

Cristalización

1. Cristalización

Cristalización → es el proceso por el cual un material en un estado desordenado se convierte en un sistema ordenado mediante un proceso de formación de cristales.

Fusión → es el proceso por el cual un material en un estado ordenado pasa a un estado desordenado por aumento de la temperatura.

Desde un punto de vista termodinámico cristalización y fusión son transiciones de primer orden, en las que se producen variaciones de la entalpía y la capacidad calorífica se hace infinita. Estas transiciones son de gran importancia en polímeros cristalinos y semicristalinos y vienen determinadas por **la cantidad y el tamaño** de los cristales, que a su vez dependen de la **cinética** del propio proceso **de cristalización**.

Los polímeros cristalizan por encima de su temperatura de transición vítrea y por debajo de su temperatura de fusión, pero a diferencia de las moléculas de bajo peso molecular, se considera que existe un límite general de temperaturas en las que los polímeros cristalizan a velocidades razonablemente observables:

$$T_g + 30^\circ\text{C} > T_c > T_m - 10^\circ\text{C}$$

T_c : temperatura de cristalización

T_m : temperatura de fusión

T_g : temperatura de transición vítrea

2. Métodos experimentales de estudio

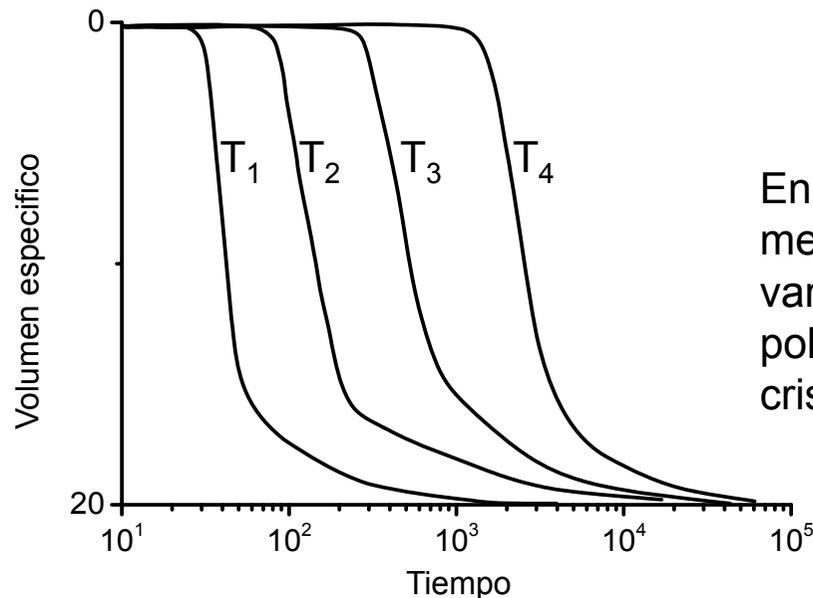
La tasa de cristalinidad y las cinéticas de cristalización de polímeros pueden ser estudiadas mediante diferentes técnicas experimentales, de entre las que, dependiendo del tipo de estudio, suelen ser empleadas:

Método de análisis	Tasa de cristalinidad	Velocidad de cristalización
DSC	√	√
Dilatometría	X	√
Densimetría	√	X
Difracción de Rayos-X	√	X
Análisis termo-óptico	X	√

Dilatometría

Esta técnica, sencilla y barata, se basa en la determinación mediante un dilatómetro de la densidad de la muestra polimérica. Dado que el material amorfo presenta una densidad de empaquetamiento menor que el cristalino, a medida que se produce la cristalización se producirá un descenso del volumen específico del polímero.

En el pasado fue la técnica más empleada para seguir el proceso de cristalización de polímeros en función del tiempo en condiciones isoterma.



En la figura se muestra la simulación de una medida dilatométrica, donde se observa la variación del volumen específico de un polímero a diferentes temperaturas de cristalización.

Densimetría

La determinación del porcentaje cristalino, X_c , se puede calcular fácilmente a partir de la diferencia de densidad en la muestra polimérica con el contenido cristalino mediante la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{w_c}{w} = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

Donde

w_c es el peso de las regiones cristalinas.

w es el peso total de la muestra de polímero.

ρ_c es la densidad de las regiones cristalinas.

ρ_a es la densidad de las regiones amorfas.

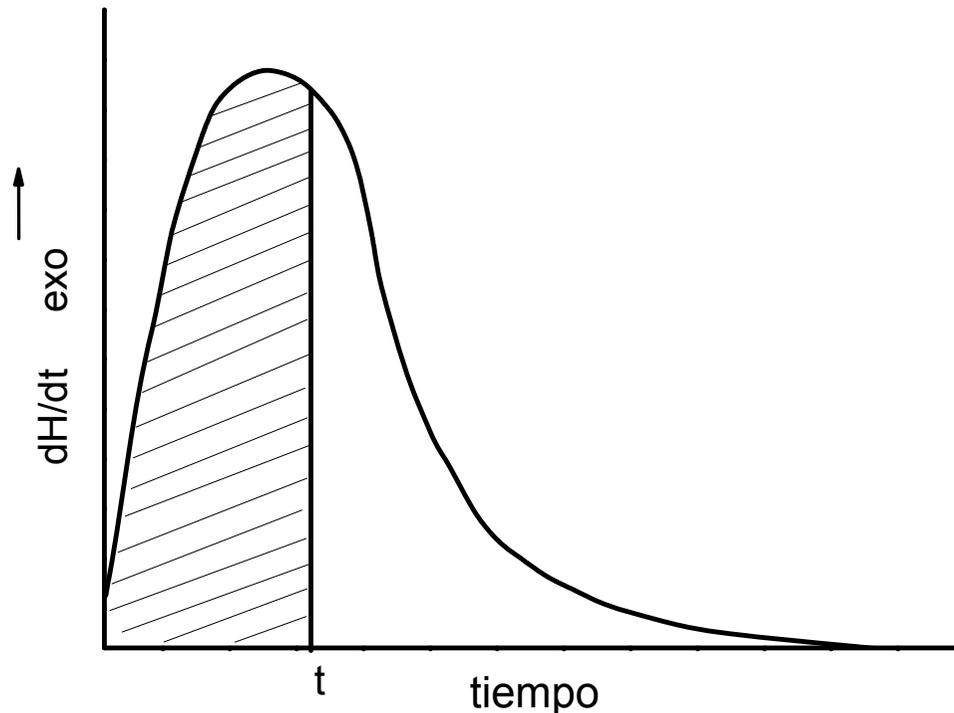
ρ es la densidad de la muestra.

Por lo tanto, la determinación de X_c precisa conocer la densidad del polímero 100% cristalino, ρ_c , y la densidad del polímero 100% amorfo, ρ_a .

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta técnica se analiza el calor desprendido a lo largo del tiempo de cristalización por la muestra durante el proceso exotérmico de cristalización.

DSC es una de las técnicas más rápidas y sencillas para el seguimiento de las cinéticas de cristalización. Para un tiempo dado t , el calor desprendido por la muestra al cristalizar es proporcional al área debajo de la curva hasta ese instante. El área completa bajo la curva es proporcional a la masa total de material que puede cristalizar.



$$x_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}}$$

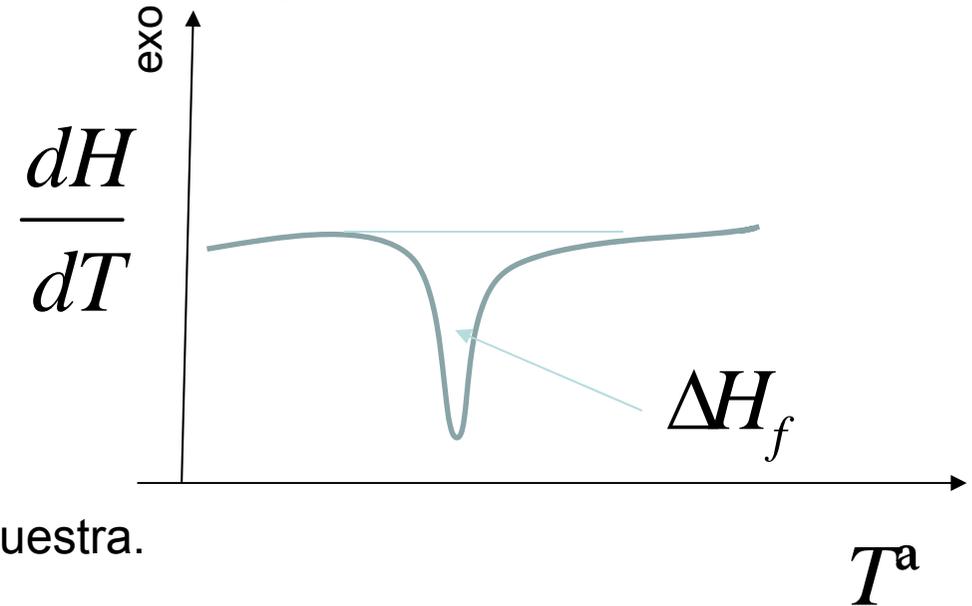
X_t = fracción cristalizada

ΔH_t = Área bajo la curva a tiempo t

ΔH_t = Área total bajo la curva

Esta técnica permite determinar la tasa de cristalinidad polimérica, X_c ; fácilmente a partir del área del pico de fusión del polímero:

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^c}$$



ΔH_f = Área del pico de fusión de la muestra.

ΔH_f^c = Entalpía de fusión por unidad de masa 100% cristalina.

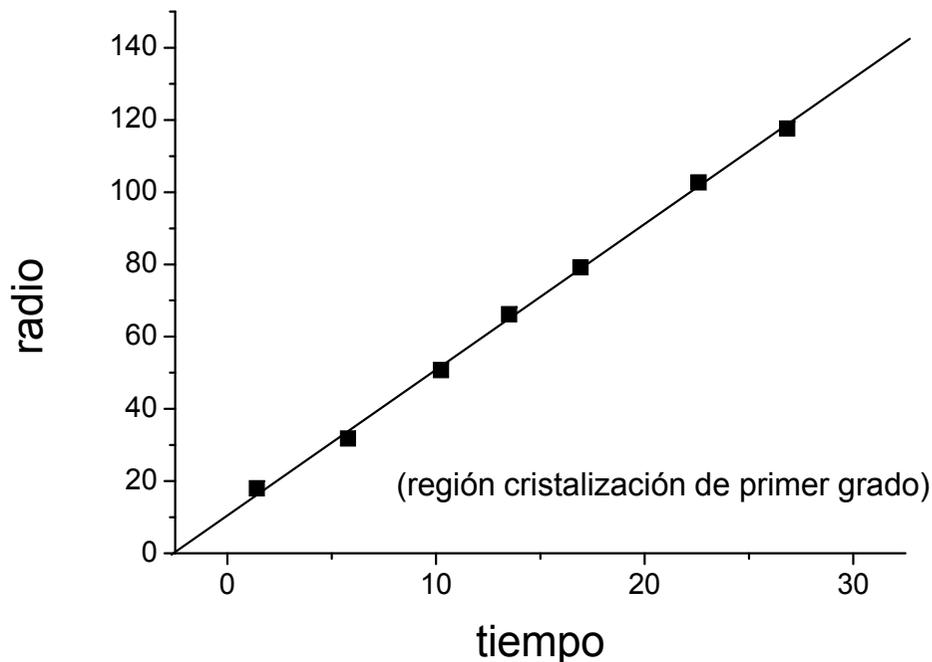
Dada la dificultad de obtener muestra de polímero 100% cristalino, ΔH_f^c suele ser estimado a partir de datos de extrapolación de moléculas modelo.

Esta técnica lleva asociado un error por exceso en la determinación de la tasa de cristalinidad ya que el propio proceso de calentamiento paulatino durante la medida conlleva un aumento del grado de organización de las cadenas poliméricas, y por tanto de su cristalinidad.

Análisis termo-óptico de la cristalización (TOA)

Esta técnica sigue la cinética de cristalización midiendo el radio de las esferulitas formadas durante la misma, lo que facilita el estudio de los factores que afectan al tamaño de los cristales y una mejor descripción del proceso de cristalización.

En la figura se representa el crecimiento del radio de las esferulitas, R , en función del tiempo de cristalización, t .

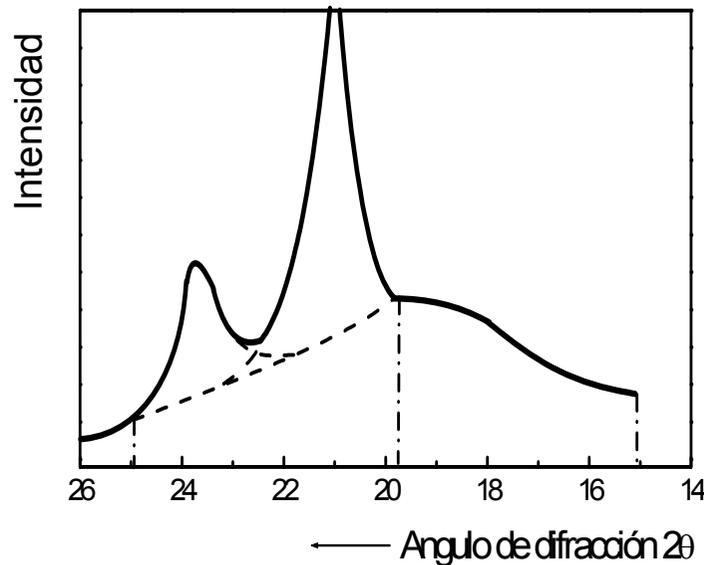


La velocidad de crecimiento radial (G) se define como

$$G = \frac{dR}{dt}$$

Difracción de rayos X

La técnica más precisa y la única que permite determinar tasas de cristalinidad absolutas, aunque también la más cara, es la difracción de rayos X.



En un difractograma típico de polímeros semicristalinos, se diferencian picos estrechos, que corresponden con los máximos de difracción de la parte cristalina, sobre un fondo ancho de emisión correspondiente a la parte amorfa.

La tasa de cristalinidad, X_c , a partir del difractograma de rayos X se determina como:

A_c = Área de los picos correspondientes a las contribuciones cristalinas.

A_a = Área de los picos correspondientes a las contribuciones amorfas.

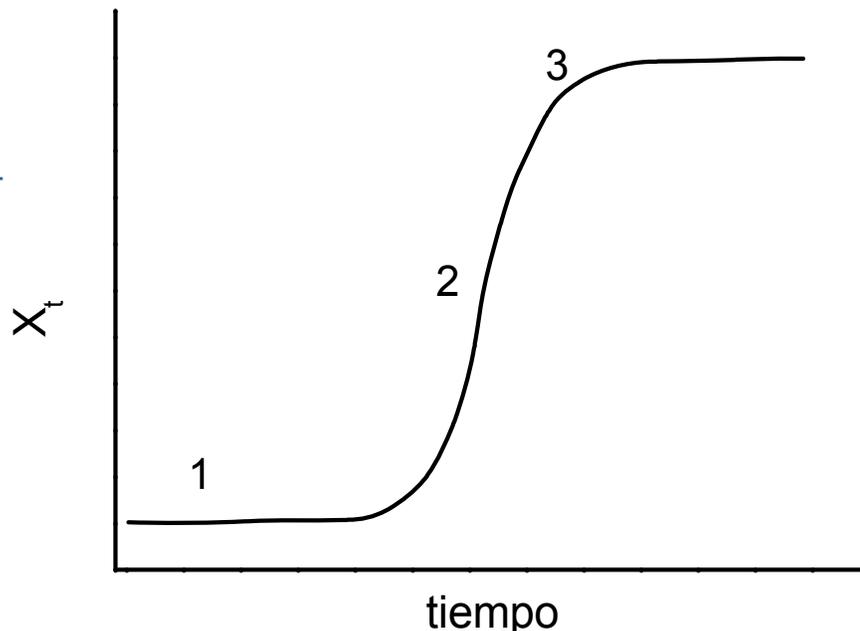
$$x_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

3. Proceso de cristalización

Las conclusiones obtenidas a partir de las diferentes técnicas experimentales son similares:

Todo proceso de cristalización consta de dos etapas diferenciadas: **nucleación y crecimiento de cristales**. En un polímero fundido al descender la temperatura por debajo de su T_m se forman ciertos cristales en el seno de la masa aún fundida, son los denominados **núcleos**, a partir de los cuales comenzará el **crecimiento** de los cristales. Los monocristales se formarían a partir de un único núcleo, algo poco probable en polímeros.

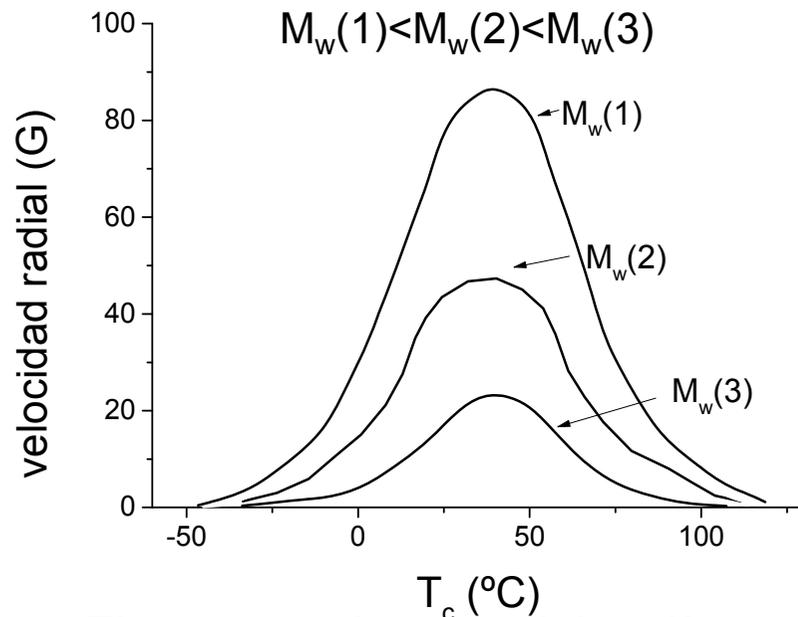
El comienzo del proceso de cristalización es lento, no hay cristales. A continuación la velocidad aumenta, el proceso se vuelve muy rápido. Por último, el proceso vuelve a ralentizarse.



1. *Se forman los núcleos. (Inducción).*
2. *Crecen los cristales (cristalización primaria). Corresponde a la región de crecimiento radial de las esferulitas, axialitas o dendritas.*
3. *Los cristales chocan unos con otros (cristalización secundaria). Cristaliza el material de relleno entre las lamelas.*

En los procesos de cristalización de polímeros el número de núcleos depende de la temperatura elegida. A temperaturas próximas a la temperatura de fusión, menor es el número de núcleos, y por tanto, mayor el tamaño de los cristales originados.

La temperatura de cristalización también afecta a la velocidad del proceso.



Si se mide la velocidad de cristalización en función de la temperatura, generalmente se observa un máximo. A temperaturas bajas el aumento de la viscosidad contrarresta el efecto de la nucleación elevada, de tal forma que existe una temperatura para la cuál la velocidad de cristalización es máxima.

El peso molecular del polímero también tiene influencia en la cinética de cristalización, si el peso molecular es muy elevado la velocidad de cristalización disminuye. A pesos moleculares grandes las cadenas pierden movilidad, por lo que su viscosidad aumenta y tienen dificultad para cristalizar.

4. Nucleación

La nucleación es por tanto la primera etapa del proceso de cristalización.

Se pueden diferenciar diferentes tipos de clasificaciones:

A)

- Nucleación homogénea: los núcleos se forman a partir del material que está cristalizando, las propias cadenas de polímero forman los núcleos.
- Nucleación heterogénea: los núcleos no están formados por el mismo material que está cristalizando, sino que son o impurezas o agentes de nucleación expresamente añadidos. Todos los núcleos aparecen simultáneamente. Dado que los núcleos comienzan simultáneamente, los cristales tendrán el mismo tamaño y unas propiedades similares. Nucleación más habitual.

B)

- Nucleación atérmica: Cuando todos los núcleos aparecen a la vez (núcleos muy afines al fundido). Genera cristales de igual tamaño.
- Nucleación térmica: Cuando los núcleos aparecen a diferentes tiempos (núcleos poco afines al fundido). Genera cristales de tamaño heterogéneo.

4.1. Nucleación heterogénea

Para que los núcleos heterogéneos formen cristales deben cumplir:

- Tener una T_m mayor que la de los polímeros.
- Ser inmiscibles con el polímero fundido.
- Ser no volátiles.
- Ser químicamente inertes.
- Tener capacidad de reducir la tensión superficial de la interfase.

A nivel industrial es frecuente que los polímeros cristalicen a partir de agentes nucleantes que originan nucleación heterogénea atérmica, originando cristales de tamaños similares y por tanto mejores propiedades mecánicas.

Estos agentes nucleantes tienen efecto sobre la cinética de cristalización y en muchos casos también sobre la morfología de los cristales (axialitas, esferulitas, etc.) y pueden dar lugar a polimorfismos.

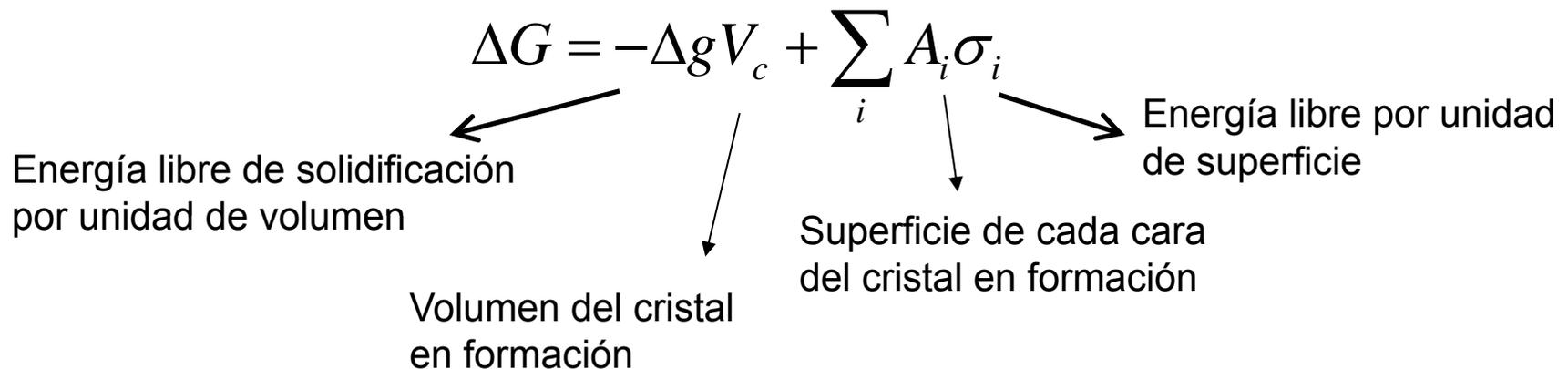
Ejemplos de agentes de nucleación: sales alcalinas o alcalinotérreas, aluminio, cuarzo, grafito...

4.2. Nucleación homogénea

Toda nucleación homogénea comienza con la aparición de unos embriones antes de que se formen los núcleos. Los embriones se forman y se destruyen continuamente hasta llegar a un tamaño crítico, y únicamente cuando se alcanza dicho tamaño crítico se origina la formación del cristal (núcleo estable).

Analizando las teorías termodinámicas de la nucleación, la energía libre de Gibbs que controla el proceso, tiene dos contribuciones:

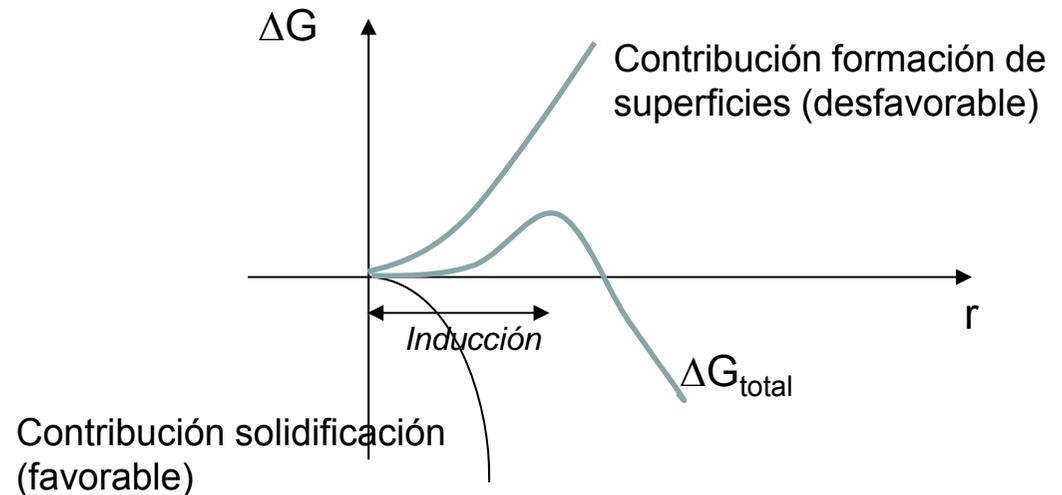
- La solidificación (proceso favorable $T < T_m$): $-\Delta g V_c$
- La formación de nuevas superficies (proceso desfavorable): $\sum_i A_i \sigma_i$



Considerando un núcleo con forma esférica:

$$Volumen = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma$$



- Cuando r es pequeño el término superficial prima sobre el volumétrico.
- Al aumentar el radio el término volumétrico es más importante que el superficial.

Para llegar a un núcleo estable hay que superar una barrera de la energía libre, es decir, existe un radio mínimo para que ΔG se haga negativo y el proceso de crecimiento se produzca.

$$\frac{\partial G}{\partial r} = -\frac{4}{3} \pi r_{crit}^2 \Delta g + 4\pi r_{crit} \sigma = 0$$

$$r_{crit} = \frac{2\sigma}{\Delta g}$$

A cada temperatura de cristalización le corresponderá un r_{crit} .

5. Teorías de la cinética de cristalización

La cinética del proceso de cristalización puede ser estudiada desde dos puntos de vista diferentes:

❑ **Macroscópico:** estudia el paso de líquido a sólido como un proceso global, es decir, no estudia los aspectos moleculares (**Teoría de Avrami**).

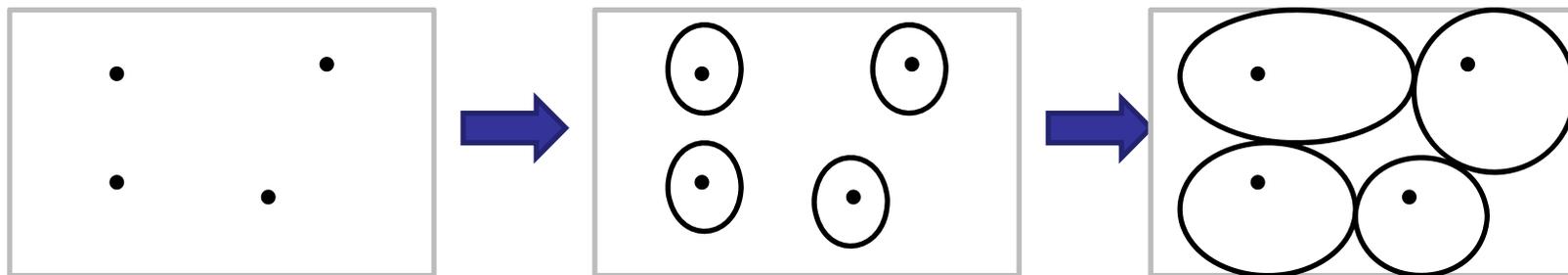
❑ **Microscópico:** para estudiar el cambio de fase sólo examina aspectos moleculares y permite predecir la estructura microscópica de los cristales y su velocidad de crecimiento (**Teoría de Lauritzen-Hoffman**).

5.1. Teoría de Avrami

Esta teoría surge de la teoría de Avrami de la cinética de cambios de fase y de la de Evans del crecimiento de los núcleos de corrosión en metales, posteriormente adaptadas por Meares y Hay a los polímeros cristalizables.

El mecanismo de cristalización que plantea Avrami es el siguiente :

A partir de los núcleos se forman los cristales que se van extendiendo a toda la masa del polímero con un crecimiento circular como el crecimiento de ondas de choque. Cuando contactan las esferulitas la teoría sigue considerando el crecimiento como libre, por lo que esta teoría es únicamente aplicable para la cristalización primaria.



Avrami se basó en que la fracción de material no cristalizado, $1 - \phi_c$, podía calcularse como la probabilidad de que transcurrido un cierto tiempo de cristalización, t , no hubiera pasado ninguna esferulita en crecimiento por el punto P:

$$e^{-E} = 1 - \phi_c$$

Siendo E el número de frentes cristalinos generados en el cristal. E fue calculado para diferentes tipos de cristalización, atérmica con crecimiento esférico libre, térmica con crecimiento esférico libre, etc. Las ecuaciones que obtuvo en todos los casos tienen la siguiente forma:

$$1 - \phi_c = \exp(-Kt^n) \quad \text{Ecuación general de Avrami}$$

donde n y k son constantes obtenidas empíricamente que dependen del tipo, velocidad de nucleación y de la cinética de cristalización.

n se conoce como el índice o exponente de Avrami y puede tomar diferentes valores enteros y fraccionarios con el siguiente significado:

Geometría de crecimiento	Atérmico	Térmico con velocidad crecimiento constante	Térmico con velocidad crecimiento no constante
Unidimensional Lineal	1	2	1
Bidimensional Circular	2	3	2
Tridimensional			
Esférico	3	4	5/2
Fibrilar	≤ 1	≤ 2	-
Láminas circulares	≤ 2	≤ 3	-
Haces	≤ 5	≤ 6	-

5.2. Teorías microscópicas de la cristalización

La teoría de la cinética de cristalización global o teoría de Avrami analiza la velocidad de cristalización desde un punto de vista macroscópico y da buenos resultados para la cinética global del proceso de cristalización (aplicada a nivel industrial), pero no aporta información sobre la estructura molecular del modelo cristalino o la estructura de las esferulitas formadas.

Las teorías microscópicas sin embargo, emplean un punto de vista microscópico para analizar la velocidad de cristalización.

Los resultados experimentales, que hay que tener en cuenta a la hora de desarrollar estas teorías, indican que:

- a) Está ampliamente demostrado que al formarse las cristales las cadenas poliméricas se van doblando unas sobre otras.
- b) La distancia, l (periodo), entre los bucles de cadenas es constante.
- c) Esta distancia es inversamente proporcional a la temperatura de cristalización, T_c .

Los modelos teóricos son de dos tipos:

- o **Termodinámicos o de equilibrio**
- o **Cinéticos**

Teorías termodinámicas – Explican el aumento del espesor del cristal al aumentar la temperatura. Dado que son modelos termodinámicos, se imponen condiciones de reversibilidad. Por lo que, al producirse un templado a una temperatura inferior el espesor (periodo) debería disminuir, algo que experimentalmente se ha demostrado que no sucede. Además, estas teorías fallan en la predicción de los valores del periodo.

Teorías cinéticas – Estas teorías son las más exactas y suponen que las cadenas se encuentran en la conformación de mínima energía, es decir, totalmente extendida. Al cristalizar, parte de la cadena se dobla del modo más rápido. El proceso de doblarse se ve impulsado por la cinética y no por ser configuración más estable. Esta dependencia cinética es capaz de describir el incremento del espesor debido al templado.

Entre las teorías cinéticas, la más importantes es la **Teoría de Lauritzen-Hoffman**.

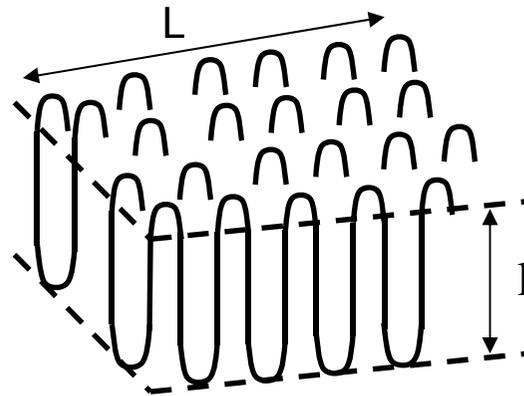
5.2.1. Teoría de Lauritzen-Hoffman

La teoría de Lauritzen-Hoffman, la más aceptada de las teorías microscópicas, admite que los cristales estudiados no son termodinámicamente estables, sino metaestables.

Esta teoría permite calcular el crecimiento radial en función de la temperatura o el subenfriamiento ($T_m - T_c$), así como la temperatura de fusión en el equilibrio, T_m^0 (la temperatura correspondiente a un polímero totalmente extendido y en condiciones controladas).

La teoría parte de suponer un mecanismo que corresponde bien con lo que se observa en la práctica: 1) nucleación y 2) transporte de segmentos a la superficie de crecimiento. Considera que estos dos fenómenos son activados y requieren cierta energía de activación, $\Delta G'$ (transporte) y $\Delta G''$ (nucleación).

Al analizar el crecimiento de un cristal a partir de un núcleo ya formado, la lámina de cristal crece porque sobre su borde va depositándose cadena polimérica. Esta teoría trata de averiguar cuál es el valor del periodo (l) que resulta más probable para el crecimiento lateral de la lámina.

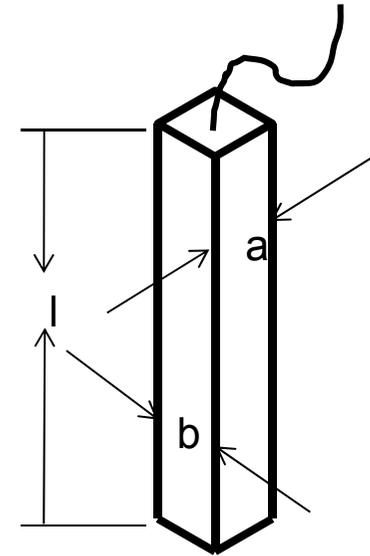


Generalmente, para alcanzar la longitud L del sustrato las cadenas se doblarán, " l ", y será necesario más de una cadena para cubrir dicha longitud, así que se irán colocando una a continuación de otra y así sucesivamente.

Asimilando una cadena a un prisma de anchura “a”, grosor “b” y longitud “l”.

La energía de Gibbs de cristalización del proceso por sección de cadena, puede definirse como:

$$\Delta G = 2bl\sigma + 2ab\sigma_e - abl\Delta g$$



$$2bl\sigma$$



Trabajo necesario para formar dos caras contiguas.
 σ , Energía libre por unidad de cara contigua.

$$2ab\sigma_e$$



Trabajo necesario para formar la base del prisma.
 σ_e , Energía libre por unidad de base.

$$-abl\Delta g$$



Variación de la energía libre para la formación del volumen “abl” del prisma.

Δg , variación de la energía libre por unidad de líquido subenfriado y volumen de cristal.

La cristalización avanzará depositándose tras cada doblez un nuevo tramo de cadena si la energía de cristalización es superior al aumento de energía superficial, es decir si:

$$l \geq 2\sigma_e / \Delta g$$

Por lo tanto, existe un valor mínimo de l para que la cristalización progrese. Pero a su vez existe un valor óptimo de l para el que la velocidad con la que se depositan las cadenas es máxima, l^* , y se demuestra que este valor corresponde con la siguiente expresión:

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} + \frac{KT}{a\sigma}$$

Esta expresión permite llegar a deducir la variación del tamaño del cristal con la temperatura de cristalización:

$$l^* = \frac{KT_c}{a\sigma} + \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h(T_m^0 - T_c)}$$

Como el primer sumando de esta expresión normalmente es bastante menor que el segundo, se suele aproximar que:

Δh es el calor latente de cristalización
 K es la constante de Boltzmann

$$l^* \sim (T_m^0 - T_c)^{-1}$$

Expresión teórica que concuerda con la dependencia experimental observada entre el espesor de los cristales y el subenfriamiento.

Esta teoría también predice la dependencia experimentalmente encontrada entre la velocidad de crecimiento radial de las esferulitas, G y el subenfriamiento, $T_m^0 - T_c$, y diferencia tres regímenes de cristalización (I, II y III) dependiendo del subenfriamiento y de la relación entre la velocidad de nucleación secundaria¹ y la velocidad de crecimiento del cristal.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{m \sigma_e \sigma T_m^0}{kT \Delta h \Delta T}\right)$$

Donde m adopta el valor de 4 ó 2 según se trate de régimen I-III ó II respectivamente. ΔT es el subenfriamiento, K es la constante de Boltzmann, G_0 es un factor no dependiente de la temperatura, Δh es la entalpía de fusión por unidad de masa y ΔE^* es la energía de activación para el transporte interfacial de los eslabones hasta el frente de crecimiento.

¹ Se denomina nucleación primaria a la aparición de núcleos estables a partir del fundido y nucleación secundaria a la formación de un núcleo cristalino sobre las caras de núcleos cristalinos ya existentes.

Regímen I de cristalización: La velocidad de nucleación es lenta en relación a la velocidad de crecimiento lateral del cristal. Tiene lugar preferentemente a subenfriamientos pequeños.

Regímen II de cristalización: La velocidad de crecimiento lateral es comparable a la velocidad de nucleación. Tiene lugar preferentemente a subenfriamientos intermedios.

Regímen III de cristalización: La velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento lateral del cristal. Tiene lugar preferentemente a subenfriamientos grandes.