

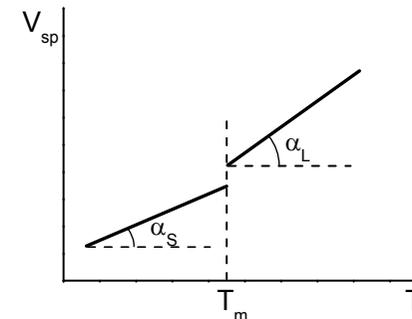
Fusión

1. Temperatura de fusión

Los polímeros semicristalinos, como otras sustancias cristalinas, funden al llegar a una cierta temperatura. Es decir, si se calienta suficientemente un cierto polímero cristalino éste adquirirá propiedades de un líquido (mecánicas, físicas, estructurales...) perdiendo su orden interno. Por lo tanto, la fusión es una característica muy importante en los polímeros cristalinos, ya que marca su límite de aplicabilidad.

Como ya se ha mencionado, la fusión es una transición de primer orden, es decir, la primera derivada de la energía libre, el volumen y la entalpía no son continuas. Por lo que, midiendo el cambio de estas propiedades con la temperatura se puede determinar la temperatura de fusión de una muestra polimérica, como por ejemplo:

- Variación de entalpía → Calorimetría (DSC)
- Variación del volumen → Dilatometría



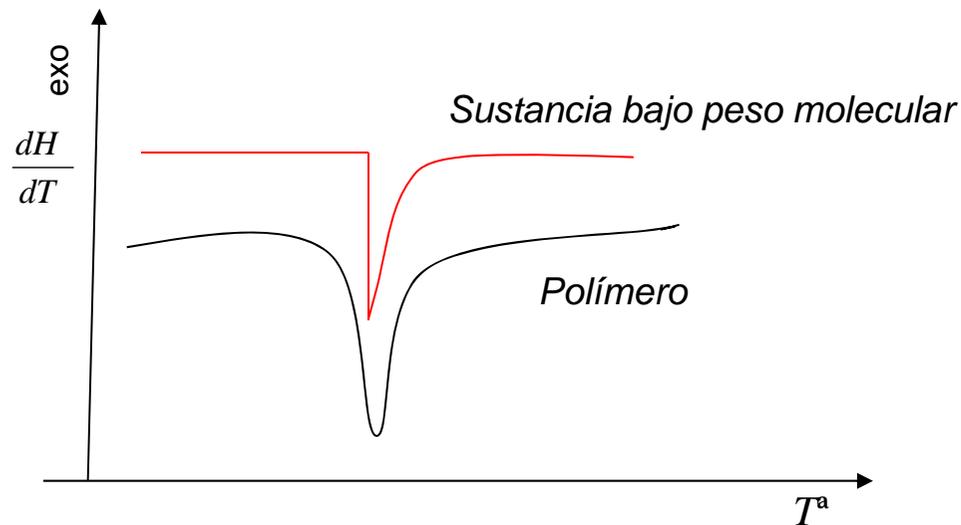
No obstante la fusión no se da en todo el polímero semicristalino, sino en la zona cristalina del mismo.

El proceso de fusión de polímeros se diferencia del de sustancias de bajo peso molecular en :

- a) tiene lugar en un intervalo de temperaturas.
- b) depende de su historia térmica.
- c) se ve influenciado por la velocidad de calentamiento.

a) Intervalo de temperatura

Dado que los polímeros son semicristalinos, presentan zonas amorfas y sus cristales son heterogéneos e imperfectos y presentan diferente tamaño, su fusión tiene lugar en un amplio intervalo de temperatura, a diferencia de los cristales de bajo peso que funden en un intervalo muy estrecho de temperaturas.



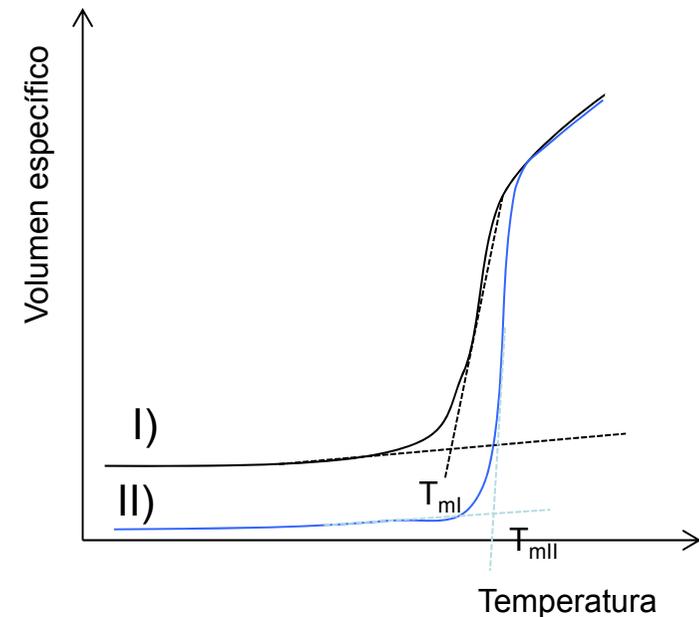
b) Historia térmica

La fusión de un polímero se ve condicionada por su historia térmica.

Supongamos que tenemos dos muestras, ambas fundidas pero cristalizadas por dos métodos diferentes:

La primera muestra por medio de un enfriamiento rápido (I) (1 hora) y la segunda muestra por medio de una cristalización isoterma a lo largo de un periodo largo (II) (1 mes). De acuerdo con el carácter cinético del proceso de cristalización, los cristales obtenidos a partir del segundo método serán mejores, mayores y más regulares, que los obtenidos por el primer método, ya que las cadenas tendrán mayor tiempo para ordenarse.

Por lo tanto, cuando el polímero tiene más tiempo para cristalizar, el empaquetamiento de las cadenas será mejor y éstas tendrán menor volumen específico. En consecuencia mayor será la cristalinidad del polímero, mayor la temperatura de fusión y más estrecho será su intervalo de temperatura de fusión.



c) Velocidad de calentamiento

Si se utilizan dos muestras de un mismo polímero, con idéntica historia térmica, y se mide la temperatura de fusión de cada una de ellas a una velocidad de calentamiento diferente, la temperatura de fusión obtenida para cada una de las muestras será también distinta.

Si el calentamiento es lento la muestra puede sufrir un proceso de templado, en el que los cristales aumentan de tamaño, mientras que si el proceso de calentamiento es rápido la muestra no tiene tiempo para que se ordenen sus cadenas.

En consecuencia, procesos de calentamiento lentos durante la medida de la temperatura de fusión de una muestra (un polímero) originan un valor superior de la misma.

2. Temperatura de fusión en equilibrio (T_m^0)

La fusión supone el cambio de fase entre el sólido y el líquido que se encuentran en equilibrio termodinámico. Sin embargo, dado que la fase cristalina en polímeros no se encuentra en su estado termodinámico más estable, es decir la configuración que adopta no es la termodinámicamente más estable, sino la cinéticamente más favorecida, T_m no corresponde con la temperatura de equilibrio termodinámico, sino con la temperatura real de fusión de un cristal de espesor finito l , obtenido por doblez de las cadenas poliméricas.

Por ello es necesario definir una temperatura de fusión en el equilibrio, T_m^0 , que correspondería a la temperatura de fusión de los hipotéticos cristales de espesor infinito (sin dobleces de cadena) en una situación de perfecto equilibrio con su fundido.

La temperatura de fusión, T_m , obtenida experimentalmente es menor que T_m^0 , dado que los cristales no serán perfectos. Cada polímero tiene una T_m^0 característica, siempre la misma e independiente de su historia térmica

En T_m^0 la fase líquida y sólida están en equilibrio y, por lo tanto, la variación de la Energía libre de Gibbs será cero:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T_m^0 \cdot \Delta S \quad \Rightarrow \quad T_m^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

¿Cómo determinar esta temperatura de fusión hipotética?

Los valores de $T^{\circ}m$ se pueden determinar mediante diferentes métodos de extrapolación:

- Extrapolación a partir de moléculas pequeñas.
- Extrapolación a partir de la temperatura de fusión de los cristales no perfectos.
- Extrapolación a partir de la temperatura de fusión obtenida a partir de la temperatura de cristalización (Hoffman-Weeks).

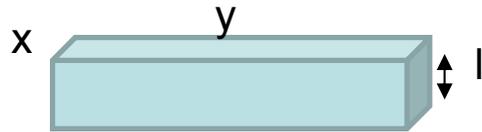
1. Extrapolación a partir de moléculas pequeñas

Este método propone medir las temperaturas de fusión en el equilibrio de moléculas de bajo peso molecular y extrapolar a un peso molecular infinito, suponiendo así que el peso molecular del polímero será ese. Este método resulta adecuado sólo para polímeros lineales sencillos tales como polietileno y poli(óxido de etileno).

2. Extrapolación a partir de cristales no perfectos (diferentes periodos)

Este método está basado en la dependencia del espesor de los cristales, l , y T_m .

Dado un cristal laminar en forma de prisma rectangular de espesor l y superficie lateral xy :



Siendo σ_e la energía libre de Gibbs superficial por unidad de área superior e inferior, y σ_{es} la energía libre de Gibbs superficial por unidad de área lateral:

La variación de la Energía libre de Gibbs para la fusión de este cristal presenta dos contribuciones, la correspondiente al proceso de fluidificación (desfavorable) y al de la desaparición de superficies (favorable), al contrario que en el caso de la cristalización:

$$\Delta G_{\text{fusión}} = \Delta G_{\text{superficial}} + \Delta G_{\text{fluidificación}} = - \sum_i A_i \sigma_i + \Delta g V_c$$

Δg : Energía libre de solidificación por unidad de volumen

V_c : Volumen del cristal en formación

A_i : Superficie de cada cara del cristal en formación

σ_i : Energía libre por unidad de superficie

$xy l \Delta g$

$$2xy\sigma_e + 2xl\sigma_s + 2yl\sigma_e +$$

Por tanto, despreciando la contribución de las caras laterales frente a las frontales:

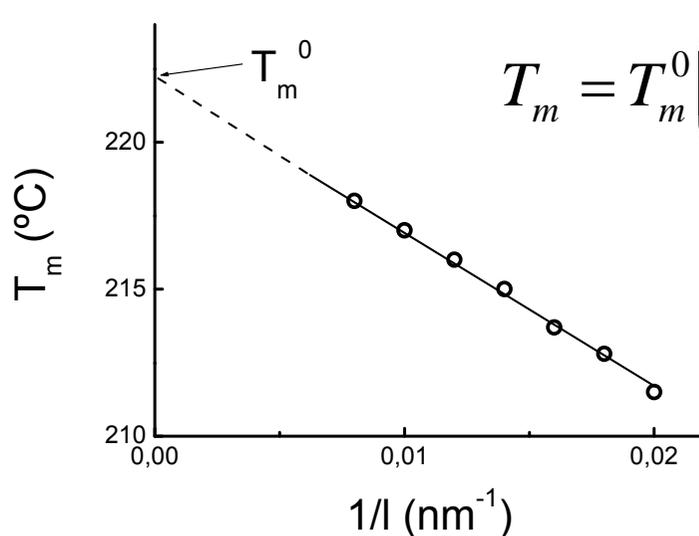
$$\Delta G = -2xy\sigma_e + xyl\Delta g \quad \text{Por unidad de volumen} \quad \Delta G = \frac{-2\sigma_e}{l} + \Delta g$$

En el equilibrio, la variación de la energía libre de Gibbs en la fusión es cero, y la temperatura de fusión es T_m^0 para el cristal infinito y T_m para el cristal finito.

$$\text{Así en } T_m^0: \quad \Delta g = 0 = \Delta h - T_m^0 \Delta s \quad \text{y} \quad T_m^0 = \frac{\Delta h}{\Delta s} \quad (I)$$

$$\text{Así en } T_m: \quad \Delta g - 2\sigma_e/l = \Delta h - T_m \Delta s \quad \Rightarrow \quad T_m = \frac{\Delta h - \frac{2\sigma_e}{l}}{\Delta s} \quad (II)$$

Por combinación de (I) y (II) se obtiene:



$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h} \right)$$

Si se representan los valores del inverso del periodo, l , frente a la temperatura de fusión, es posible obtener por extrapolación T_m^0 .

Esta expresión teórica que relaciona T_m y l , se ajusta a la relación experimental encontrada entre el espesor de los cristales y la temperatura de fusión.

3. Extrapolación a partir de la temperatura de fusión obtenida a partir de la temperatura de cristalización (Hoffman-Weeks).

Como la temperatura a la que funde un polímero depende de su historia térmica, es decir, de la temperatura a la que ha cristalizado, Hoffman y Weeks encontraron que:

$$T_m^0 - T_m = \phi' (T_m^0 - T_c)$$

T_m^0 : Temperatura de fusión en el equilibrio

T_m : Temperatura de fusión

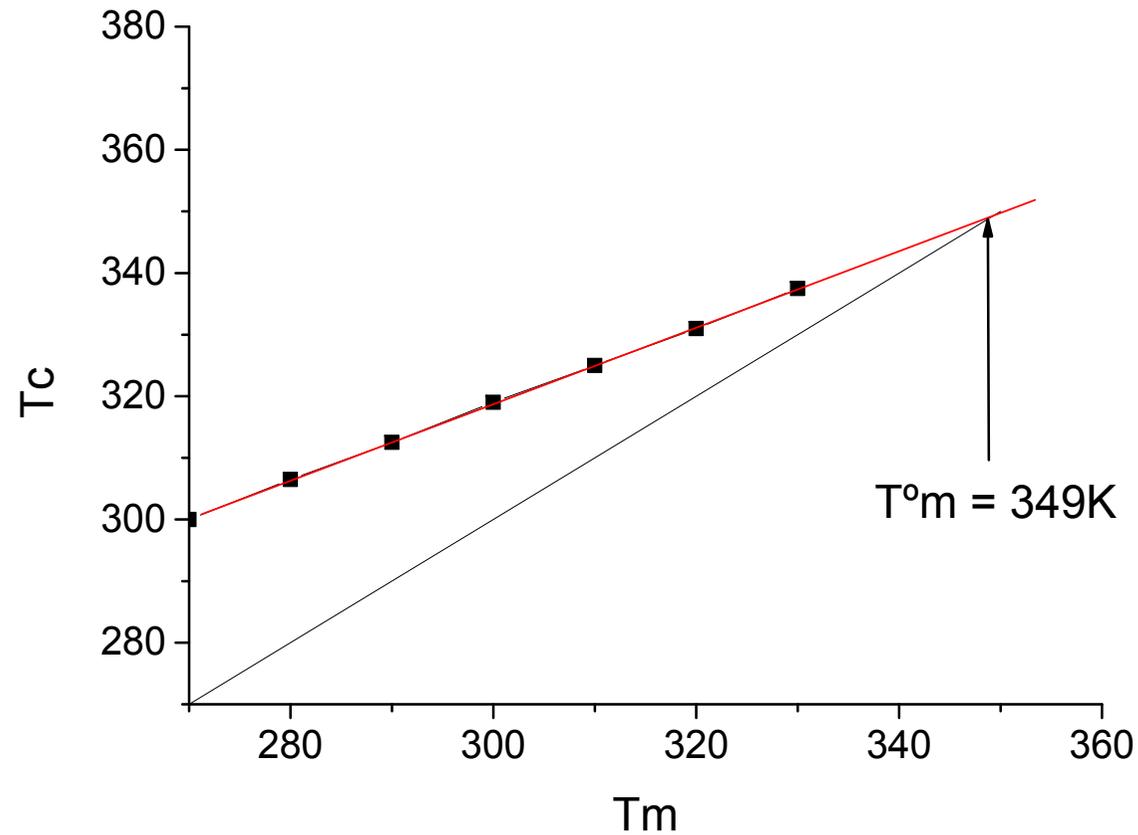
T_c : Temperatura de cristalización

$0 < \phi' < 1 \Rightarrow$ Parámetro de estabilidad, que define la estabilidad del cristal.

Si ϕ' es 0, $T_m^0 = T_m \rightarrow$ la estabilidad del cristal es máxima. Termodinámicamente estable.

Si ϕ' es 1, $T_m = T_c \rightarrow$ El cristal funde a la misma temperatura que cristaliza. Los cristales serán imperfectos.

La mayor parte de las veces el parámetro de estabilidad tiene un valor entorno a 0,5.



Extrapolación realizada para obtener el valor de T_m^0 . Se representan los valores obtenidos de temperatura de fusión frente a los valores de cristalización, el punto de corte entre la recta obtenida a partir de estos puntos con la recta para la cual $T_m = T_c$ dará el valor de la temperatura de fusión termodinámica.

3. Temperatura de fusión y estructura química

Desde un punto de vista termodinámico considerando a la fusión como un proceso en equilibrio su entalpía se definiría como:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

Esta expresión recoge la relación entre T_m y la estructura química de un polímero.

- Entalpía de fusión (ΔH_u): es la cantidad de calor que hay que dar para romper las fuerzas que mantienen la estructura del cristal, es decir, dependerá directamente de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas.
- Entropía de fusión (ΔS_u): al fundirse la cadenas de polímero se desordenan, es decir, pasan de un estado ordenado a uno desordenado, por lo que la entropía aumenta. Cuanto mayor sea el número de configuraciones (menor rigidez) que pueda adoptar la cadena en el estado fundido mayor será el cambio de entropía.

Por tanto, la temperatura de fusión está relacionada con la estructura química de las cadenas del polímero. Es complicado definir los factores que tienen influencia directa en la temperatura de fusión dado que estos factores están interrelacionados entre sí. Sin embargo, se puede concluir que la temperatura de fusión está íntimamente relacionada con las fuerzas intermoleculares entre las cadenas y la flexibilidad de éstas, de forma que al aumentar las fuerzas intermoleculares y la rigidez de las cadenas la temperatura de fusión también aumenta.

Flexibilidad

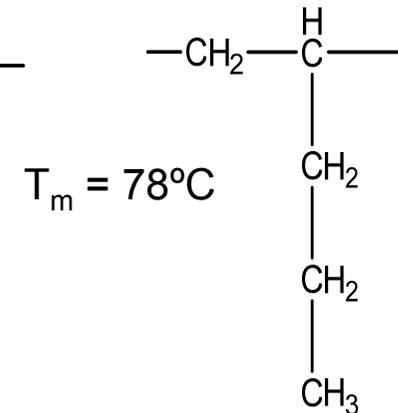
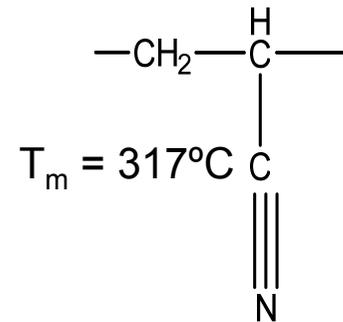
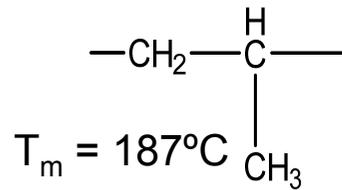
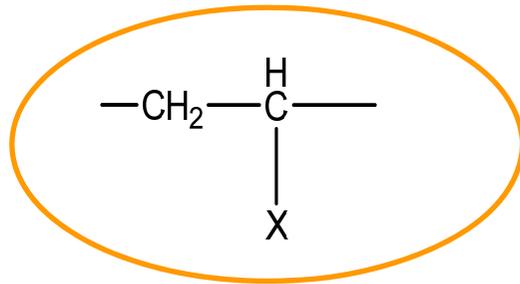
Cuando las cadenas del polímero son muy flexibles ΔS es alta, por lo que, T_m será baja.

- Analizando las cadenas:

Unidad repetitiva	T_m (°C)
a) $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	137-146
b) $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$	67
c) $\text{---CH}_2\text{---}$  $\text{---CH}_2\text{---}$	397
d) $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---NH---}$	330

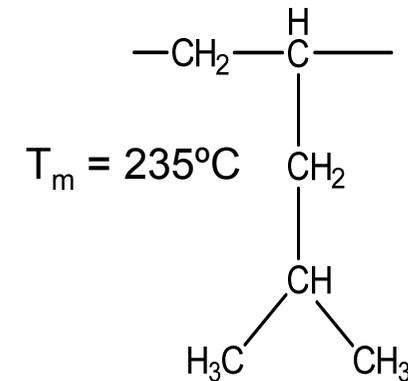
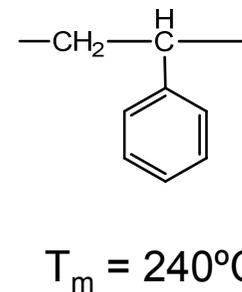
Efectivamente los valores de T_m observados para cadenas flexibles (a, b) son inferiores a los de aquellos con estructura rígida (c, d).

- Analizando los grupos laterales:



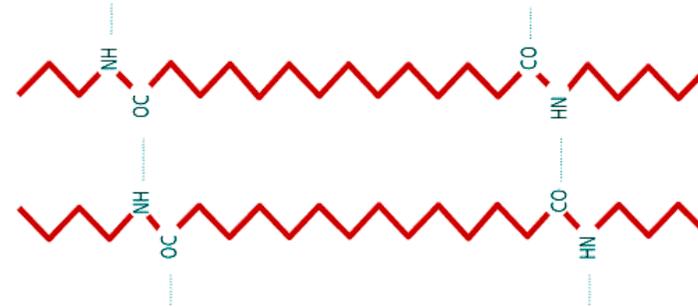
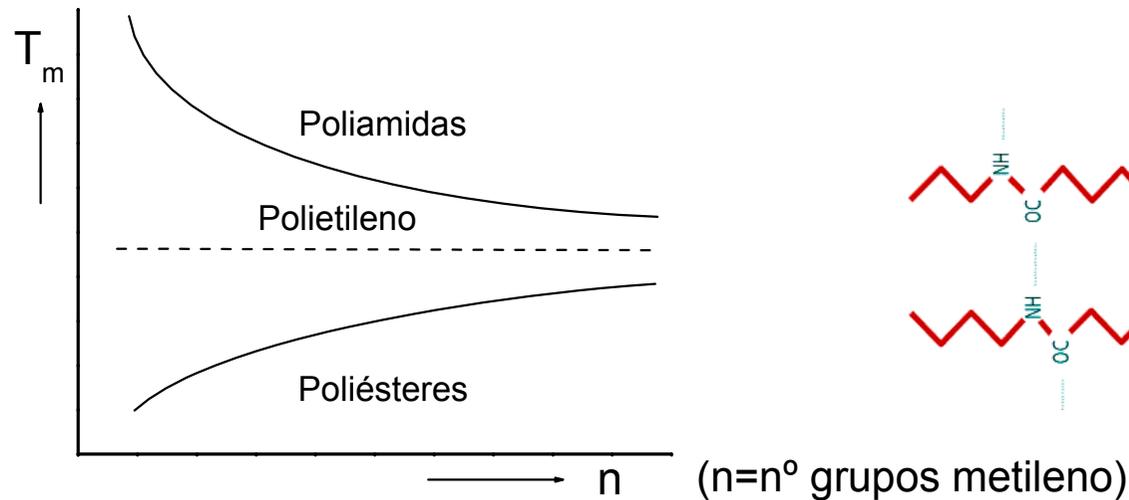
Sustituyentes rígidos y voluminosos que impiden la rotación implican un ΔS inferior y consecuentemente una mayor T_m .

Sustituyentes largos y flexibles, cuanto más largos sean presentarán una menor T_m dado que mayor será su flexibilidad



Fuerzas intermoleculares

Cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares ΔH es mayor por lo que mayor es T_m .



- **Poliámidas.** Al aumentar el número de enlaces $-\text{CH}_2-$ entre los grupos amida la temperatura de fusión disminuye. Entre los grupos $-\text{NH}-$ de una cadena de poliámidas y los grupos $-\text{CO}-$ de otra cadena vecina se forman enlaces de hidrógeno, por lo que, al aumentar la cadena carbonada se forman menos enlaces de hidrógeno. Así, la reducción de las fuerzas intermoleculares conlleva una disminución en la temperatura de fusión.

- **Poliéster.** En este caso se da el fenómeno contrario, al aumentar la cadena carbonada la temperatura de fusión aumenta. Esto se debe a que la rigidez de la cadena aumenta al aumentar la longitud de la cadena alifática. Para longitudes de cadena larga en los poliésteres se observa que prevalece la rigidez de los enlaces C-C frente a los C-O-. Así, cuanto mayor sea el número de grupos metileno más se asemejan en su estructura a un polietileno.

4. Influencia de la ramificación y del peso molecular

Peso molecular

Al aumentar el peso molecular T_m aumenta, pero llegará un peso para el cual ya no variará.

Ramificaciones

En general, las ramificaciones reducen el grado de cristalinidad, por lo que, también reducirán T_m .

Estos hechos pueden ser atribuidos a que tanto los polímeros con bajo peso molecular como los altamente ramificados presentan muchos finales de cadena, que tienen estructura química diferente del resto de la cadena. Se puede considerar que estos finales de cadena son impurezas para la cristalización que llevan a un valor final de T_m inferior.

Análisis termodinámico

Si el peso molecular es pequeño el número de extremos de cadena será grande, similar a una cadena ramificada, lo que dificulta la cristalización del polímero. Considerando a los grupos finales como impurezas, que el sistema se comporta como ideal, para valores pequeños de X_B se observa que se cumple la siguiente relación:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} X_B$$

R - cte. de los gases reales

ΔH_u - entalpía de fusión molar de la unidad repetitiva

X_B - fracción molar de impureza

Para un polímero lineal, la relación entre T_m y el peso molecular se obtiene fácilmente:

Para un polímero lineal por cada cadena hay dos grupos finales

$$X_B = \frac{2}{X_n}$$

X_n - grado de polimerización

Por tanto, sustituyendo en la expresión anterior:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{2}{X_n}$$

Cuando X_n aumenta, la dependencia de T_m y P_m disminuye. $X_n = \infty$, $T_m = T_m^0$