

MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE POLI(ESTIRENO-*co*-ANHÍDRIDO MALEICO) Y POLI(ϵ -CAPROLACTONA) (SMA/PCL)

Vittoria Balsamo^{1*}, Laura M. Gouveia¹, Lenin Herrera¹, Estrella Laredo², Bernardo Méndez³

1: Grupo de Polímeros USB, Universidad Simón Bolívar, Dpto. Ciencia de los Materiales, Aptdo. 89000, Baruta 1080, Edo. Miranda, Venezuela.

2: Grupo de Física de Sólidos, Universidad Simón Bolívar, Dpto. de Física, Aptdo. 89000, Baruta 1080, Edo. Miranda, Venezuela.

3: Laboratorio de RMN, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Aptdo. 47102, Caracas 1041-A, Venezuela.

* E-mail: vbalsamo@usb.ve

Recibido: 17-Abr-2005; Revisado: 30-Mar-2006; Aceptado: 09-May-2006

Publicado On-Line el 19-May-2006

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Dada la versatilidad de la Policaprolactona (PCL) para la elaboración de mezclas poliméricas, éste polímero fue mezclado con un componente amorfo, el Poli(Estireno-*co*-Anhídrido Maleico) (SMA) con 14% p/p de anhídrido maleico (SMA14). Se encontró que el sistema SMA14/PCL es miscible en la zona amorfa en todo el rango de composiciones, demostrándose mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier y Resonancia Magnética Nuclear que tal miscibilidad es producto de interacciones físicas y no de reacciones químicas entre los componentes. El comportamiento térmico de este sistema depende de la composición, siendo posible la obtención de mezclas que cristalizan durante el enfriamiento, mezclas que no cristalizan y mezclas que cristalizan en frío. La miscibilidad se refleja en la depresión de la temperatura de fusión y cristalización de la fracción de PCL a medida que se incrementa el contenido de SMA14, y la presencia de una única T_g ubicada a temperaturas intermedias a las de los polímeros puros, las cuales se ajustan bien a lo predicho por la ecuación de Fox, especialmente a altos contenidos de SMA14. Los resultados morfológicos mostraron la formación de esferulitas con *banding* sin evidencias de segregación interesferulítica del componente amorfo producto del mezclado de los componentes a nivel molecular.

Palabras Claves: Polimezclas, Policaprolactona, Miscibilidad, Cristalización

Abstract

Due to the versatility of the Polycaprolactone (PCL) for the preparation of polymer blends, we blended it with an amorphous component, Poly(Styrene-*co*-Maleic Anhydride) (SMA) containing 14% wt of maleic anhydride. We found that the polymer blend system SMA14/PCL is miscible in the amorphous region in the whole composition range. It was demonstrated through Fourier Transformed Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance that such miscibility results from physical interactions and not from chemical reactions between the components. The thermal behaviour of this system depends on composition, with a variety of results from blends that crystallize on cooling, blends that do not crystallize to blends that cold-crystallize. The miscibility leads to a depression of the melting and crystallization temperatures of the PCL fraction as the SMA14 content increases. The existence of a single T_g located at temperatures in between those of the neat polymers evidences the miscibility on a macroscopic scale. These temperatures can be well predicted by using the Fox equation, especially for high SMA14 contents. The morphological results showed the formation of *banded spherulites* without interspherulitic segregation of the amorphous component as a result of the molecular mixing of the components.

Keywords: Polyblends, Polycaprolactone, Miscibility, Crystallization

1. INTRODUCCIÓN

Las mezclas de polímeros se han desarrollado con la finalidad de obtener materiales con propiedades mejoradas o, en algunos casos, para reducir el costo de un polímero en particular. Desafortunadamente,

la mayoría de los pares de polímeros químicamente diferentes son inmiscibles y la mezcla resulta usualmente en materiales que están separados en fases y que poseen una interfase polímero-polímero muy débil. Esto trae como resultado la obtención de

materiales con propiedades mecánicas pobres. La Poli(ϵ -Caprolactona) (PCL) es un polímero semicristalino excepcional en este sentido debido a su miscibilidad con una variedad de materiales. Se conoce su miscibilidad con Poli(Cloruro de Vinilo) (PVC) [1], Polietileno Clorado (CPE) [2], Polihidroxietér de Bisfenol A (Phenoxi) [3], Policarbonato (PC) [4,5] y oligómeros de Poliestireno (PS) [6], entre otros.

Las mezclas de PCL con oligómeros de PS exhiben un diagrama de fases del tipo *UCST* (*Upper Critical Solution Temperature*), mientras que las mezclas con PS de alto peso molecular son inmiscibles [6,7]. Para mejorar la miscibilidad en este último caso se requiere entonces de la incorporación en la cadena de PS, ya sea por copolimerización o por modificación química, de grupos funcionales que incrementen las interacciones entre los componentes. La copolimerización de estireno con acrilonitrilo (SAN) ha demostrado ser una vía efectiva para introducir grupos que interactúan y hacen posible que el PS forme una mezcla miscible con la PCL [8-19]. Otra alternativa más reciente ha sido la de mezclar PCL con PS copolimerizado al azar con anhídrido maleico (SMA); sin embargo, son escasos los estudios publicados sobre este tipo de mezclas [20-22]. Es por lo tanto objetivo de este trabajo estudiar en profundidad la capacidad de miscibilización de la PCL con SMA y los efectos que de ello se derivan. Vale la pena mencionar que además de esta afinidad hacia otros sistemas poliméricos, la PCL exhibe interesantes propiedades como atoxicidad, impresibilidad, sellabilidad y resistencia mecánica a bajas temperaturas, las cuales hacen de este material un excelente candidato para emplearse en polimezclas. Se trata entonces de investigar una mezcla amorfo/semicristalina en la cual el componente amorfo es un copolímero de estireno con 14% p/p de anhídrido maleico (SMA14).

Uno de los criterios ampliamente empleado para la determinación de la miscibilidad en mezclas consiste en la determinación de la temperatura de transición vítrea, T_g . Este se basa en el hecho de que la existencia de una única T_g , intermedia entre las de los componentes puros, es indicativa de miscibilidad a escala macroscópica, aún cuando pueden existir heterogeneidades locales con escalas relevantes del orden del largo del segmento de Kuhn [23]. Cuando el sistema está constituido por dos fases se espera la aparición de dos regiones cuyas T_g están

desplazadas (miscibilidad parcial) con respecto a los componentes puros. Por el contrario, se habla de inmiscibilidad cuando existe una segregación completa de los componentes y se detectan dos T_g , cada una de las cuales está muy cerca del componente puro [24,25].

La presencia en una mezcla de un componente semicristalino implica que procesos como el de la fusión y cristalización serán fuertemente afectados por la presencia del otro componente, con un efecto sobre las propiedades finales su utilidad. El propio hecho de la cristalización de uno de los componentes favorece la existencia de inmiscibilidad en el estado sólido, aún cuando la mezcla en el estado líquido sea termodinámicamente miscible [20]. La posibilidad de cristalización de uno de los componentes representa con frecuencia un inconveniente al aplicar el criterio de una única T_g en la determinación de la miscibilidad debido a las variaciones en composición de la zona amorfa, a la reducción de la variación del calor específico, ΔC_p , en la región de transición vítrea y a la posibilidad del solapamiento de varias transiciones [26]. Otro criterio que suele emplearse, entonces, es el de la determinación de la depresión de la temperatura de fusión, T_m , de la fase semicristalina [27,28].

En las mezclas que poseen una ventana de miscibilidad, la morfología también se ve influenciada por la cinética de cristalización y el proceso de separación de fases, generándose nuevas morfologías producto de la competencia entre los procesos de cristalización y separación de fases [27].

Como se aprecia de lo anterior, el estudio de mezclas amorfo/semicristalina puede resultar muy complejo y, por tanto, se requiere del uso de técnicas muy variadas que van desde aquellas que analizan las propiedades térmicas y morfológicas, hasta el uso de técnicas espectroscópicas para investigar si la miscibilidad es debida a interacciones físicas o químicas entre los componentes. En este trabajo se hace uso de esta amplia variedad de técnicas para analizar el comportamiento del sistema de mezcla SMA14/PCL.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales empleados en este trabajo fueron

Poli(ϵ -Caprolactona) (PCL), Tone-787, suministrada por la empresa Union Carbide, y Poli(Estireno-co-Anhídrido Maleico), con 14% p/p de anhídrido maleico (SMA14) obtenido de la compañía Aldrich. En la Tabla 1 se muestran las características moleculares de estos polímeros obtenidas mediante Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC) en un equipo *WATERS* modelo 150CV, calibrado con estándares de Poliestireno y empleando tetrahidrofurano (THF) como solvente a 40°C.

Tabla 1. Características moleculares de los polímeros usados.

<i>SMA14/PCL</i>	<i>Mn</i> (g/mol)	<i>Mw</i> (g/mol)	<i>D</i>
0/100	73.300	112.000	1,53
100/0	100.000	174.000	1,74

2.2 Preparación de las Mezclas

Las mezclas de diferente composición (SMA/PCL: 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 90/10, 100/0) se prepararon en una miniextrusora monotornillo *ATLAS-LME* acoplada con un sistema de halado *ATLAS-TUP*. Las condiciones de operación de la miniextrusora variaron con la composición de la mezcla, siendo el rango de temperatura empleado en el barril y en el cabezal de 180°C-235°C. Cada mezcla se procesó dos veces, bajo condiciones de operación semejantes, para garantizar la homogeneidad de las mismas.

2.3 Preparación de las Muestras

Se moldearon láminas tanto de los polímeros puros como de las mezclas mediante compresión. El moldeo fue llevado a cabo a diferentes temperaturas (170-195°C) dependiendo de la composición de la mezcla, en una prensa hidráulica, entre placas de acero recubiertas con un material antiadherente (KAPTON®), y luego fueron enfriadas en agua con hielo.

2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se prepararon películas por evaporación de solvente a partir de soluciones en cloroformo al 1% p/v. Luego de evaporado el solvente, se introdujeron las películas en un horno de vacío por 24 horas, a temperatura ambiente, para remover las trazas de

solvente. Los espectros fueron realizados en un Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier *NICOLET* modelo *Magna-IRTM 750*, y fueron analizados empleando el programa ONMIC.

2.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros ¹³C-RMN fueron tomados en un Espectrómetro *JEOL Eclipse 270* (Frecuencia de Resonancia C¹³= 68 MHz) con desacoplamiento total de protones. Las muestras se disolvieron en CDCl₃ y se colocaron en tubos de 5 mm de diámetro. Fue necesario acumular entre 5.000 y 10.000 espectros y un ancho de barrido de 220 ppm (-20 a 200 ppm). Todos los desplazamientos químicos se expresan en ppm respecto a la señal del TMS (tetrametil-silano).

2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para estos ensayos se tomaron muestras de 10 ± 1 mg de las láminas obtenidas por compresión, las cuales fueron colocadas en cápsulas de aluminio. Los barridos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno en un equipo DSC *PERKIN ELMER* modelo *Pyris-1* calibrado con indio y ciclohexano. Para cada mezcla se estudiaron dos muestras. Con el fin de estudiar el comportamiento general se obtuvieron termogramas de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min, en un rango de temperatura de -10°C a 170°C. Las muestras fueron mantenidas a 170°C durante tres minutos, previo al enfriamiento, para así borrar la historia térmica del material.

2.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Mediante un micrófono *REITCHER-JUNG*, se realizaron cortes criogénicos a trozos del extrudado, obteniéndose películas de aproximadamente 3 µm de espesor. Las muestras fueron microtomadas criogénicamente con el fin de evitar la deformación de las películas y poder apreciar la morfología original de las mismas. Las muestras microtomadas fueron colocadas sobre una plancha de calentamiento para realizar el seguimiento del crecimiento esferulítico a distintas temperaturas de cristalización en un Microscopio Óptico de Luz Polarizada *ZEISS* modelo *Mc80*. Cada muestra fue llevada a 120°C para la PCL pura y a 170°C para las mezclas SMA14/PCL, a una velocidad de 60°C/min, y se dejó a esta temperatura durante 5 minutos. Seguidamente, la muestra fue enfriada hasta la temperatura de cristalización, *T_c*, a la misma

velocidad y se mantuvo a T_c hasta que se produjera el choque de las esferulitas, tomando periódicamente imágenes de las esferulitas en crecimiento mediante una cámara digital adaptada al microscopio óptico. El rango de temperaturas empleado para llevar a cabo el estudio fue de 39 a 48°C con un intervalo de 1°C entre cada temperatura.

2.8 Difracción de Rayos X

Las películas de las mezclas y de los homopolímeros fueron estudiadas por Difracción de Rayos X con el fin de cuantificar la presencia de orden tridimensional en ellas. Se utilizó un difractor automático *PHILLIPS*, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada con Ni , con un potencial de aceleración de 40 kV y una corriente de tubo de 40 mA. Los barridos se hicieron de 5° a 40° en 2θ , con una velocidad de 0,02°/s y tiempo de conteo de 1,5 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis Espectroscópico

Los pocos antecedentes existentes sobre mezclas SMA/PCL [20-22] muestran que los componentes son miscibles dependiendo del contenido de anhídrido maleico presente en el SMA. No obstante, los trabajos reportados en la literatura se basan en resultados obtenidos a partir de mezclas preparadas en solución y no se han estudiado, de acuerdo a la búsqueda bibliográfica realizada, mezclas preparadas a partir del fundido, que es el proceso usualmente empleado a nivel industrial. En este último caso, se utilizan temperaturas relativamente altas, por lo que en función de los grupos funcionales presentes en los componentes, podrían ocurrir reacciones químicas entre los grupos anhídrido del SMA14 y los grupos hidroxilo terminales de la PCL tal como se muestra en la Figura 1.

Tal como se discutirá más adelante, las mezclas SMA14/PCL exhiben miscibilidad. Esto es indicativo de la existencia de interacciones entre los componentes que pueden ser de origen tanto físico como químico. Con el fin de dilucidar el origen de tales interacciones se procedió al análisis de las muestras mediante Espectroscopia FTIR y ^{13}C -RMN.

En mezclas inmiscibles usualmente el resultado del espectro es una superposición de los espectros de los

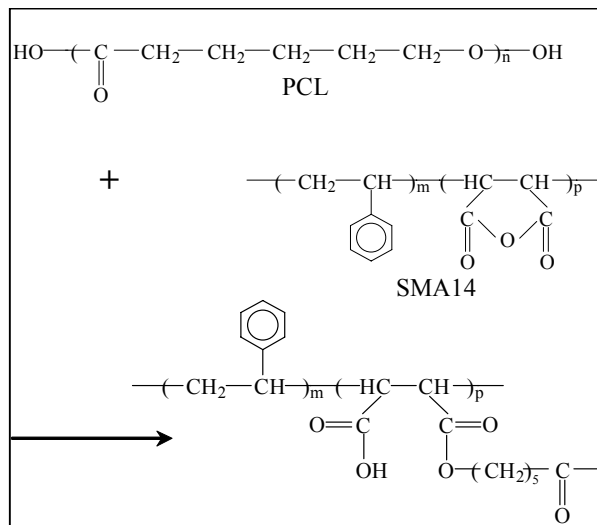


Figura 1. Esquema de posible reacción química entre el SMA14 y la PCL [29].

polímeros puros. Por el contrario, en mezclas miscibles o parcialmente miscibles puede observarse un cambio significativo en la intensidad y/o frecuencia de las bandas, debido a las interacciones entre los distintos grupos [14], así como también la aparición de nuevas señales si ocurren reacciones químicas entre los componentes.

La Figura 2 muestra los espectros FTIR obtenidos tanto para los polímeros puros, como para la mezcla SMA14/PCL 70/30. En la Figura 2a se observa que en 1730 cm^{-1} aparece una banda fuerte y aguda debida a las vibraciones de estiramiento del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ de la PCL. En 1240 cm^{-1} y 1190 cm^{-1} aparecen bandas débiles resultantes de la vibración de estiramiento del enlace $\text{OC}-\text{O}$ y en 730 cm^{-1} una pequeña banda atribuida a la vibración de flexión de los grupos $(-\text{CH}_2-)_n$ con $n > 4$ [30].

Por ser la PCL un polímero semicristalino en estado sólido, con un porcentaje de cristalinidad de $\sim 47\%$, su espectro infrarrojo presenta las contribuciones tanto de la fase cristalina como de la fase amorfa. En la literatura se reporta que las vibraciones de estiramiento del carbonilo asociadas a la fase cristalina deben observarse a 1724 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de estiramiento del carbonilo asociadas a la fase amorfa aparecen a 1736 cm^{-1} . En el espectro de la Figura 2 la presencia de una banda en 1730 cm^{-1} es producto del solapamiento de las bandas correspondientes a la fase cristalina y amorfa. No obstante, es posible observar una banda en 1295 cm^{-1} que es característica de la fase cristalina de la PCL [22].

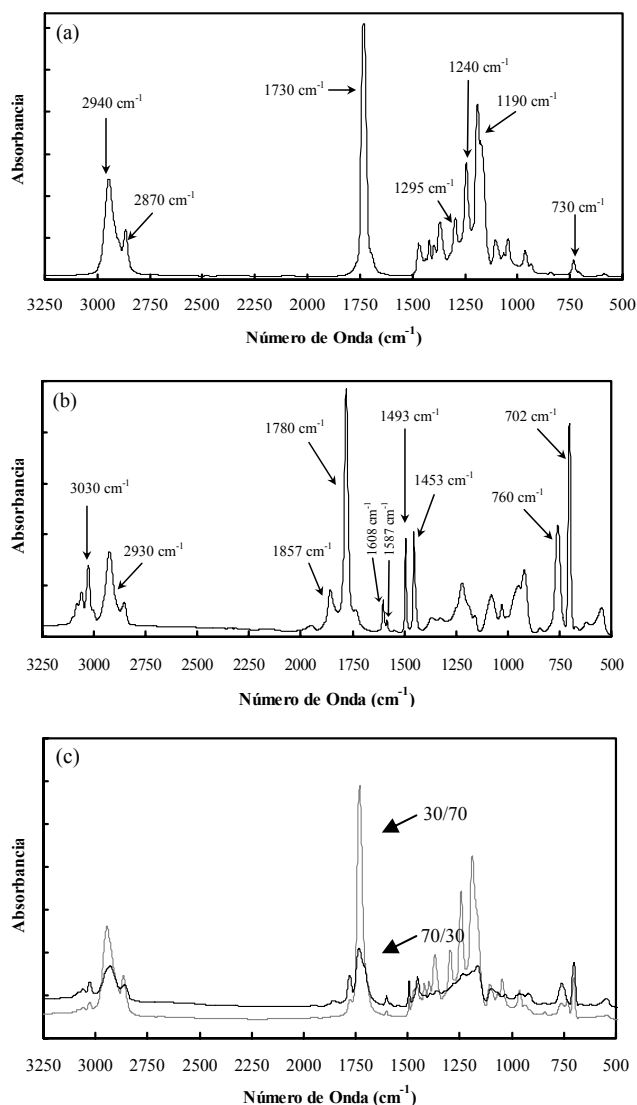


Figura 2. Espectros FTIR de (a) PCL, (b) SMA14 y (c) SMA14/PCL 70/30 y 30/70.

En el espectro del SMA14 puro (Figura 2b) se observan dos bandas características del grupo anhídrido maleico; una banda intensa localizada en 1780 cm^{-1} y una banda débil en 1857 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de estiramiento del $\text{C}=\text{O}$. En la región comprendida entre 1600 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} se observan cuatro bandas localizadas en 1608 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} y 1453 cm^{-1} que se atribuyen al estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo bencénico del PS. En 706 cm^{-1} se presenta una banda fuerte resultado de la vibración de estiramiento de los enlaces $=\text{C}-\text{H}$ aromáticos y otra banda fuerte debida a la vibración de deformación de los enlaces $=\text{C}-\text{H}$ del anillo bencénico en 702 cm^{-1} [30].

En la Figura 2c se muestra el espectro de las

mezclas SMA14/PCL 70/30 y 30/70. En estos casos no se observa variación en la localización de las bandas con respecto a las de los polímeros puros. Cuando ocurren interacciones de tipo físico entre polímeros carbonílicos se puede esperar una disminución del número de onda en el cual ocurre la vibración del carbonilo [31]; sin embargo, en los espectros de las distintas composiciones no se observó desplazamiento incluso a bajos contenidos de PCL. Esto pudiera deberse a la ocurrencia de dos efectos opuestos: una interacción física induciría la disminución del número de onda en el cual ocurre la vibración del carbonilo pero, por otra parte, las interacciones dificultan la cristalización, lo que llevaría a una predominancia de las vibraciones carbonílicas en 1736 cm^{-1} (características de la fase amorfa). Es probable que la banda presente a 1730 cm^{-1} sea el resultado de estos dos efectos combinados.

Es importante mencionar que dado que no fue detectada la aparición de nuevas bandas en los espectros de las mezclas (por ejemplo una banda en 1789 cm^{-1} asociada a la formación de grupos carboxílicos), se descarta, en principio, la posible reacción que pudiera ocurrir entre los grupos anhídrido del SMA14 y los grupos hidroxilo terminales de la PCL propuesta en la Figura 1. Sin embargo, se procedió al análisis mediante ^{13}C -RMN debido a la mayor sensibilidad que presenta esta técnica para detectar cambios químicos.

Las resonancias asociadas a la PCL pura, mostradas en la Figura 3a son las siguientes: $172,9\text{ ppm}$ y $34,1\text{ ppm}$ debidas a los carbonos *a* y *b*, $28,8\text{ ppm}$, $25,9\text{ ppm}$ y $24,9\text{ ppm}$ atribuidas a las resonancias de los carbonos *c*, *d* y *e* respectivamente y, por último, la absorción del carbono *f* aparece en $64,2\text{ ppm}$. En la Figura 3b el espectro ^{13}C -RMN magnificado para el SMA14 puro muestra las señales de los carbonos *a* y *b* en $44,1\text{ ppm}$ y $40,4\text{ ppm}$ respectivamente. Las resonancias de los carbonos pertenecientes al anillo bencénico se encuentran en la región $125,6\text{-}144,9\text{ ppm}$ y la del carbonilo en $172,4\text{ ppm}$.

El espectro ^{13}C -RMN de la composición seleccionada (SMA14/PCL 30/70) se presenta en la Figura 3c. En la misma (y en ampliaciones realizadas) se puede observar que no aparece señal que pueda ser asociada a un nuevo grupo funcional proveniente de una reacción química entre los componentes, así como tampoco ocurre desplazamiento químico de las señales. Esto demuestra que la naturaleza de las interacciones

entre PCL y SMA14 pudiera ser, por ejemplo, de tipo dipolo-dipolo.

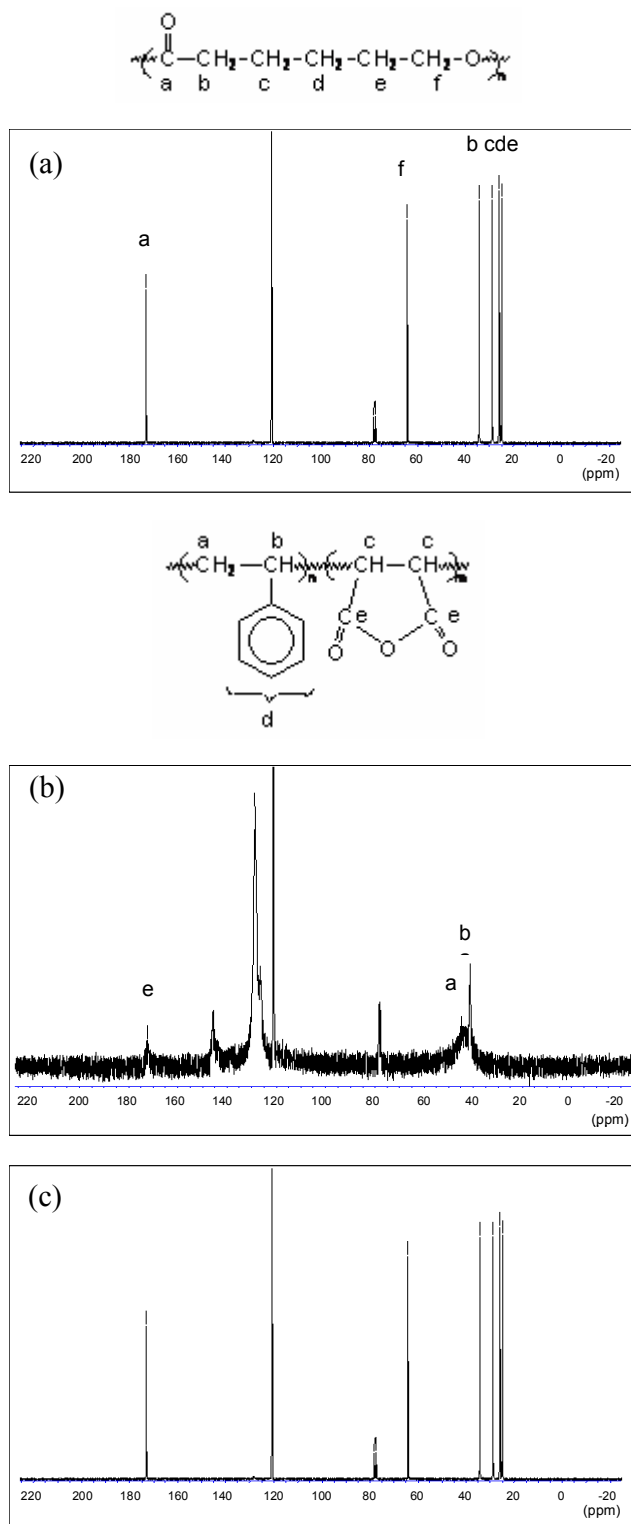


Figura 3. Espectros ¹³C-RMN para (a) PCL, (b) SMA y (c) SMA14/PCL 30/70.

Como varios de los ensayos posteriores implicaban el calentamiento de las mezclas hasta temperaturas de 190°C, se realizó un análisis de ¹³C-RMN de muestras tratadas térmicamente a 190°C y 210°C durante 180 minutos, con el fin de investigar si bajo estas condiciones más drásticas ocurrían reacciones químicas entre los componentes y/o reacciones de degradación de los mismos. Las muestras estudiadas fueron PCL y SMA14 puros y la mezcla SMA14/PCL 30/70. Nuevamente, no se observaron cambios en los espectros [32], indicando una alta estabilidad térmica del sistema de mezcla estudiado debido posiblemente a que el alto peso molecular de los polímeros involucrados hace poco probable la reacción que involucre grupos terminales.

Además del análisis espectroscópico se caracterizó a esta mezcla mediante la técnica de Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC) con el fin de detectar la posible ocurrencia de reacciones de transesterificación que pudieran alterar el peso molecular y/o distribución de pesos moleculares. En la Figura 4 la no-variación significativa de los cromatogramas concuerda con la no-observación de cambios en los estudios espectroscópicos. De esta manera, todas las observaciones que se realicen en las próximas secciones podrán ser atribuidas solamente al comportamiento físico de las mismas.

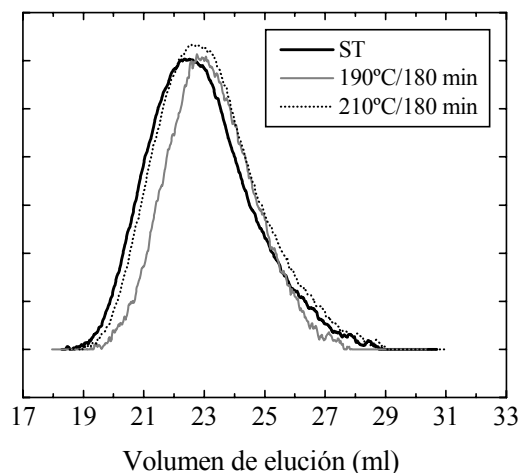


Figura 4. Curvas de SEC obtenidas para la mezcla SMA14/PCL 30/70 sin tratamiento térmico (ST) y sometida a 190°C y 210°C durante 180 minutos (ver procedimiento en la sección 2).

3.2 Propiedades Térmicas

Las Figuras 5 y 6 muestran los termogramas de enfriamiento y calentamiento de las mezclas SMA14/PCL con alto contenido de PCL, que son las que cristalizan. Las mezclas con bajo contenido

de PCL no se presentan dado su carácter amorfo. Debido a que en primer lugar se discutirá el comportamiento de las mezclas de composiciones capaces de cristalizar sólo se presenta la región de las curvas entre -20°C y 80°C , zona en la cual ocurre la cristalización y fusión de la PCL.

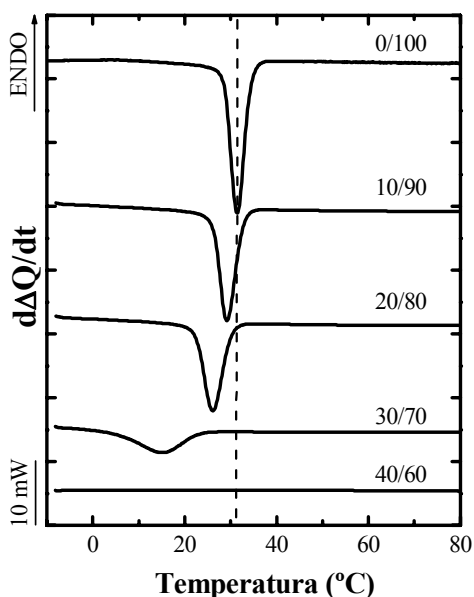


Figura 5. Barridos de enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de las mezclas SMA14/PCL con alto contenido de PCL. (---) Temperatura pico de cristalización para la PCL pura.

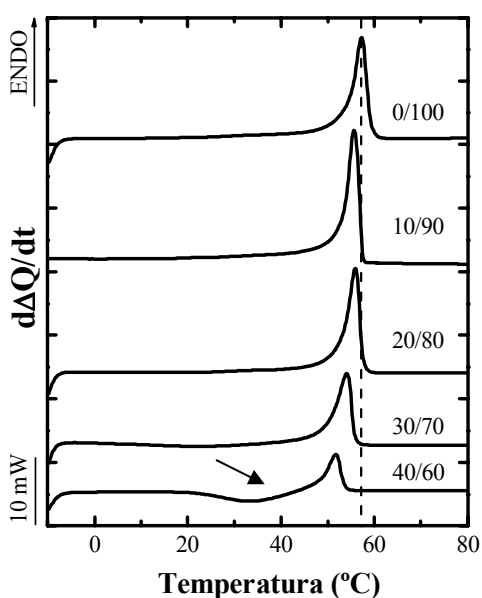


Figura 6. Termogramas de calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de las mezclas SMA/PCL con alto contenido de PCL. (---) Temperaturas pico de fusión para la PCL pura.

De los termogramas de enfriamiento y calentamiento puede observarse que el comportamiento térmico depende de la composición. La PCL presenta una exoterma de cristalización a $\sim 30^{\circ}\text{C}$ y una endoterma de fusión en 56°C como ya se conoce. En cuanto a las mezclas pueden observarse composiciones que cristalizan únicamente durante el enfriamiento (10/90, 20/80, 30/70) y composiciones que cristalizan en frío, es decir, durante el calentamiento (ver flecha en 40/60). De manera más clara se aprecia en la Figura 7 que ocurre una depresión tanto de la temperatura de fusión como de cristalización de la fracción de PCL a medida que se incrementa el contenido de SMA14, siendo esta depresión de hasta 16°C para la cristalización y de hasta 5°C para la fusión.

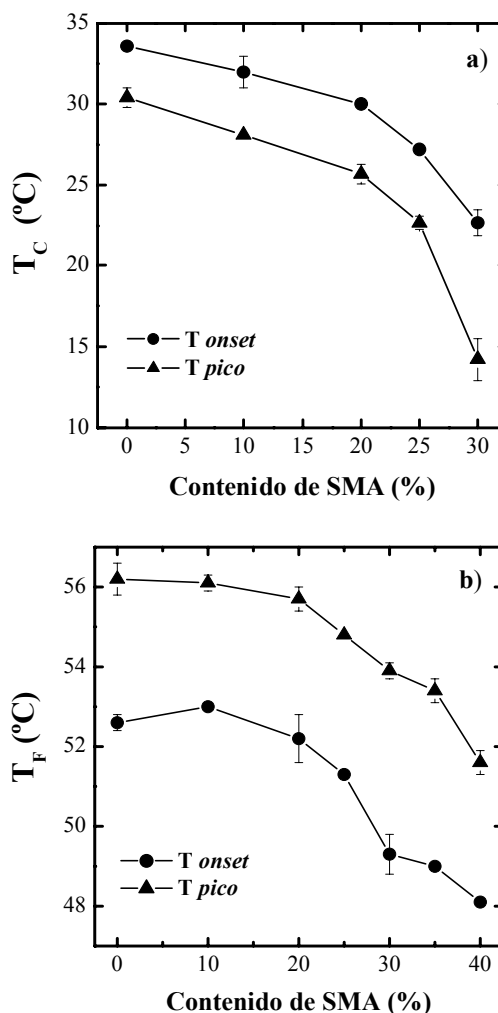


Figura 7. Propiedades térmicas de la PCL pura y de la fracción de PCL contenida en las mezclas, en función del contenido de SMA14: (a) cristalización, (b) fusión.

La Tabla 2 muestra los porcentajes de cristalinidad obtenidos tanto a partir del enfriamiento como del calentamiento. Se observa que también existe una tendencia a la disminución del porcentaje de cristalinidad con el aumento del contenido de SMA14 en las mezclas.

Tabla 2: Porcentajes de cristalinidad obtenidos a partir de los barridos de enfriamiento, X_C , y calentamiento, X_F , de la fracción de PCL contenida en las mezclas.

SMA/PCL	X_C (%)	X_F (%)
0/100	45	47
10/90	38	38
20/80	38	40
25/75	37	35
30/70	28	35
35/65	-	29
40/60	-	15

Como en un polímero puro, la cristalización en una mezcla de polímeros puede ocurrir en un rango de temperaturas limitado por la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura de fusión, T_m . En el caso de una mezcla miscible, el rango en el cual ocurre la cristalización se altera por la presencia del componente no cristalizante, pues T_g y T_m son dependientes de la composición. Las consideraciones termodinámicas siempre predicen una depresión en la temperatura de fusión en función de la composición. Por tanto, el rango de temperaturas disponibles para la cristalización se expandirá o contraerá dependiendo de las T_g de los componentes.

En el caso específico de las muestras en estudio, la alta T_g del SMA14 (125,6 °C) hace que a medida que se incrementa el contenido de SMA14 ocurra, como se describirá más adelante, un aumento de la temperatura de transición vítrea del sistema, por lo que se estrecha el rango de temperaturas en el cual la PCL puede cristalizar. Físicamente esto significa que la adición de un material más rígido miscible hace más difícil el transporte molecular de los segmentos hacia el frente cristalino, por lo que son necesarios mayores sobreenfriamientos para que ocurra la cristalización. Esto limita a su vez el engrosamiento de los cristales y, causa la depresión de la temperatura de fusión y del porcentaje de cristalinidad, efectos que pudieron evidenciarse gracias a las curvas de DSC y que fueron corroborados por experimentos de difracción de

Rayos X tal como se muestra a continuación. En la Figura 8 se presentan los espectros de Difracción Rayos X de ángulo grande del homopolímero y de la mezcla SMA14/PCL 30/70. Estos muestran la presencia de lamelas cristalinas en la PCL así como en la mezcla rica en PCL. Además del halo amorfo debido a las zonas amorfas del SMA14 y de la PCL, se observan claramente las reflexiones de Bragg originadas por el ordenamiento tridimensional de las cadenas de PCL. La PCL cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico, no planar $P2_12_12_1$. El grado de cristalinidad es más alto en el homopolímero que en la mezcla, en concordancia con los resultados de DSC y con la teoría, y el tamaño de la celda unitaria no se ve afectado por la adición del SMA14.

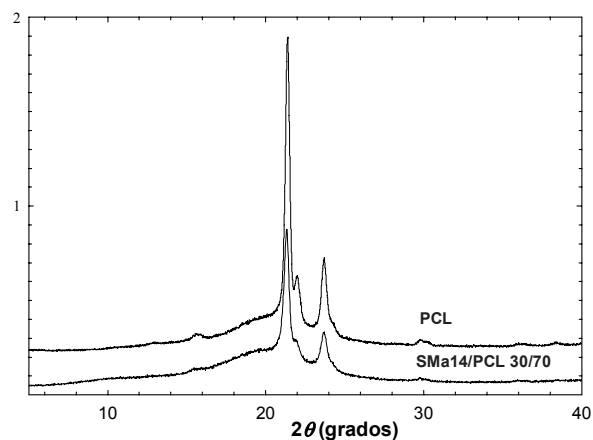


Figura 8. Espectros de difracción de Rayos X (λ Cu $K\alpha$) de la PCL y de la mezcla SMA14/PCL 30/70. El espectro de la PCL ha sido desplazado de +3000 cuentas

Para contenidos de SMA14 mayores de 40%, la T_g de la mezcla, como se notará posteriormente, se ubica por arriba de la temperatura de cristalización de la PCL ($T_g \geq 23^\circ\text{C}$). Esto hace imposible la cristalización de la fracción de PCL en esas composiciones. Cuando el contenido de SMA14 varía entre 35-40% la fracción de PCL presente en la mezcla no es capaz de cristalizar durante el enfriamiento, pero durante el barrido se induce la formación de una cierta cantidad de núcleos que son responsables de la cristalización de la PCL durante el calentamiento posterior como se evidencia en la Figura 6. Este proceso, denominado *cristalización en frío* ocurre porque se promueve el movimiento de las cadenas a medida que aumenta la temperatura y se aleja de T_g .

Comportamientos semejantes se han reportado para una variedad de mezclas tales como SAN/PCL [8-11,14,18], PVC/PCL [1], CPE/PCL [2] y

Phenoxi/PCL [3]. Kressler y Kammer [9] mostraron la depresión de la temperatura de fusión de la PCL en mezclas SAN/PCL (sistema similar al SMA/PCL) de diferente composición, empleando SAN con contenidos diferentes de acrilonitrilo (AN). Los autores encontraron que la mayor depresión de la temperatura de fusión se presenta en las mezclas de PCL con SAN19,2; sin embargo, aún en ese caso la depresión máxima observada es de sólo $\sim 2,5^\circ\text{C}$ comparada con una depresión máxima de $\sim 5^\circ\text{C}$ en las mezclas SMA/PCL (ver Figura 7). Esto último es indicativo de que las interacciones en el sistema SMA14/PCL son más fuertes o favorables, esperándose, por tanto, un parámetro de interacción menor en comparación con el sistema SAN19,5/PCL, estos resultados serán publicados próximamente en forma detallada [33].

Como se mencionó en la introducción, una de las formas de verificar la miscibilidad a nivel macroscópico de una mezcla consiste en la determinación de la T_g del sistema. En el caso particular de las mezclas SMA14/PCL, la determinación de la T_g mediante DSC, en mezclas con alto contenido de PCL se complica por el proceso de fusión de la fase cristalina de este polímero. Sin embargo, las mezclas con alto contenido de SMA ($> 40\%$) son amorfas, lo que hace posible la determinación de la T_g de las mezclas sin que exista alguna coincidencia con otra transición como se observa en la Figura 9. Para las composiciones estudiadas con esta técnica, se nota la presencia de una única T_g a temperaturas intermedias a la de los polímeros puros ($T_{gPCL} = -66,0^\circ\text{C}$; $T_{gSMA} = 125,6^\circ\text{C}$). No obstante, se observa un ensanchamiento asimétrico de la misma lo que se atribuye a la existencia de fluctuaciones de concentración locales originadas por la conectividad de la cadena [34]. Estas heterogeneidades locales son responsables de la existencia de auto-concentraciones que pueden ser distintas para cada componente y que por consiguiente presentarán diferentes dinámicas segmentales [35].

Se ha demostrado que la realización de ensayos de envejecimiento puede evidenciar la presencia de dos T_g , en la zona donde inicialmente sólo se observa la presencia de una transición [36,37]. En vista de esto, se realizaron barridos de calentamiento a mezclas con alto contenido de SMA14 envejecidas durante varios meses a temperatura ambiente. A partir de estos experimentos se notó de nuevo la presencia de una única transición vítrea. En la Tabla 3 se

muestran los valores de T_g obtenidos a partir de los termogramas de calentamiento de la Figura 9. Los resultados allí listados muestran que la T_g de las mezclas con alto contenido de SMA disminuye a medida que aumenta el contenido de PCL en la mezcla, lo que indica una dependencia de la T_g con la composición.

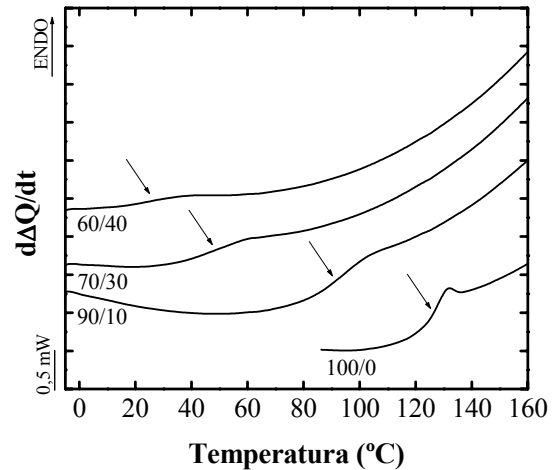


Figura 9. Barridos de calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de las mezclas SMA14/PCL con alto contenido de SMA.

Tabla 3: Valores de T_g extraídos de los termogramas de calentamiento (DSC)

SMA/PCL	DSC	
	T_g onset ($^\circ\text{C}$)	T_g media ($^\circ\text{C}$)
0/100*	-72 ± 1	-66 ± 1
60/40	13 ± 1	23 ± 2
70/30	33 ± 4	41 ± 6
90/10	85 ± 1	90 ± 2
100/0	123 ± 1	126 ± 1

* Tomado de un calentamiento estándar desde -100°C hasta 120°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para determinar la relación entre T_g y composición de la mezcla pueden emplearse las relaciones utilizadas para copolímeros al azar o sistemas plastificados, como las conocidas ecuaciones de Fox, Gordon-Taylor y Kelley-Bueche [26]. Particularmente, las mezclas de PCL con PC (mezclas no envejecidas) [4,5] exhiben una única T_g que se ajusta bien a la ecuación de Fox, pero las T_g 's de las mezclas Phenoxi/PCL se ajustan bien a la ecuación de Gordon-Taylor [3]. Para este trabajo se ha empleado la ecuación de Fox (Ec. 1) [38]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PCL(a)}}{T_{g-PCL}} + \frac{w_{SMA}}{T_{g-SMA}} \quad (1)$$

donde T_g corresponde a la temperatura de transición vítrea de la mezcla y $w_{PCL(a)}$ y w_{SMA} son las fracciones en peso de PCL y SMA en la fase amorfa.

Hay que destacar que el uso de la ecuación anterior requiere del cálculo de la composición real de la fase amorfa, lo cual se logra a través de la determinación previa de la cristalinidad de la mezcla. Así:

$$w_{PCL(a)} = \frac{w_{PCL} \left(1 - \frac{\Delta H_{f-PCL}}{\Delta H_{f-100\%PCL}} \right)}{w_{SMA} + w_{PCL(a)}} \quad (2)$$

donde w_{PCL} y w_{SMA} son los pesos de PCL y SMA14 en la mezcla, ΔH_f es la entalpía de fusión experimental de la PCL y $\Delta H_{f-100\%PCL}$ es la entalpía de fusión para la PCL 100% cristalina (139,5 J/g) [4]. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Fracción en peso de PCL en la fase amorfa de las mezclas semicristalinas.

SMA/PCL	$w_{PCL(a)}$
20/80	0,57
30/70	0,49
40/60	0,47
50/50	0,43
60/40	0,38

Para poder emplear la ecuación de Fox, que predice el comportamiento de la T_g de una mezcla, es necesario determinar el valor de la temperatura de transición vítrea de los componentes puros. Esto también puede resultar controversial cuando uno de los componentes es semicristalino. Estos valores pueden diferir entre sí debido a las restricciones de las cadenas que están asociadas estrechamente con las regiones cristalinas, en *loops* o cadenas conectoras, por ejemplo. Este último hecho es particularmente cierto para la PCL y diversos autores han reportado valores diferentes de T_g para muestras preparadas bajo diferentes condiciones (-60°C [39], -63°C y -86°C [40]). Para este estudio se tomó el valor de $-66,2^\circ\text{C}$, determinado

por DSC a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; mientras que para el SMA14 el valor medido fue de $125,6^\circ\text{C}$.

En la Figura 10 se comparan los valores de T_g para cada mezcla calculados con la ecuación de Fox y los medidos por DSC en función de la composición de la zona amorfa, con la finalidad de determinar si las mezclas cumplen con las predicciones de esta ecuación. Se puede observar claramente que existe una buena correlación entre los valores de las T_g 's medidas y calculadas. Las temperaturas de transición vítrea determinadas se ajustan muy bien al comportamiento predicho por la ecuación de Fox, especialmente a altos contenidos de SMA, lo que es una evidencia adicional de la miscibilidad macroscópica de las mezclas SMA14/PCL.

De la discusión previa, la ocurrencia de una única T_g ubicada a temperaturas intermedias a las de polímeros puros (que cumple la ecuación de Fox), en conjunto con la depresión de la temperatura de fusión de la PCL contenida en cada una de las mezclas semicristalinas, son evidencia de la miscibilidad a nivel macroscópico de la mezcla SMA14/PCL en el estado amorfo, en todo el rango de composiciones estudiado, sin excluir la posibilidad de que existan fluctuaciones de concentración capaces de provocar dinámicas distintas para los componentes de la mezcla.

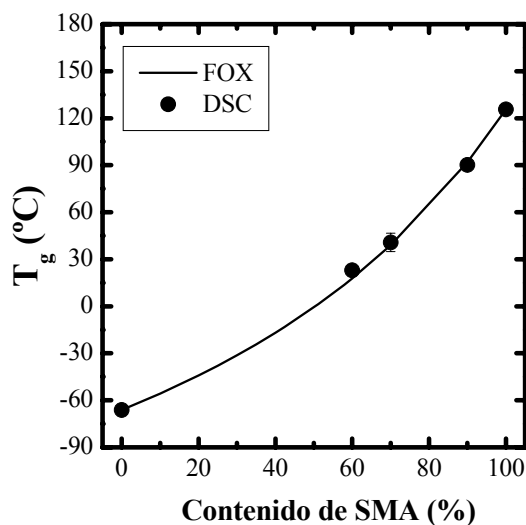


Figura 10. Valores de T_g , obtenidos mediante la ecuación de Fox y determinados experimentalmente por DSC.

3.3 Superestructura Morfológica

Las mezclas poliméricas que contienen un componente cristalizante pueden exhibir una gran variedad de morfologías que dependen de factores cinéticos y termodinámicos. Las características

morfológicas también dependen fuertemente de la composición y de la historia térmica, pues, en función de estas variables, se puede presentar una competencia entre las velocidades de separación de fases y cristalización, lo que trae como consecuencia que una velocidad pueda predominar sobre la otra, resultando en una morfología particular [41].

Durante una cristalización isotérmica del componente cristizable en una mezcla miscible con un componente amorfo como es el caso del sistema SMA14/PCL, ocurre una transición de fase líquido-sólido a partir de la cual se forman lamelas cristalinas que crecen para formar, dependiendo de la composición, estructuras esferulíticas mientras que el componente amorfo se segrega fuera de las regiones cristalinas. Esta segregación procede cuando la temperatura de cristalización T_c se encuentra entre la temperatura de fusión, T_m , y la temperatura de transición vítrea, T_g , de la mezcla amorfa. Según la literatura, en mezclas miscibles se pueden mencionar tres tipos de segregación (ver Figura 11) [41]:

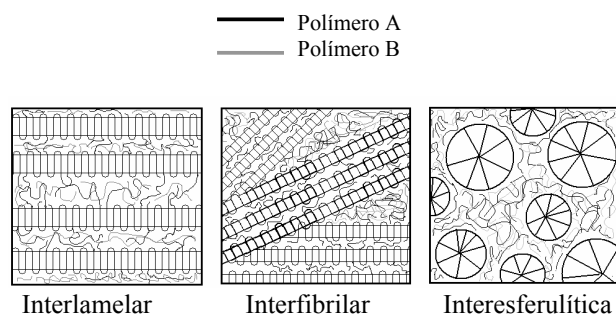


Figura 11. Formas posibles de segregación en mezclas binarias que son miscibles en el estado fundido y contienen un componente cristizable [41].

* El componente amorfo es expulsado hacia las regiones interlamelares (segregación interlamelar). Este tipo de segregación se ha encontrado, por ejemplo, en mezclas PCL/SAN [42], PCL/PVC [1], y PCL/Phenoxi a bajos contenidos de componente amorfo ($\leq 20\%$ en peso) [3].

* El componente amorfo es segregado dentro de las esferulitas, pero el tamaño de los dominios excede el espaciado interlamelar (segregación interfibrilar). Este tipo de segregación ha sido observado en mezclas PCL/PVC con alto contenido de PVC [1], mezclas PCL/CPE [2] y PCL/Phenoxi a contenidos de componente amorfo superiores al 20% [3].

* Segregación interesferulítica del componente

amorfo. Este tipo de segregación se ha observado en mezclas de POM/PMMA, especialmente a elevados contenidos de PMMA [43] y en mezclas de PCL con CPE y Phenoxi, a altas temperaturas y alto contenido de componente amorfo [2,3].

Una vez demostrada la miscibilidad del sistema es interesante conocer la superestructura de las mezclas. Para ello, se llevó a cabo la caracterización de la morfología mediante MOLP tanto para la PCL pura como para las composiciones de aquellas mezclas cuyo contenido de PCL es igual o superior al 60% en peso y en las cuales esta cristaliza.

En una mezcla polimérica miscible, la cristalización de uno de los polímeros constituyentes da origen a la formación de una morfología característica. La forma más común observada es la esferulita, la cual puede presentar no sólo el patrón característico de Cruz de Malta, sino también anillos de extinción (*banding*), que han sido observados, por ejemplo, en mezclas de PCL con SAN [13], PVC [1] y PC [44]. La Figura 12 muestra como ejemplo las micrografías ópticas de las esferulitas formadas a partir de cristalizaciones isotérmicas a $T_c = 44^\circ\text{C}$ para la PCL pura y la composición SMA/PCL 30/70. En la figura se puede notar la ocurrencia de *banding* en las esferulitas formadas en la mezcla 30/70 a diferencia de las de PCL pura. También es posible apreciar que las superestructuras de PCL en la mezcla llenan todo el espacio y que no hay evidencia de segregación interesferulítica.

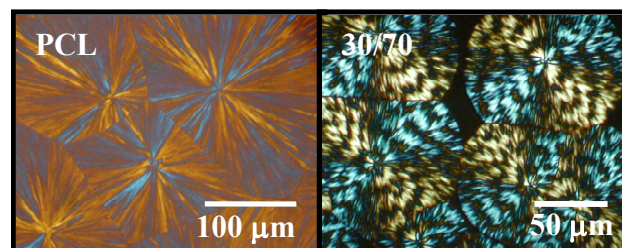


Figura 12. Micrografías ópticas de las esferulitas de PCL en el homopolímero y en la mezcla SMA14/PCL 30/70 obtenidas a partir de cristalizaciones isotérmicas a 44°C .

Algunos autores [44,45] han obtenido *banding* en esferulitas de PCL pura pero, únicamente, bajo condiciones especiales de temperatura y peso molecular del polímero. Por el contrario, es usual la observación de esferulitas de PCL con *banding* en sus mezclas miscibles con otros polímeros como SAN [13], PC [44] y PVC [1], así como también en copolímeros en bloque PB-*b*-PCL de bajo peso molecular en peso, pero con alto contenido de PCL

y en copolímeros tribloque PS-*b*-PB-*b*-PCL con más de 6% de PB y más de 50% de PCL [46]. Estudios de microscopía electrónica de transmisión han revelado que el *banding* proviene del giro cooperativo de las lamelas en la dirección de crecimiento. La razón molecular para el giro de las lamelas ha sido un aspecto controversial, y ha sido atribuido a esfuerzos internos, que resultan en un torque que actúa sobre la lamela [47].

Adicionalmente, se pudo observar una velocidad de crecimiento lineal de las esferulitas con el tiempo, lo que se traduce en una velocidad de crecimiento controlada por la interfase y no por difusión. Esto en conjunto con la no observación de segregación interesferulítica permite llegar a la conclusión de que el componente amorfo está siendo segregado interlamelar o interfibrilarmente. Esto está de acuerdo con los resultados reportados por Defieuw *et al.* [20] que encontraron que en los patrones obtenidos por Difracción de Rayos-X de ángulo pequeño (SAXS) la longitud de periodo, L , se incrementaba drásticamente con el contenido de SMA, evidenciando la incorporación interlamelar del SMA durante el proceso de crecimiento en las mezclas semicristalinas. La ocurrencia exclusiva de segregación interlamelar y/o interfibrilar en las mezclas SMA14/PCL puede ser entendida si se considera la baja flexibilidad de las cadenas del SMA y las interacciones existentes con la PCL.

En estudios de cinética de cristalización realizados en mezclas SAN/PCL por Wang *et al.* [14] se muestra que la T_g posee una gran influencia. La interacción específica entre los componentes altera considerablemente la movilidad de los segmentos cristalizables y no cristalizables. La movilidad total puede representarse simplemente por la diferencia entre la temperatura de cristalización, T_c , y la temperatura de transición vítrea, T_g , de la mezcla. Wang *et al.* [14] encontraron una dependencia clara de la periodicidad de los anillos de extinción con la temperatura y la composición, pudiendo demostrar que está relacionada con la movilidad de los segmentos de cadena. Por este motivo, se grafica en la Figura 13 la periodicidad versus temperatura de cristalización.

Se observa que a mayor T_c , es decir, al menor sobreenfriamiento, es mayor la distancia. Esto demuestra que el sobreenfriamiento afecta el patrón aparente de las esferulitas con *banding* y que la movilidad total de la mezcla en el proceso de cristalización puede ser el origen de la formación de

esferulitas con *banding* [14].

4. CONCLUSIONES

Los resultados de FTIR y ^{13}C -RMN demostraron la ausencia de reacciones químicas ya sea entre los componentes o de degradación de los mismos incluso bajo condiciones relativamente críticas de tiempo a alta temperatura. De esta manera, todos los cambios térmicos y morfológicos experimentados en el sistema son atribuibles al resultado de interacciones de origen físico entre los componentes.

El comportamiento térmico de las mezclas depende del contenido de PCL, obteniéndose mezclas que cristalizan durante el enfriamiento, mezclas que no cristalizan y mezclas que cristalizan en frío en conjunto con una clara depresión de las temperaturas de fusión y cristalización de la fracción de PCL, y porcentaje de cristalinidad a medida que se incrementa el contenido de SMA en las mezclas semicristalinas. Tanto los resultados de DSC evidenciaron la ocurrencia de una única T_g calorimétrica en las mezclas, localizada a temperaturas intermedias a las T_g de los polímeros puros, ajustándose ésta muy bien al comportamiento predicho por la ecuación de Fox, especialmente a altos contenidos de SMA. Todos estos resultados constituyen evidencias de miscibilidad entre la PCL y el SMA debido a la presencia del grupo polar anhídrido maleico en el poliestireno.

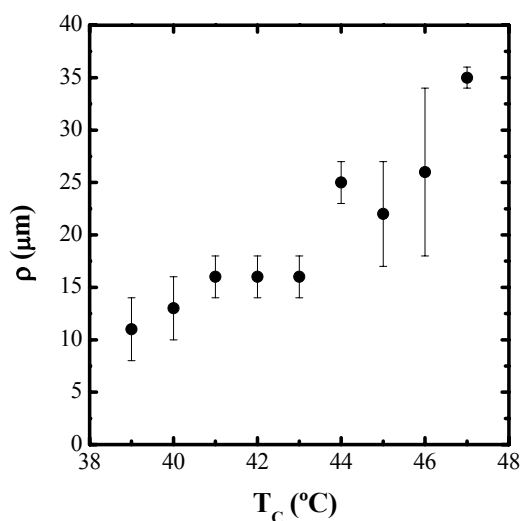


Figura 13. Periodicidad de los anillos de extinción, ρ , en función de la temperatura de cristalización para la mezcla SMA14/PCL 30/70.

El estudio de la morfología esferulítica permitió determinar la ocurrencia de segregación interlamelar o interfibrilar del SMA, producto de la miscibilización de este con la fase amorfa de la PCL y de la baja flexibilidad de la cadena del SMA. Al igual que como sucede con otras mezclas de PCL miscibles se forman esferulitas con patrón de *banding*, cuya periodicidad depende de la temperatura de cristalización y, por tanto, de la movilidad molecular.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por FONACIT a través del proyecto de apoyo a grupos G97-000594 y por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar a través de los proyectos DID-G02 y DID-G15.

6. REFERENCIAS

- [1] Eastmond GC. *Adv. Polym. Sci.* 1999, **149**: 59-223.
- [2] Defieux G, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer* 1989; **30** (4): 595-603.
- [3] Defieux G, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer* 1989; **30** (12): 2164-2169.
- [4] Balsamo V, Calzadilla N, Mora G, Müller AJ. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 2001; **39** (2001): 771-785.
- [5] Hernández MC, Laredo E, Bello A, Carrizales P, Marcano L, Balsamo V, Grimau M, Müller AJ. *Macromolecules* 2002; **35** (19): 7301-7313.
- [6] Chun YS, Kyung YJ, Jung HC, Kim WN. *Polymer* 2000; **41** (24): 8729-8733.
- [7] Shabana HM, Olley RH, Bassett DC, Jungnickel B-J. *Polymer* 2000; **41** (14): 5513-5523.
- [8] Chiu SC, Smith TG. *J. Appl. Polym. Sci.* 1984; **29** (5): 1797-1814.
- [9] Kressler J, Kammer HW. *Polym. Bull.* 1988; **19** (3): 283-288.
- [10] Schulze K, Kressler J, Kammer HW. *Polymer* 1993; **34** (17): 3704-3709.
- [11] Kressler J, Svoboda P, Inoue T. *Polymer* 1993; **34** (15): 3225-3233.
- [12] Svoboda P, Kressler J, Chiba T, Inoue T, Kammer HW. *Macromolecules* 1994, **27** (5): 1154-1159.
- [13] Li W, Yan R, Jiang B. *Polymer* 1992; **33** (4): 889-892.
- [14] Wang ZG, Jiang BZ. *Macromolecules* 1997; **30** (20): 6223-6229.
- [15] Runt J, Rim P. *Macromolecules* 1982; **15** (4): 1018-1023.
- [16] Runt J, Rim P. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985; **30** (4): 1545-1552.
- [17] Oudhuis AA, Thiewes HJ, Vanhatten PF, Tenbrinke G. *Polymer* 1994; **35** (18) 3936-3942.
- [18] Jo WH, Kim JY, Lee MS. *J. Polym. Sci.-B, Polym. Phys.* 1994; **32** (8): 1321-1328.
- [19] Madbouly SA, Ougizawa T. *Macromol. Chem. Phys.* 2004; **205** (14): 1923-1931.
- [20] Defieux G, Groeninckx G, Reynaers H. *Polymer*, 1989; **30** (12): 2158-2163.
- [21] Vanneste M, Groeninckx G. *Polymer* 1995; **36** (22): 4253-4261.
- [22] Morin D, Zhao Y, Prud'homme RE. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; **81** (7): 1683-1690.
- [23] Lodge TP, McLeish TCB. *Macromolecules* 2000; **33** (11): 5278-5284.
- [24] Sperling LH, "Microphase Structure". En: Mark H, Bikales N, Overberger C, Menges J (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, vol. 9, 2^{da} Ed. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons, 1987, p. 760.
- [25] Paul DR, Bucknall CB (eds.). *Polymer Blends. Vol. 1: Formulation*. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons, 2000.
- [26] Marco Rocha C. *Rev. Plast. Mod.* 1993; **65** (444): 353.
- [27] Silvestre C, Cimmino S, Di Pace E. "Crystallizable Polymer Blends". En: Salamone JC (ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc. 1996, p. 1595.
- [28] Nishi T, Wang TT. *Macromolecules* 1975; **8** (6): 909-915.
- [29] López M, *Estudio del Comportamiento Térmico y Morfológico de Mezclas PCL/SMA*, Trabajo de Grado, Ingeniería de Materiales. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2001.
- [30] Nakanishi K, *Infrared Absorption Spectroscopy Practical*. Tokio (Japan): Nankodo Company

- Limited, 1962.
- [31] Zhong Z, Guo Q. *Polymer* 1997; **38** (2) 279-286.
- [32] Herrera L, *Influencia de la Historia Térmica sobre el Comportamiento Térmico y Morfológico de Mezclas SMA14/PCL*, Trabajo de Grado, Ingeniería de Materiales. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2004.
- [33] Balsamo V, Laredo E, Herrera L, Gouveia L. *Polymer*, en preparación.
- [34] He Y, Lutz TR, Ediger MD. *J. Chem. Phys.* 2003; **119** (16): 9956-9965.
- [35] Haley RJC, Lodge TP, He Y, Ediger MD, von Meerwall ED, Mijovic J. *Macromolecules* 2003; **36** (16): 6142-6151.
- [36] Feijoo JL, Müller AJ, Acosta JR. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 1987; **7** (1-2): 67-72.
- [37] Feijoo JL, Müller AJ, Acosta JR. *J. Mat. Sci. Lett.* 1986, **5** (11): 1193-1194.
- [38] Gedde UW, *Polymer Physics*, London (UK): Chapman & Hall, 1995, p. 82
- [39] Koleske JV, Lundberg RD. *J. Polym. Sci., A-2: Polym. Phys.* 1969, **7** (5) 795-807.
- [40] Hubbel DS, Cooper SL. *J. Appl. Polym. Sci.* 1977 ; **21** (11) 3035-3061.
- [41] Vanneste M, Groeninckx G, Reynaers H, *Polymer* 1997; **38** (17) 4407-4411.
- [42] Kammer HW, Kummerlowe C, “Poly(ϵ -caprolactone) Comprising Blends–Phase Behavior and Thermal Properties”. En: Finlayson K (ed.), *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, vol. 5. Lancaster (EE.UU.): Technomic Publishing Co. Inc., 1994, p. 132-160.
- [43] Martuscelli E, Silvestre C, Addonozio ML, Ametino L. *Die Makromol. Chem.* 1986; **187** (6): 1557-1571.
- [44] Carrizales P, Marcano L. *Estudio de la Cinética de Cristalización y Morfología de Mezclas Policarbonato/Policaprolactona*, Trabajo de Grado, Ingeniería de Materiales. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2001.
- [45] Phillips PJ, Rensch GJ, Taylor KD. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1987; **25** (8) 1725-1740.
- [46] Balsamo V, von Gyldenfeldt F, Stadler R, *Macromol. Chem. Phys.* 1996; **197** (10): 3317-3341.
- [47] Lotz B, Cheng SZD. *Polymer* 2005; **46** (1): 577-610.