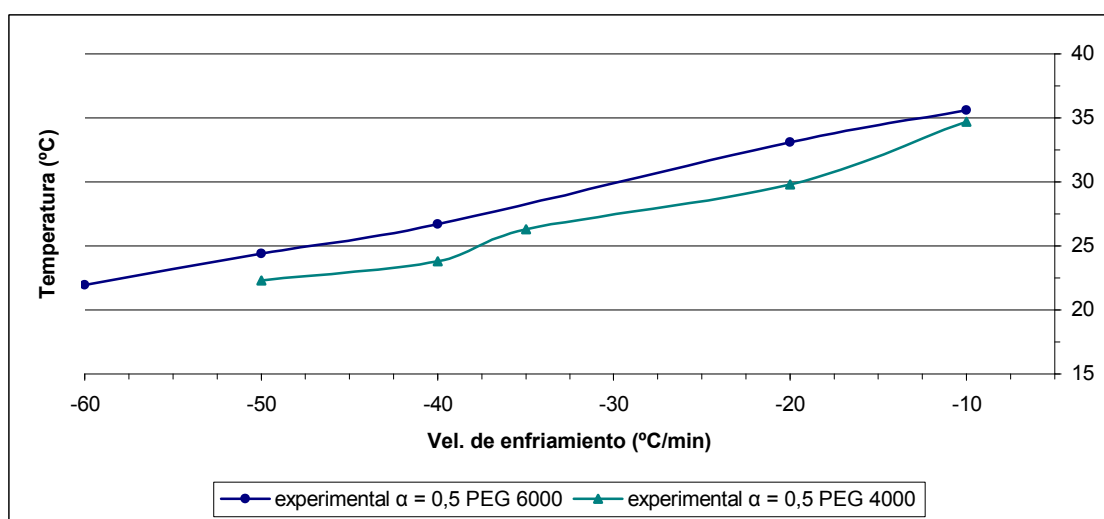


Figura 6.153. Comparación entre los diagramas de transformación del PEG 4000 y 6000 obtenidos a partir de los datos experimentales y para obtener una fracción cristalizada $\alpha = 0,5$.

Podemos comprobar como el proceso de cristalización del PEG 6000 se produce a temperaturas más elevadas. Este fenómeno se puede atribuir especialmente a que las cadenas de moléculas del PEG 4000 son más pequeñas que las del PEG 6000 tal y como indican sus respectivos nombres, esto hace que para una misma temperatura las moléculas del PEG 4000 tengan mayor movilidad que las del PEG 6000 con lo que podrán dejar el estado de sólido amorfo antes de modo que comenzarán el proceso de cristalización primero. Además las moléculas de PEG 4000 tendrán más capacidad de difusión con lo que se verá facilitado en proceso de crecimiento cristalino.

Por otro lado si recordamos que se ha obtenido un valor del parámetro B mayor para el PEG 6000 que para el PEG 4000 y que este parámetro es análogo a la energía aparente de activación resulta lógico que, como para cristalizar el PEG 6000 necesita más energía, se necesiten alcanzar temperaturas más elevadas para lograr este mayor aporte energético.

Planificación y resumen del presupuesto

Planificación

En la figura 1 se muestra el diagrama contabilizado en semanas de la planificación para el correcto desarrollo del estudio.

Las etapas que pueden crear un retraso en la entrega del proyecto y que por lo tanto forman el camino crítico son:

Inicio → DSC 400 → DSC 4.000 → DSC 6.000 → Análisis de resultados →
→ Utilización programas → Retoques programas → Redacción final

Podemos ver como este diagrama está dividido en dos fases A y B. La finalidad de la fase A es de llevar a cabo el análisis de la muestra, la obtención de datos fiables, crear los programas informáticos y realizar los primeros cálculos para obtener y analizar los primeros resultados con el fin de ver si son coherentes. La duración de esta fase se prevé que sea de 3 meses (12 semanas) y está compuesta por varias etapas.

En la etapa de inicio y recerca se pretende realizar un trabajo de investigación, consultas bibliográficas, procedimientos para el correcto análisis calorimétrico de las muestras, métodos de cálculo y obtención de los materiales. Es decir se pretende crear una base de conocimientos a partir de los cuales se planteará el trabajo.

En las etapas denominadas DSC se realizarán los ensayos en el laboratorio, en estas etapas se obtienen los datos con los que se trabajará posteriormente y de forma combinada cuando sea posible con las etapas de cálculos y análisis de los resultados.

La etapa de creación de los programas informáticos se prevé que dure unas 8 semanas que se podrán intercalar durante las 12 semanas de duración de la fase A.

Se ha previsto una etapa de demora al final de la fase A por si surge algún imprevisto por baja laboral, error de análisis,...que no afecte o que afecte lo menos posible a la

duración total del proyecto. Además si todo va bien esta semana se podrá utilizar para avanzar la fase B o para reorganizar el trabajo realizado, de modo que no necesariamente se parará el trabajo.

La finalidad principal de la fase B es de poner a punto los programas, comprobar su funcionamiento y redactar el trabajo.

Esta fase se inicia con una comparativa entre los resultados de los cálculos trabajados de forma manual con los resultados obtenidos mediante los programas para comprobar el correcto funcionamiento de estos. Si se observa alguna irregularidad en los programas, como es habitual, se podrá corregir en la etapa de retoques en programas.

La redacción del trabajo será una constante durante toda la fase B y siempre que se tenga tiempo se combinará con las demás etapas. Para la redacción final se han previsto 6 semanas de manera que si hay algún imprevisto también se puede recuperar el tiempo durante esta etapa.

La duración total del proyecto se prevé que sea de 22 semanas, aproximadamente 6 meses.

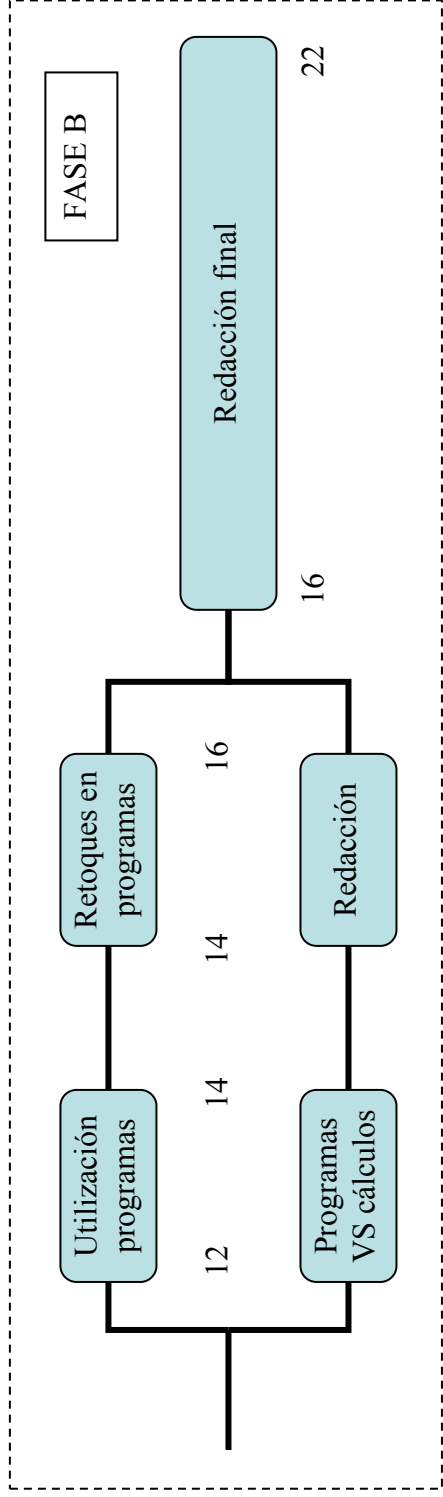
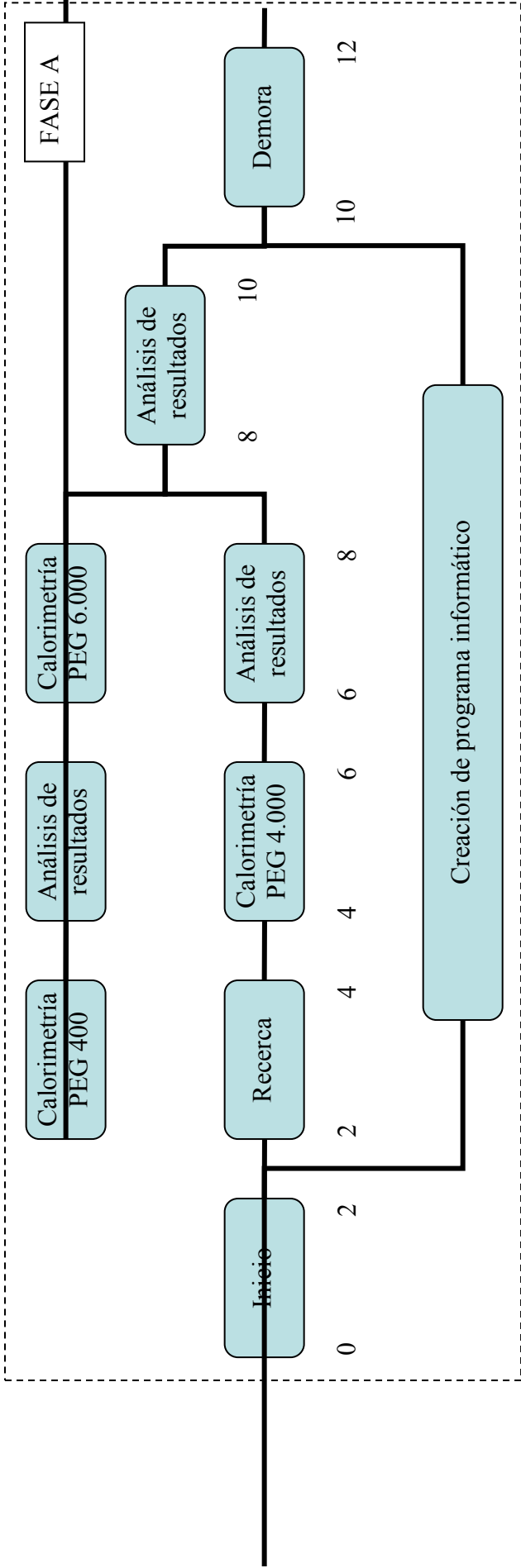


Figura 1. Esquema donde queda resumida la planificación para el correcto desarrollo del trabajo.

Resumen del presupuesto

Para la realización del presupuesto se ha considerado que todos los servicios e instrumentos que se han utilizado en el presente estudio han sido ofrecidos por entidades privadas. Esto no es del todo cierto, ya que disponemos del laboratorio de materiales de la propia universidad que dispone de equipos de análisis térmico.

Por otro lado se han tenido en cuenta el total de las horas personales que se necesitaron. Las ayudas de personal, técnico en programación C++,... no están incluidas en el presupuesto.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el coste total del estudio sería de **15.833,71 €**.

	DESCRIPCIÓN DEL SERVICIO	Coste directo	Coste indirecto	Entidad privada	TOTAL
		(CD)	(CI)	EP	
horas		euros	euros	euros	euros
	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO				
45	Calorímetro DSC30 precio/hora				
	Autoservicio	1,5	37,5	39	1.755
3	Puesta en marcha	0,7	17,3	18	54
	MATERIAL				
	1 Kg PEG 400				7,25
	1 Kg PEG 4.000				8,52
	1 Kg PEG 6.000				8,94
350	Persona encargada de realizar el estudio			40	14.000
	TOTAL				15.833,71

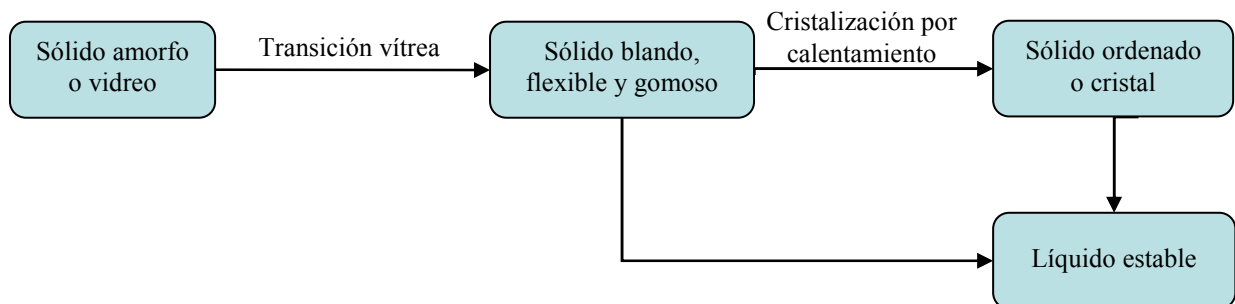
Tabla 1. Resumen del presupuesto.

Conclusiones

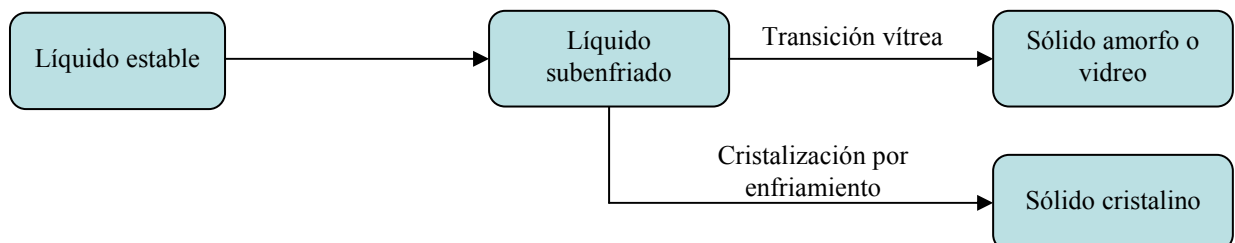
Conclusiones

Para comenzar realizaremos un esquema representando las transiciones que presentan los polímeros estudiados:

- En un proceso de calentamiento.



- En un proceso de enfriamiento.



El PEG 400 a temperatura ambiente se presenta como líquido estable con la cual cosa para poder estudiar la cristalización por calentamiento previamente deberemos llevar a cabo un proceso de enfriamiento de la muestra, para evitar que parte del material cristalice debemos realizar el enfriamiento a velocidades muy elevadas puesto que si se produce un enfriamiento lento parte de la muestra cristalizará. Hemos podido comprobar experimentalmente que para velocidades de enfriamiento inferiores a 50° C/min parte del material cristalizará. A partir del estado amorfo realizando un

calentamiento del PEG 400 a velocidades moderadas a través de la transición vítrea se obtendrá una forma sólida gomosa y rápidamente se producirá la cristalización por calentamiento del material (proceso gobernado por un crecimiento cristalino). Si se producen calentamiento muy fuertes el material se fundiría directamente sin cristalizar formando un líquido estable.

Los PEGs 4.000 y 6.000 a temperatura ambiente se encuentran en forma sólida cristalina, mediante un proceso de calentamiento este material fundirá formando un líquido estable. El tiempo de permanencia en este estado no alterará el posterior crecimiento cristalino aunque cuanto mayor sea la temperatura que se alcanza en el estado fundido mayor número de núcleos potenciales será destruido con la cual cosa se podría ver afectada la posterior cristalización con lo que se intenta alcanzar las mismas temperaturas en todos los ensayos para evitar este fenómeno. A continuación si se lleva a cabo un enfriamiento de la muestra a velocidades moderadas se producirá un subenfriamiento de esta y posteriormente obtendremos una cristalización por enfriamiento (proceso gobernado por nucleación y posterior crecimiento cristalino).

Para el PEG 400 la temperatura de transición vítrea aumenta a medida que incrementamos la velocidad de calentamiento.

La temperatura de cristalización para el PEG 400 aumenta a medida que incrementamos la velocidad de calentamiento. Para los PEGs 4000 y 6000 la temperatura de cristalización disminuye a medida que aumentamos la velocidad de enfriamiento.

La temperatura de fusión se presenta prácticamente invariable para todas las muestras independientemente de la velocidad de calentamiento empleada.

El incremento de entalpía asociado al proceso de cristalización es proporcional al grado de cristalización obtenido de manera que para el PEG 400 hemos comprobado que a velocidades de calentamiento más altas el incremento de entalpía disminuye con lo que este material cristaliza mejor a velocidades de calentamiento más bajas. Los PEGs 4000 y 6000 cristalizan mejor a velocidades de enfriamiento más pequeñas puesto que a medida que aumentamos la velocidad de enfriamiento se obtiene un incremento de entalpía menor.

A velocidades de calentamiento o enfriamiento inferiores el proceso de cristalización se centrará en un intervalo de temperaturas más reducido.

Para el PEG 400 hemos comprobado que la velocidad de enfriamiento a la que se ha llevado la muestra hasta conseguir el estado de sólido amorfo no influye en las temperaturas de transición vítrea cristalización ni fusión del posterior calentamiento, aunque si que puede influir en la entalpía si el proceso de enfriamiento se realiza a velocidades de enfriamiento inferiores a 50° C/min ya que en este caso durante el enfriamiento ya estaría cristalizando una parte de material que en el posterior calentamiento evidentemente no podrá cristalizar.

Se ha comprobado que para calcular la energía aparente de activación del PEG 400 los métodos Isoconversional y de Kissinger-Ozawa son válidos presentando una concordancia entre los resultados obtenidos. Hay que realzar la gran importancia de obtener, para el método isoconversional, un valor de la energía de activación constante para el mayor rango de fracciones cristalizadas posible puesto que de este modo se disminuirá un alto porcentaje de error en los cálculos posteriores.

Para el cálculo del parámetro B utilizando los métodos de Kissinger e Isoconversional modificados para enfriamientos se ha podido constatar una gran concordancia entre los dos métodos. Como el parámetro B es análogo a la energía de activación pero válido para procesos de cristalización por enfriamiento también debemos resaltar la importancia de obtener un valor de B constante para el mayor rango de fracciones cristalizadas.

Se ha comprobado la dependencia de los resultados obtenidos de B en función de la temperatura de fusión utilizada donde si se utilizan valores de la temperatura de fusión mayores el valor del parámetro B también se ve incrementado y viceversa.

Se ha realizado una modelización del proceso de cristalización del PEG 400 mediante la representación gráfica del $\ln(K_0f(\alpha))$ en función de $-\ln(1-\alpha)$ o “curva L-L”:

- Se han podido calcular los valores del exponente de Ozawa “n”. Así como del coeficiente preexponencial para cristalizaciones por calentamiento K_0 .
- Se verifica que se puede conseguir un buen ajuste del mecanismo de cristalización experimental mediante el modelo de JMAE.
- Se descarta una relación de dependencia entre los parámetros K y n en este método de cálculo.
- Se obtiene una dependencia de los valores obtenidos de n con la velocidad de calentamiento empleada de modo que n tiende a disminuir a medida que se trabaja con velocidades de calentamiento más elevadas. De aquí se sospecha que n probablemente sigue una tendencia con la temperatura.
- Se ha comprobado que es correcta la utilización de la constante de Arrhenius como la constante de velocidad del proceso de cristalización para calentamientos.
- De los resultados de n calculados se deduce que el crecimiento cristalino que llevará a cabo la muestra será unidimensional en forma de vara o bidimensional en forma de disco. A velocidades de calentamiento más bajas se favorecerá el crecimiento bidimensional mientras que a velocidades más altas se producirá un crecimiento unidimensional.

Se ha realizado una modelización del proceso de cristalización del PEG 400 mediante la aplicación práctica de la teoría de Ozawa, representando el $\ln[-\ln(1-\alpha(T))]$ en función de $\ln|\beta|^{-1}$ para una misma temperatura de trabajo “curvas LL-L”:

- Se ha comprobado la correcta utilización de este método para el rango de temperaturas estudiado puesto que los resultados se ajustan muy bien a líneas rectas.

- Se han podido calcular los valores del exponente de Ozawa “n”. Así como del coeficiente preexponencial para cristalizaciones por calentamiento K_0 .
- Se observa una dependencia de n con la temperatura, con lo que se cumplen las sospechas infundadas en las curvas L-L, donde para temperaturas de trabajo mayores los resultados de n disminuyen y viceversa. Se puede comprobar a simple vista que estas conclusiones van en concordancia con las obtenidas anteriormente donde veíamos que n tiende a disminuir a medida que se trabaja con velocidades de calentamiento más elevadas.
- Se ha comprobado la coherencia entre los resultados de n obtenidos mediante las curvas L-L y LL-L.
- Se comprueba que a una temperatura de trabajo inferior a -65°C puede obtenerse un crecimiento tridimensional en forma de esfera del PEG 400.
- Se verifica que en este método de cálculo se puede hallar una dependencia fuerte de la constante de velocidad con los valores de n, mientras que no se observa una dependencia de esta constante con la temperatura con la cual cosa no se ha considerado en ningún momento que la K pueda seguir una ecuación de Arrhenius, puesto que Arrhenius implica una dependencia con la temperatura, por consiguiente los resultados de K serán independientes de un valor constante de la energía aparente de activación.
- A partir de los resultados obtenidos se observa que hay una relación de K con la temperatura y teniendo en cuenta que en este método no se consideraba ninguna dependencia de este tipo se ha comprobado y se ha justificado que la K se puede describir mediante Arrhenius con lo que se constata la dependencia de esta con la temperatura y se dan por buenas las suposiciones hechas en que esperábamos que el proceso de crecimiento del PEG 400 este gobernado únicamente por un crecimiento cristalino ya que la constante de Arrhenius se basa en este fundamento.

Se ha realizado una modelización del proceso de cristalización del PEG 4000 y 6000 mediante la aplicación práctica de la teoría de Ozawa, representando el $\ln[-\ln(1-\alpha(T))]$ en función de $\ln|\beta|^{-1}$ para una misma temperatura de trabajo “curvas LL-L”, se han obtenido los mismos resultados que para el PEG 400 con las siguientes modificaciones:

- En este caso el valor de n aumenta a medida que aumenta la temperatura de trabajo y viceversa.
- Se comprueba que se pueden obtener crecimientos en una, dos y hasta en tres dimensiones (para $T^a > 34^\circ \text{C}$).
- Se puede comprobar como la constante de velocidad del proceso no se puede describir mediante la constante de Arrhenius.
- Sin que en un principio en este método se halla impuesto ninguna dependencia de K con la temperatura se ha conseguido encontrar mediante los resultados una dependencia de esta con la temperatura. Además se constata que esta dependencia queda muy bien descrita mediante la constante de Mora. Esto nos justifica la validez de esta constante y por lo tanto la validez de las suposiciones teóricas donde esperamos que el proceso de cristalización esté gobernado por nucleación y un posterior crecimiento de los núcleos.

Se ha realizado una modelización del proceso de cristalización del PEG 4000 y 6000 mediante las funciones $Z(\alpha)$ e $Y(\alpha)$:

- Se verifica el funcionamiento gráfico y numérico de estas funciones.
- Se realiza una modelización mediante JMAE y S-B obteniéndose los valores de n para JMAE y n y m para el modelo de S-B.

- Consideramos únicamente orientativos los resultados obtenidos de n y n y m si no se comprueba su validez mediante un análisis gráfico.
- Se comprueba que se pueden obtener todo tipo de resultados de entalpías, flujos teóricos, coeficientes A y K_0 , funciones $Y(\alpha)$, $Z(\alpha)$, $g(\alpha)$,...
- Se ha comprobado que los programas informáticos realizan la modelización correctamente puesto que se basan en este método y los resultados obtenidos manualmente coinciden con los de los programas.
- Se comprueba la validez de la constante de Arrhenius y de Mora puesto que se utilizan mediante este método y el ajuste de la modelización con los datos experimentales es correcto.

Cabe decir que la repetición de conclusiones obtenidas mediante las diferentes técnicas de modelización hace que constatemos los resultados y por tanto corroboran la validez de las mismas.

Se ha realizado la construcción de los diagramas de transformación a partir de los datos experimentales para el PEG 400 (T-HR-T):

- La temperatura a la que se consigue una misma fracción cristalizada es mayor al aumentar la velocidad de calentamiento.
- Para una velocidad de calentamiento constante se obtiene una fracción de cristalización mayor aumentando la temperatura.
- Se ha realizado un estudio detallado de cómo interpretar cual es la temperatura de referencia apropiada para la construcción de los diagramas.

Se ha construido el diagrama T-HR-T para el PEG 400 a partir del modelo de JMAE y se ha comprobado que el ajuste con los datos experimentales es muy bueno.

Se ha realizado la construcción de los diagramas de transformación a partir de los datos experimentales para el PEG 4000 y 6000 (T-CR-T):

- La temperatura a la que se consigue una misma fracción cristalizada es mayor al aumentar la velocidad de enfriamiento.
- Para una velocidad de enfriamiento constante se obtiene una fracción de cristalización mayor disminuyendo la temperatura.

Se ha construido el diagrama T-CR-T para el PEG 4000 y 6000 a partir del modelo de JMAE y se ha comprobado que el ajuste con los datos experimentales es muy bueno.

Se ha construido el diagrama T-CR-T para el PEG 4000 y 6000 a partir del modelo de S-B y se ha comprobado que el ajuste con los datos experimentales es muy bueno.

Se ha discutido para el PEG 4000 y 6000 sobre la aproximación de la $g(\alpha)$ experimental y teórica a partir de la cual se basan los diagramas de transformación modelizados y se ha vuelto a comprobar la gran importancia de tener un valor de parámetro B constante para todo el rango de fracciones cristalizadas(0-1).

Se ha realizado una comparativa entre los diagramas de transformación experimentales del PEG 4000 y 6000. De este modo hemos comprobado que el proceso de cristalización del PEG 6000 se produce a temperaturas más elevadas, y que su evolución (su forma) es similar a la del PEG 4000.

Se ha estudiado el funcionamiento del programario utilizado y se ha comprobado su validez.

Perspectivas

Perspectivas

De los resultados obtenidos en este estudio, se pueden destacar varias líneas que permitirán profundizar en la investigación de la formación de material cristalino de los polietilenglicoles.

En primer lugar se puede complementar el estudio de la cristalización de los polietilenglicoles estudiados en este trabajo de la siguiente manera:

- Estudiando la cinética de cristalización del PEG 400, PEG 4.000 y PEG 6.000 en régimen isotérmico y realizar la modelización de la cristalización. Comprobar si los resultados son coherentes con los obtenidos en este trabajo de forma no isotérmica.
- Realizando estudios de la cristalización del PEG 400, PEG 4.000 y PEG 6.000 tanto en régimen isotérmico como no isotérmico mediante métodos de análisis diferentes, una buena aportación sería realizar un estudio por microscopía para ver su estructura y morfología y posteriormente contrastar resultados.

Como segunda línea de trabajo se puede hacer un estudio de cómo afecta la historia térmica en la cristalización de los PEGs estudiados.

También se puede complementar el estudio realizado aportando un análisis de otras facetas de los PEGs 400, 4.000 y 6.000 como por ejemplo un estudio de la transición vítrea o de las propiedades en el estado amorfo.

Por otro lado si se pretende contribuir en el conocimiento de los polietilenglicoles en general se pueden estudiar otros PEGs de diferentes pesos moleculares y contrastar los resultados con los de este trabajo para ver si existe una coherencia.

Otro campo de estudio interesante podría ser realizar un estudio del proceso de cristalización mediante un análisis térmico del PEG 6.000 mezclado en diferentes proporciones con otros materiales para ver como afecta esto en la cristalización.

Además de la cristalización se pueden estudiar otras propiedades de la mezcla obtenida y ver si puede ser útil para otras aplicaciones, ya que por ejemplo se conoce la utilización del PEG 6.000 en la industria farmacéutica como excipiente en medicamentos.

Los campos de estudio de los polietilenglicoles y en concreto del estudio de su cristalización son inmensos, de manera que en realidad con este trabajo se intenta aportar un poco más al conocimiento de la cristalización de los polímeros con lo que cualquier trabajo en el futuro que vaya orientado en este sentido será de gran ayuda para un mejor conocimiento de los PEGs.

Referencias

Bibliografía.

- Abramowitz M. and Stegun I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ. 1968.
- Adam, G., Gibbs, J.H., J. Chem. Phys., 43, 1965, 139.
- Angell, C.A., Rao, K.J., J. Chem. Phys., 57, 1972, 470.
- Arlie J.P., Spegt P., Skoulios A. Die Makromolekulare Chemie 104, 1967, 212-219
- Arlie J.P., Spegt P., Skoulios A. Die Makromolekulare Chemie 99, 1966, 160-174
- Atalaya, Pedro, Trabajo Final de Carrera, 2004.
- Avrami M., J. Chem. Phys. 7, 1939, 1103; 8, 1940, 212; 9, 1941, 177.
- Bassett D.C., "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, Vol. 2 1989.
- Billmeyer, Fred W. "Ciencia de los polímeros", Ed. Reverté S.A., Barcelona (1975).
- Buckley C.P., Kovacs A.J., Colloid and Polimer Science, 254, 1976, 695-715
- Buckley C.P., Kovacs A.J., Colloid and Polimer Science, 58, 1975, 44
- Bunn C.W., Alcock T.C. Trans. Faraday. Soc. 41, 1945, 317.
- Clavaguera N. et al, Thermochemica Acta 290, 1997, 173-180.
- Clavaguera N., Clavaguera-Mora M.T., y Casas-Vázquez J., J. Non-Cryst. Solids 22, 1976, 1.
- Clavaguera-Mora M.T., Diego J.A., Baró M.D., J. Magn. Mater. 1991, en prensa.
- Cohen, M.H., Grest, G.S., Phys. Rev., B20, 1979, 1077.
- Chen H.S., J. Non-Cryst. Solids, 27, 1978, 257.

-
- Christian J.W., Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1975.
 - Donald I.W., Journal of Materials Science, 30, 1995, 904-915.
 - Duncan Q.M. Craig, Thermochemica Acta 248, 1993, 189-203
 - Duwez, P., Trans. Amer. Soc. Met., 60, 1967, 607, Ann. Rev. Mater. Sci., 6, 1976, 83.
 - Erofe'ev B.V., C.R. Acad. Sci., URSS (Doklady) 52, 1946, 511.
 - Francés C., Veiga M.D., Español O.M., and Cardóniga R., International Journal of Pharmaceutics, 77, 1991, 193-198.
 - Geneidi A. Sh., Ali A.A., and Salama R.B., Journal of Pharmaceutical Science, Vol 67, nº 1, 1978, 114-116.
 - Gerngross O., Herman K., Abitz W., Zeit Phys. Chem., Abs. B, 10, 1930, 371.
 - Gibbs, J.H., Dimarzio, E.A., J. Chem. Phys., 28, 1958, 373.
 - Goldstein, M., J. Chem. Phys., 51, 1969, 3728.
 - Goldstein, M., J. Chem. Phys., 67, 1977, 2246.
 - Grange R.A., Kiefer J.M., Trans. Amer. Soc. Metals 29, 1976, 85.
 - Grest, G.S., Cohen, M.H., Adv. Chem. Phys., 48, 1981, 455.
 - Hammami, A., Mehrotra, A. K., Thermochemica Acta 211, 1992, 137-153.
 - Handbook of Pharmaceutical excipients APhA., 2ª edición, 355-361.
 - Henderson D.W., J. Non-Cryst. Solids, 30, 1979, 301.
 - Herreros D., Trabajo final de carrera, Universitat de Girona, 1995.
 - Hirschfelder, J., Stevenson, D., Eyring, H., J. Chem. Phys., 5, 1935, 896.
 - Johnson W.A., Mehl R.F., Trans. AIME 135, 1939, 416.

-
- Keith H.D., Padden F.J., J. Appl. Phys., 34, 1963, 2409; 35, 1964, 1270; 35, 1964, 1286.
 - Kissinger H.E., Anal. Chem. 29, 1957, 1702.
 - Khoury F., Passaglia E., "Treatise on Solid State Chemistry" Vol. 3, Ed. N.B. Hannay, Plenum Press, 1976.
 - Mackenzie, R.C., Procc. ICTA III, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1, 1972, 609.
 - Marco Rocha C., Revista de plásticos modernos, 442, 1993, 353.
 - Mascort J., Trabajo de investigación, UdG, 1995.
 - Mettler-Toledo AG., Documentation, 1991.
 - Mettler-Toledo AG., Operating Instructions Mettler, Graphware TA72.2/.5, Software for Thermal Analysis, 1990.
 - Mettler-Toledo AG., Supplement to TA4000 Operating Instructions, Ceramic Sensor, 1990.
 - El Souaidi, Mohamed, Tesis Doctoral, Universidad de Bellaterra, 1998.
 - Muñoz, A., Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1988.
 - Otero, A., Trabajo de investigación, UAB., 1991.
 - Ozawa T., J. Thermal Anal. 2, 1970, 301.
 - Rehage, G., Borchardt, W., "The Physics of Glassy Polymers", Wiley, New York, 54, 1973.
 - Sánchez Soto P.J., Ginés J.M., Rabasco A.M., Justo A., and Pérez Rodríguez J.L., Thermochemica Acta, 158, 1990, 225-234.
 - Saurina J., Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1994.
 - Sesták J. and Berggren G., Termochim., Trans. Faraday Soc. 40, 1944, 488.

-
- Sperling L.H. "Introduction to Physical Polymer Science" Willey Interscience, 1986.
 - Suriñach, S., Tesis Doctoral, UAB., 1982.
 - Takamori T., Roy R., y Mc Carthy G.J., Mat. Res. Bull. 5, 1970, 59.
 - Takayama S. , J. Mater. Sci. 11, 1976, 104.
 - Turnbull, D., Cohen, M.H., J. Chem. Phys., 52, 1970, 3038.
 - Turnbull, D., J. Non-Cryst. Solids, 41, 1964, Contemp. Phys., 10, 1969, 473.
 - Uhlmann D.R., Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, p. 91, Hench L.L., Freiman S.W. (eds), American Ceram. Soc. Symp. 1971).
 - Uhlmann, D.R., Materials Science Research, Vol. 2, Grey T.J. and Frechtele V.D. (eds.) Plenum Press, New York, 1969.
 - Vaughan A.S., Bassett D.C. Polymer, 29, 1988, 1397.
 - Vaughan A.S., Bassett D.C., "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, Vol. 1 1989.
 - Win Loung Chiou and Lloyd D. Smith, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 60, nº 1, 1971, 125.
 - Win Loung Chiou and Sidney Riegelman, Journal of Pharmaceutical Science, Vol. 60, nº 10, 1971, 1569-1571; Vol. 59, nº 7, 1970, 937-939.
 - Yuko Kambe, Polymer Reports, 21, 1980, 352.

Glosario

Glosario

Análisis térmico: Bajo la denominación de Análisis Térmico se engloba al conjunto de técnicas basadas en la medida de la relación dinámica entre alguna propiedad de la materia y la temperatura. Entre ellas destacan las técnicas basadas en cambios de peso, como es la Termogravimetría (TG), las basadas en cambios de calor, como son el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y las técnicas basadas en las propiedades mecánicas, como es el Análisis Termomecánico (TMA).

Anillos concéntricos: Propiedad óptica que presentan las fibras que forman las esferulitas las cuales se enrollan en forma de hélice desde el centro hasta el exterior de la esferulita.

Axialitas: Un tipo de estructura de cristalización con forma de eje o barra en los polímeros estudiados.

Birrefringencia: Que presenta dos índices de refracción diferentes, es decir que desvía los rayos de luz entrantes en dos direcciones distintas.

Calorímetro diferencial de barrido: Aparato utilizado en los análisis térmicos.

Cruz de malta: Propiedad óptica que presentan las fibras que forman las esferulitas debida a la birrefringencia del material.

DSC: Siglas de Differential Scanning Calorimetry (calorimetría diferencial de barrido). Técnica para realizar el análisis térmico.

Difusión: En nuestro contexto se refiere a que las moléculas se extienden y se propagan físicamente.

Esferulitas: Un tipo de estructura de cristalización de forma esférica típica de los polímeros estudiados.

Fibrillas: Un componente de las esferulitas formado por filamentos de lamelas cristalinas enrolladas. Conjunto de lamelas.

Hendritas: Un tipo de estructura de cristalización de los polímeros estudiados.

Higroscopía: Propiedad de absorber la humedad de por ejemplo del aire.

Interfacial: En nuestro contexto se refiere a una relación entre las caras de los núcleos cristalinos.

Isotrópico: Característica de los cuerpos cuyas propiedades físicas no dependen de la dirección.

Lamelas: Filamentos moleculares que forman las fibras.

Material amorfo: Que no posee un ordenamiento determinado.

Material cristalino: Que posee un ordenamiento determinado.

Metaestable: Cuando una sustancia continua de forma estable en un estado cuando las condiciones son desfavorables. Por ejemplo, un líquido sobreenfriado se encuentra en un estado líquido metaestable.

Polietilenglicol: Material estudiado en este trabajo que se obtiene a partir de la polimerización del óxido de etileno. También se conoce como PEG x, donde x suele ser el peso molecular medio, por ejemplo PEG 400.

Termograma: Representación gráfica que indica los procesos que se han llevado a cabo en una muestra a partir de un calentamiento o enfriamiento.

Transición termodinámica: Cambios de estado o de fase producidos al variar las condiciones de temperatura o presión en una sustancia.

Transición vítrea: Es un tipo de transición termodinámica frecuente en los polímeros que se da antes de llegar a un estado amorfo. En este estado el material tiene una textura flexible y gomosa.

Vidreo: Sólido sin estructura cristalina, también se le puede llamar sólido amorfo ya que tiene un desorden molecular. Muchas veces se considera que es un líquido sometido a un sobreenfriamiento muy fuerte.

Å: Simbología referente a una unidad de medida conocida como Ångstrom (1 Ångstrom equivale a 0,0000000001 metros).

μ: Se aplica en las unidades de medida para designar el submúltiplo correspondiente a una millonésima (10^{-6}) parte.

Anexo

Anexo

A. Microscopía Óptica.

La microscopía óptica es una técnica que puede ser empleada para obtener información estructural o molecular de un material. Dependiendo del objetivo a estudiar se utiliza una u otra variante de esta técnica. Las variantes principales son la microscopía por reflexión o transmisión y, dentro de éstas es posible utilizar campo claro, campo oscuro, contraste de fase o luz polarizada.

En el caso del estudio de polímeros la más interesante es la microscopía óptica de transmisión con luz polarizada. Esto es debido a la presencia de propiedades ópticas anisotrópicas del material a escala molecular. Si los átomos de la red cristalina no se presentan de forma completamente simétrica, las fuerzas de enlace de los electrones son diferentes en las diferentes direcciones del espacio.

Esta anisotropía en la fuerza de enlace se manifiesta en una diferencia de los índices de refracción, fenómeno conocido como birrefringencia (diferencia de los índices de refracción del material en la dirección radial y en la dirección tangencial o del eje de las cadenas moleculares) para los polímeros semicristalinos.

La técnica consiste en iluminar la muestra de material con luz previamente polarizada. Debido a las propiedades ópticas de la sustancia, el haz de luz se puede considerar en dos componentes, uno paralelo al eje radial cristalino y otro tangencial a este. Si los índices de refracción de ambos ejes son diferentes, se produce un retardo en una de las componentes que provoca un haz de luz diferente al incidente. Este segundo haz se proyecta sobre un segundo polarizador cruzado respecto al inicial. La luz que consigue atravesar el segundo polarizador se recoge sobre un analizador proporcionando una imagen clara u oscura.

Adicionalmente, es posible añadir una platina calentadora y un sistema de registro de imagen a tiempo real. De esta forma se puede medir la velocidad de crecimiento de la estructura en las condiciones impuestas.

Si la dirección de uno de los índices de refracción es paralela a la dirección de vibración del polarizador aparecen las llamadas “cruces de Malta”. Las regiones de la esferulita externa a las cruces son oscuras debido a la diferencia de fase entre los dos haces.

Si un material cristalino se hace rodar en un plano perpendicular al eje óptico del microscopio se verifica la estacioneidad de la cruz de Malta. Este hecho indica que las unidades radiales de una esferulita son equivalente desde el punto de vista cristalográfico.

Si la muestra se ilumina con un haz paralelo al eje de las cadenas aparece un conjunto de bandas circulares oscuras llamadas “anillos concéntricos o bandas”. En las regiones entre anillos, regiones oscuras, las cadenas se encuentran tumbadas, mientras que en las zonas claras las cadenas están en pie.

El número de anillos que presentan las esferulitas en un tiempo determinado permite saber si la nucleación de estas estructuras fue instantánea o esporádica. Si todas las estructuras presentes tienen el mismo número de bandas la conclusión lógica es la de una nucleación instantánea. En este tipo de nucleación aparece una frontera entre entidades en forma de línea recta, siendo en forma de hipérbola si la nucleación es esporádica. Aunque, de hecho, este procedimiento, válido para una cristalización bidimensional, no es trivial en el caso de un proceso tridimensional donde la forma de las esferulitas no marca una relación geométrica tan definida.

A.1. Instrumentación

El microscopio óptico con el que se ha utilizado para conseguir las imágenes del PEG expuestas en los anexos es de la casa comercial Olympus con platina Linkam THMS 600 y controlador Linkam TMS 92.

La obtención de las imágenes se realizó con una cámara de vídeo JVC y un grabador Sony conectado a un ordenador donde a partir de un programa de adquisición tratamiento de imágenes de tipo Quantimet 500 se han obtenido las fotos.

A.2. Resultados

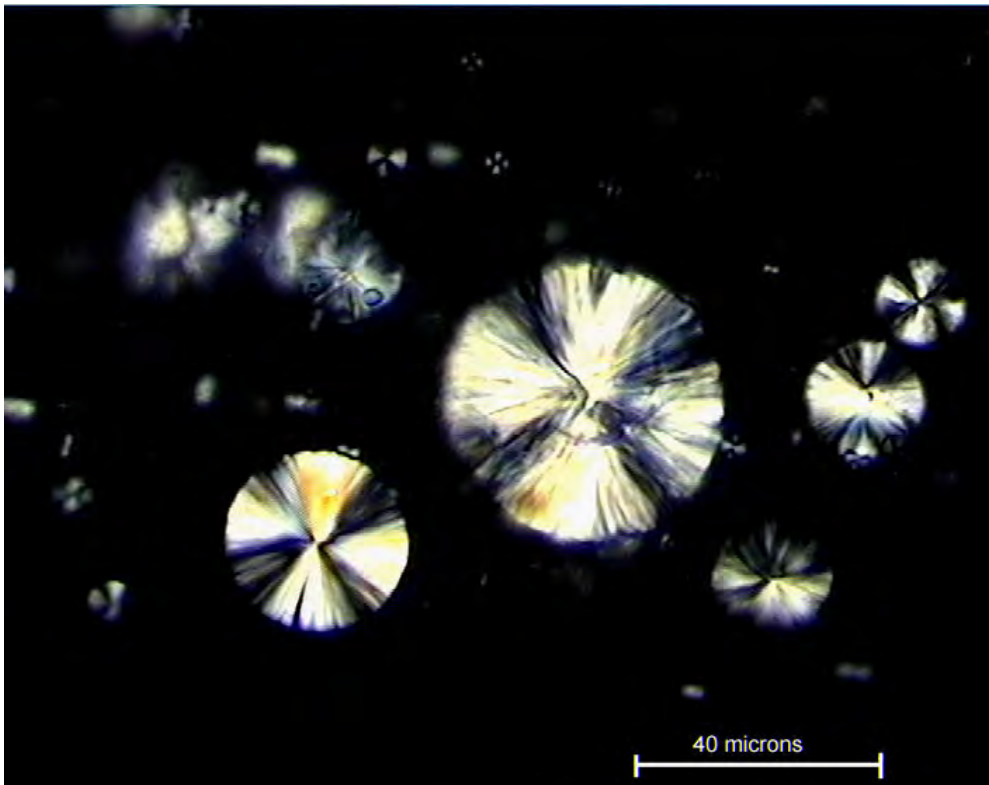


Imagen A1. Esferulitas obtenidas a partir del PEG 4000 cristalizado a 54 °C durante 12 segundos.

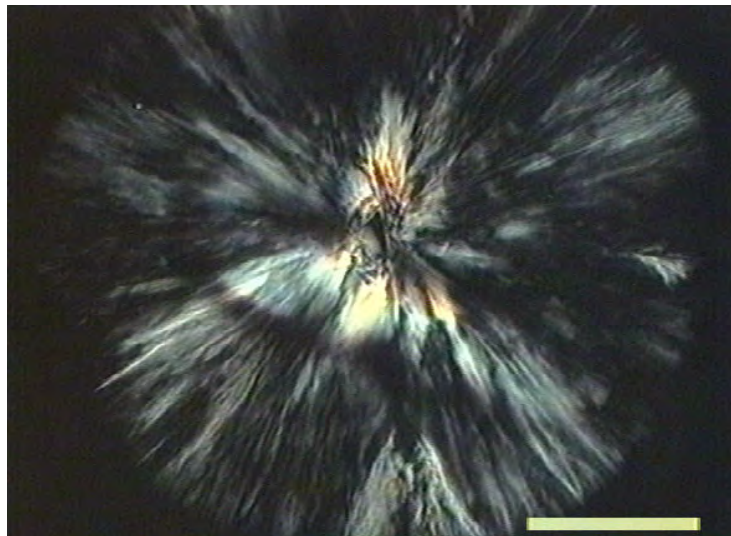


Imagen A2. Forma estable de la cristalización del polietilenglicol.

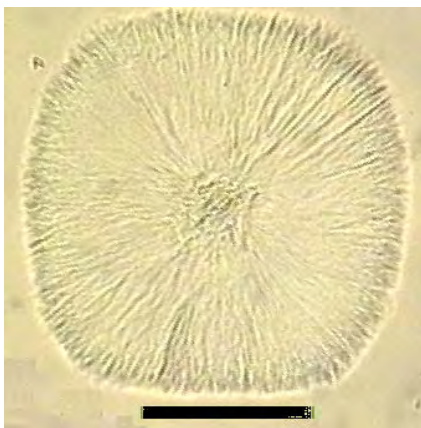


Imagen A3. Forma cuadrática del PEG 4000 al inicio de la cristalización.

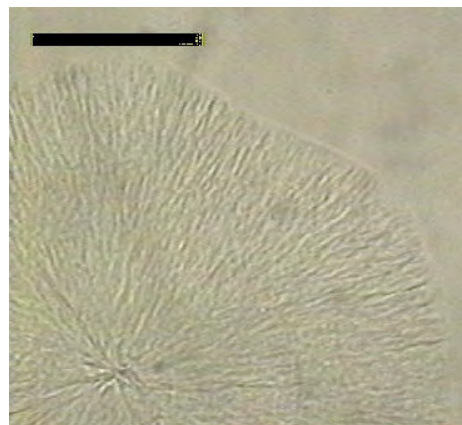


Imagen A4. Forma hexagonal que adopta el PEG 6000 al inicio de la cristalización.

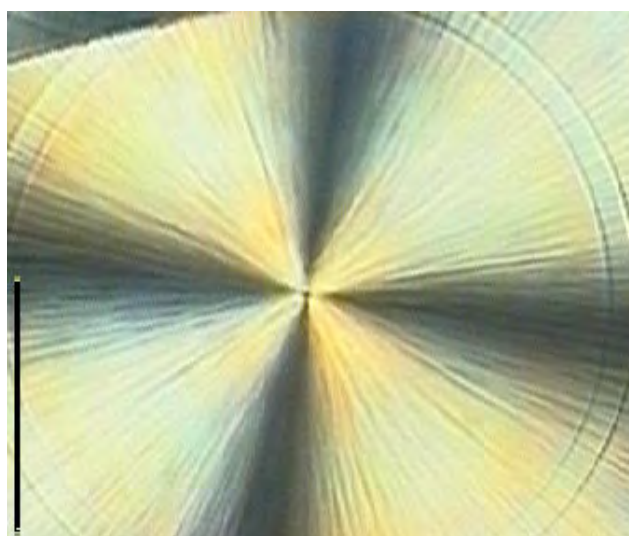


Imagen A5. Cruces de malta y anillos concéntricos del PEG.

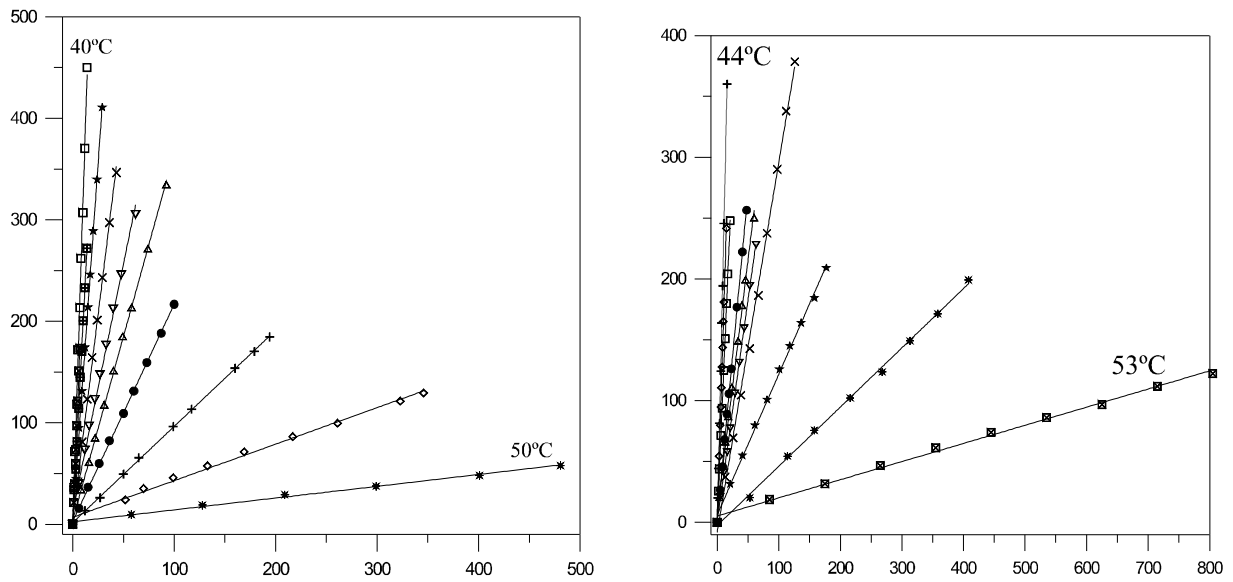


Figura A1. Variación del radio esferulítico (eje Y) “ μm ” en función del tiempo (eje X) “s” para el PEG 4000 (figura de la izquierda) y para el PEG 6000 (figura de la derecha).

PEG 4000											
T ($^{\circ}\text{C}$)	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
G ($\mu\text{m/s}$)	31.31	25.42	19.26	14.09	8.09	4.88	3.62	2.14	0.95	0.36	0.11
PEG 6000											
T ($^{\circ}\text{C}$)		44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
G ($\mu\text{m/s}$)		22.61	16.26	11.80	5.40	4.14	3.63	3.04	1.16	0.49	0.15

Tabla A1. Valores de las velocidades de crecimiento cristalino según la temperatura de cristalización.

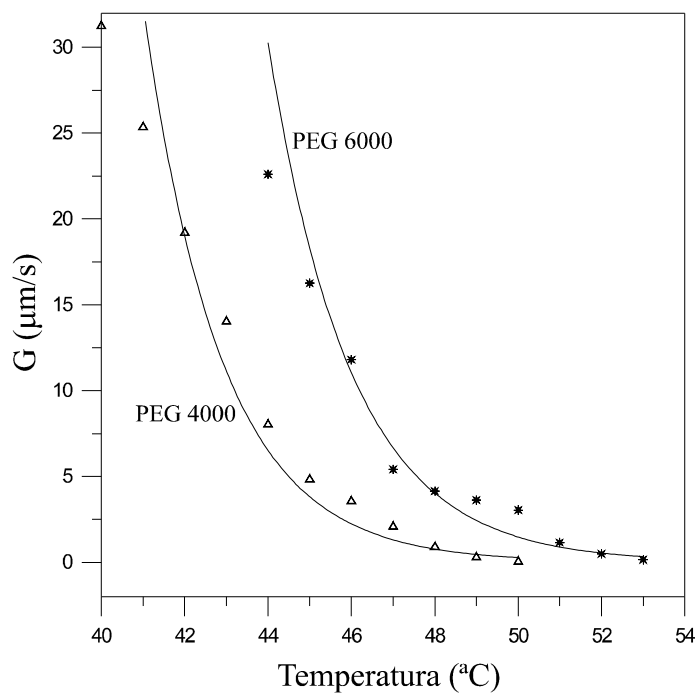


Figura A2. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino con la temperatura de cristalización.