1. La PPDX es un polímero comercial que se emplea como sutura. Este polímero puede cristalizar, tal y como se muestra en la **Figura 1**. Explique:

- ¿Por qué se podría observar el fenómeno de *banding* para algunas esferulitas (desde el centro de nucleación) y para otras no?
- ¿Por qué se podría observan *banding* en solamente una sección de las esferulitas de mayor tamaño?
- ¿Por qué se tienen esferulitas con diferencias importantes en cuanto al radio?
- ¿Qué tipo de nucleación se observa?
- Construya un modelo que considere la formación de lamelas y que represente que en las esferulitas de mayor tamaño se tiene una zona libre de *banding* y luego se tiene la presencia de *banding.*

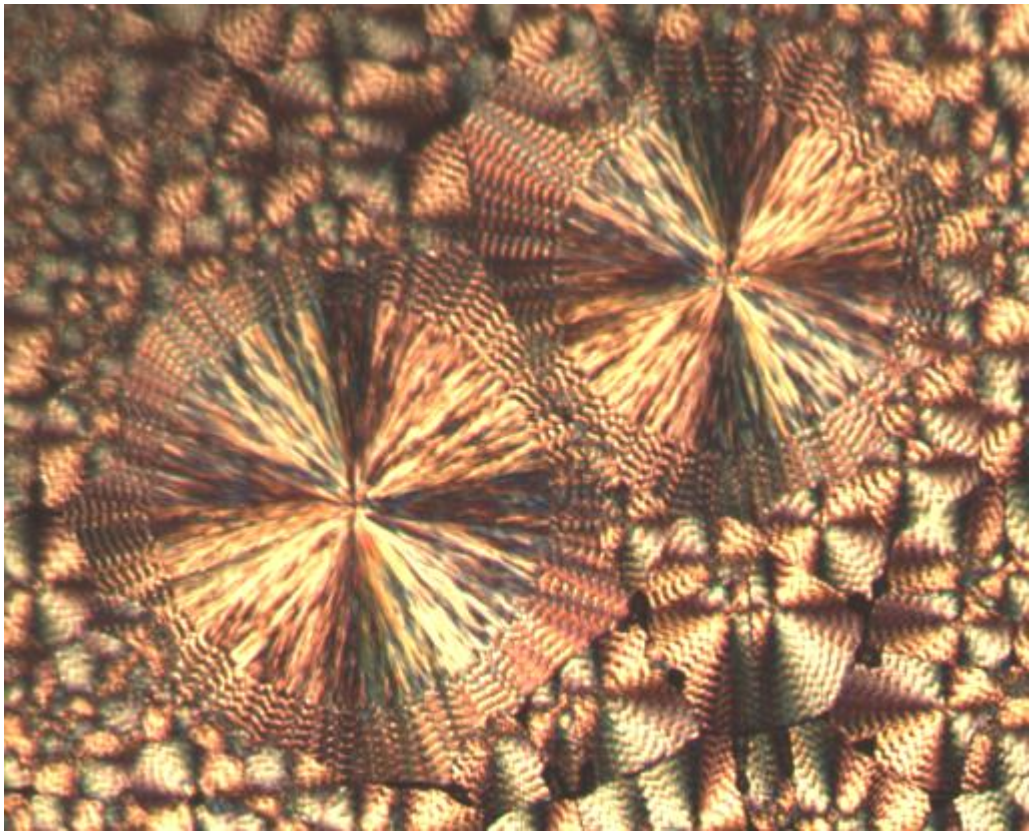

Figura 1. Esferulitas de PPDX observadas por MOLP.

2. Suponga que tiene un copolímero A-B, donde A es un polímero diferente a B. Se sabe que A puede cristalizar en frío exclusivamente, mientras que B no cristaliza. Represente este comportamiento a través de los resultados que esperaría en un ensayo estándar de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Identifique todos los comportamiento térmicos característicos (T_m, T_g…). Considere que A y B no son miscibles.
3. Suponga que tiene un copolímero multibloque A-B, donde A y B son polímeros distintos. A y B pueden cristalizar por separado en el barrido de enfriamiento, pero ninguno presenta procesos de cristalización en frío. Represente este comportamiento a través de los resultados que esperaría en un ensayo estándar de DSC. Identifique todos los comportamiento térmicos característicos (T_m, T_g…). Considere que A y B son miscibles.

4. La cristalización de los polímeros consta de los pasos: nucleación y crecimiento. Es conocido que el proceso de nucleación es más complejo que el crecimiento. Nombre y explique cuáles son los factores que influyen en la nucleación.
5. Explique la diferencia entre crecimiento primario y crecimiento secundario.
6. El empleo de agentes nucleantes genera desplazamientos de la temperatura de cristalización de los polímeros. Explique por qué ocurre este fenómeno y represente este comportamiento a través de los resultados que esperaría en un ensayo estándar de DSC. Considere que tiene el caso de un buen agente nucleante.
7. Se tiene un copolímero A-B, donde A y B son polímeros diferentes. Este copolímero es observado a través de un microscopio óptico de luz polarizada (MOLP). A una temperatura T_1, se observa exclusivamente la cristalización de A. Luego, se hace un rápido barrido de enfriamiento hasta T_2 y se observa la cristalización de B, considerando que A es un agente nucleante para B. Represente el comportamiento de A y B a T_1 y T_2 a través de MOLP. Considere que $T_1 >>> T_2$. A y B son miscibles.
8. Se tienen mezclas de A y B es tres proporciones:
   - 50% de A + 50 % de B.
   - 20% de A + 80 % de B.
   - 80% de A + 20 % de B.

   Suponga que A y B no son sistemas miscibles. Represente el comportamiento del fundido en cuanto a la formación de fases.

9. Expllique el efecto de la velocidad en cuanto a los comportamientos de cristalización isotérmica que se pueden esperar a través del empleo de las técnicas de MOLP y DSC. Considere los casos de las velocidades V_1 y V_2, donde $V_1 >>> V_2$
10. ¿Por qué los polímeros pueden cristalizar desde el fundido?
11. ¿Cuál es la diferencia entre un copolímero y una polimezcla?
12. Represente gráficamente la diferencia entre nucleación esporádica y nucleación instantánea, y explique la dependencia respecto a la temperatura de cristalización.
13. Considere la técnica de DSC. ¿Cómo podría poner en evidencia que la velocidad de crecimiento es una función de la temperatura de cristalización? Haga la representación gráfica correspondiente.
14. Explique paso a paso, en qué consiste un ensayo isotérmico de DSC. Incluya las representaciones: (a) flujo de calor vs. temperatura, y (b) flujo de calor vs. tiempo. Identifique apropiadamente los ejes e incluya las unidades correspondientes.
15. Los polímeros semicristalinos presentan una señal de T_m en el barrido de calentamiento en un ensayo estándar de DSC. Suponga que tiene un polímero que puede cristalizar durante el barrido de enfriamiento y también puede cristalizar en frío. ¿Es posible observar diferencias en la T_m de cada tipo de cristalización? Justifique su respuesta e incluya la representación gráfica correspondiente.

16. Considere que tiene un copolímero A-B. A y B no pueden cristalizar durante el barrido de enfriamiento. Sin embargo, se observa una exoterma y dos endotermas en el segundo barrido de calentamiento de un ensayo estándar de DSC. Explique todos los comportamientos posibles, considerando diferentes valores de las entalpías asociadas. Tenga en cuenta que no es conocido si A y B pueden o no cristalizar simultáneamente.
17. Un estudiante desea evaluar la cinética de cristalización de un homopolímero a través de MOLP. Para ello, selecciona una serie de temperaturas de cristalización (T_c). Explique:

- ¿Cuá es el procedimiento que debe seguir para llevar a cabo el análisis de la respectiva cristalización isotérmica?
- ¿Cómo puede representar el comportamiento de la cinética de cristalización?
- De utilizar una misma muestra para evaluar la cinética de cristalización a diferentes T_c, ¿cómo podría comprobar que esa muestra se está degradando o no? Considere la técnica de MOLP.
- Suponga que el estudiante no llevó a cabo medidas del tiempo de inducción. ¿Cómo se podría verificar que los núcleos formados corresponden a la temperatura de cristalización? Considere en el empleo de DSC.
- Suponga que el estudiante desea evaluar la cinética de cristalización a una temperatura tan alta que no es posible observar la formación de núcleos estables. Plantee una alternativa para la formación de núcleos estables. Suponga que no es posible considerar el empleo de agentes nucleantes.

Estudie el contenido del artículo de *Wei y colaboradores* (2013) que se encuentra en el adjunto del correo. Dicho contenido será considerado en la evaluación "pre-parcial" que se llevará a cabo el lunes después de Semana Santa.