

Uso del Fenómeno de la Birrefringencia de los Cristales, para la Caracterización de la Cinética de Cristalización de Polímeros

F. Hernández-Sánchez, H. Carrillo Escalante
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
C. 43 N0. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida. Yucatán, México.
fhs@cicy.mx

1. Resumen

En este trabajo se desarrolló una técnica para caracterizar la cinética de cristalización haciendo uso del fenómeno de birrefringencia en polímeros semicristalinos. Se ensayó con el Poli(ácido láctico) (PLLA). Se tomaron una serie de imágenes sucesivas observando el crecimiento de las esferulitas para diferentes temperaturas isotérmicas. Una imagen esta compuesta de píxeles, los cuales cada uno representa un tono de grises, y van desde el 1, que corresponde al negro, al 255 que corresponde al blanco, se tomó el promedio de píxeles de cada una de estas imágenes. Se hace un gráfico del promedio de píxeles como una función del tiempo. Con estos gráficos se pudo determinar la cinética de cristalización de ambos polímeros y, poder discernir perfectamente que parte corresponde a la cristalización primaria y cual a la secundaria, además de la dependencia del número de núcleos como una función de la temperatura isotérmica escogida.

2. Introducción

En los últimos 30 años, se ha utilizado la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido para caracterizar la cinética de crecimiento de cristales en polímeros, utilizando el modelo de Avrami, entre otros. Éste modelo, se basa en que la temperatura del sistema debe ser constante, o sea isotérmico. En un DSC solo es posible asegurar que la cristalización se lleva a cabo en condiciones isotérmicas, en un pequeño intervalo de temperaturas [1]. Todas las técnicas que se utilizan, tienen el común denominador que se mide un parámetro que esta íntimamente relacionado con el crecimiento de los cristales. En el caso del DSC, se relaciona el calor desprendido cuando un segmento de macromolécula se ordena en una lámina monocristalina, de esta forma se puede calcular el cambio de la fracción cristalina (X) en función del tiempo.

En este trabajo se propone una técnica para caracterizar la cinética de cristalización y, el número de núcleos cristalinos como una función de las temperaturas isotérmicas, haciendo uso de la propiedad de birrefringencia que tienen los cristales.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Muestras. Poli(ácido Láctico) fue sintetizado por el procedimiento de policondensación [2]. Se obtuvo un peso molecular M_n y M_w de 580 000 y 780 000, respectivamente, medidos por la técnica de permeación de gel.

3.2 Equipo. Se utilizó un microscopio óptico Nikon Eclipse E600, con una platina de calentamiento Linkam THMS600. La platina de calentamiento se calibró usando la temperatura de fusión del ácido benzoico, que recomienda el manual de la platina.

4. Resultados y discusión.

La figura 1 presenta una serie de 6 imágenes de un total son 62 consecutivas del crecimiento de las esferulitas para el PLLA,

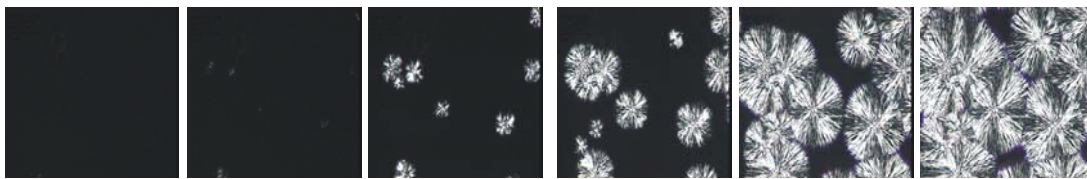


Figura 1. Secuencia de crecimiento de esferulitas para en condiciones isotérmicas; $T=125^{\circ}\text{C}$.

En la serie completa de imágenes, se puede observar el nacimiento de las esferulitas y su crecimiento. Si suponemos que cada esferulita proviene de un núcleo, es posible contabilizar los núcleos por unidad de área, para cada una de las temperaturas elegidas para los experimentos isotérmicos. De estas imágenes se podría ir midiendo el radio de crecimiento de las esferulitas y, poder determinara la tasa de crecimiento para usar el modelo de Avrami, determinado la cinética de cristalización. Pero para muestras como las presentadas en la figura 2 (se presentan 6 de las 76 imágenes), resulta imposible hacerlo, pues es tan grande al cantidad de núcleos, que inmediatamente chocan las esferulitas entre si, creando lo que se conoce como cristalitas, haciendo imposible seguir su crecimiento.

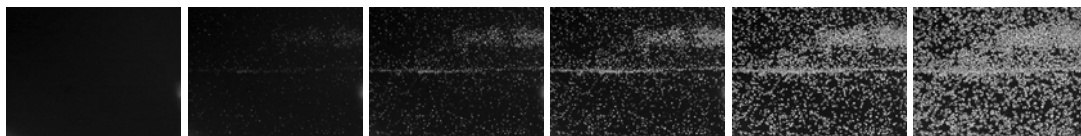


Figura 2. Secuencia de crecimiento de esferulitas para en condiciones isotérmicas; $T=90^{\circ}\text{C}$.

La técnica propuesta en este trabajo, consiste en analizar el promedio de los histogramas de los “píxeles” de cada una de las imágenes. Recordemos que en una imagen hay 255 píxeles, cada uno de estos píxeles esta asociado a una intensidad de gris (para el caso de imágenes en blanco y negro), el píxel 1 corresponderá al negro y el 255 corresponderá al blanco, ver figura 3. Los

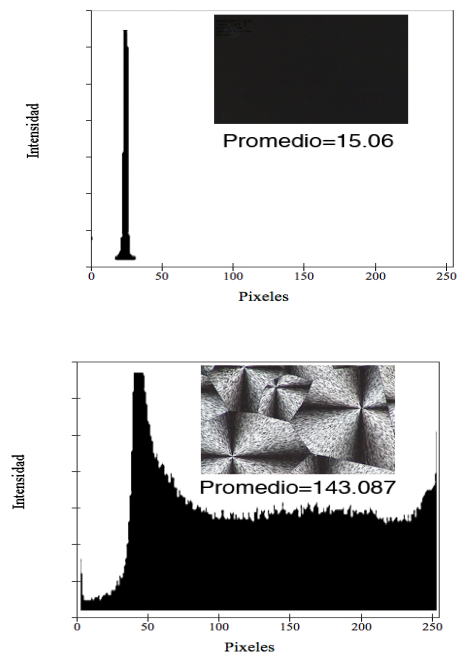


Figura 3. Histogramas de los píxeles correspondientes a la primera y última imagen de la secuencia para la temperatura isotérmica de 125C.

cambios en el promedio numérico de la intensidad de estos píxeles, están asociados al incremento o decremento de la cristalinidad, pues es el único evento que puede cambiar el promedio del histograma. El promedio que corresponde al PLLA fundido (que es lo más oscuro que se obtiene), se toma como 0% de cristalinidad y, el que corresponde al máximo de cristalinidad obtenido, se toma como el 100% de cristalinidad (la máxima cristalinidad que se puede obtener del polímero bajo las condiciones isotérmicas) de la correspondiente fase cristalina del polímero.

Tomando en cuenta todo lo anterior, en la figura 4 se presenta los gráficos obtenidos directamente de los promedios de los histogramas y, el mismo gráficos normalizados, que corresponderá a la fracción cristalina X .

De la Figura 4b, es posible aplicar el modelo de Avrami y determinar el coeficiente y exponente correspondientes al modelo, que es lo que caracteriza la cinética de cristalización.

En la figura 5 se comparan los datos experimentales con los datos obtenidos del modelos de Avrami a partir del coeficiente y exponente de la ecuación de Avrami para las dos temperaturas extremas, 90C y 125C

Para la temperatura isotérmica de 90 C, el modelo solo funciona en una pequeña región de tiempos. La parte inicial del modelo no funciona, posiblemente debido a que el sistema no se encuentra toda vía en condiciones isotérmicas, ya que a esta temperatura la cristalización es rápida y lo más seguro es que la cristalización se inicia antes de que la muestra se estabilice a 90C. Esto no ocurre para 125C, ya que la cristalización es lenta y la estabilización de la muestra a esta temperatura se da antes de que se inicie la

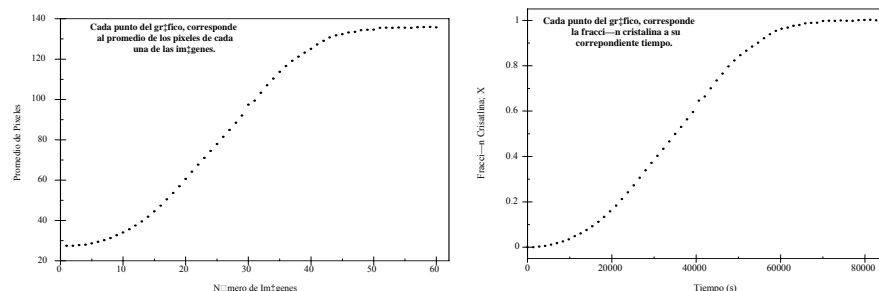


Figura 4. a) Promedio de los píxeles de la secuencia de imágenes para la temperatura isotérmica de 120C. b) Fracción cristalina en función del tiempo obtenida de los promedios de los píxeles de la secuencia de imágenes.

cristalización. La falla del modelo para el final de la cristalización, son atribuidos a que las esferulitas han chocado unas con otras, dando lugar a la cristalización secundaria. Para el caso de 90C el intervalo donde se ajusta el modelo es pequeño, esto se debe a que se forma un gran número de núcleos precursores de las esferulitas y, al formarse las esferulitas, estas crecen muy poco antes de chocar unas con otras. Mientras que para 125C, son muy pocos los núcleos, dando oportunidad a que las esferulitas crezcan bastante grandes antes de chocar unas con otras. Como se observa en la figura 5, la tendencia del gráfico de Avrami para 90C son dos líneas rectas, correspondiendo la de mayor pendiente, a la cristalización primaria. Para la temperatura de 125C se observa una línea recta, esto indica que casi toda la cristalización es primaria.

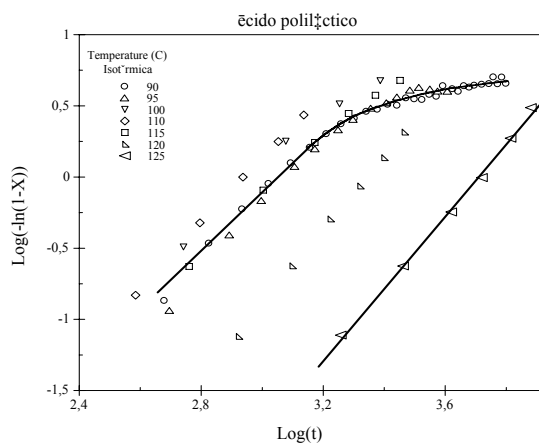


Figura 5. Gráficos de Avrami, se enfatizan los comportamientos para las temperaturas isotérmicas de 90C y 125C.

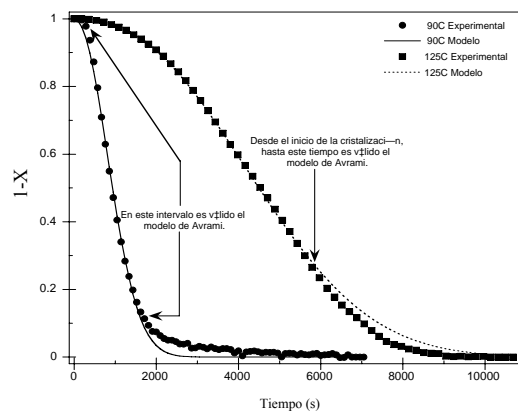


Figura 6. Comparación de los datos experimentales con la predicción del modelo de Avrami, correspondiente a la temperatura isotérmica de 90CV y 125V.

5. Conclusiones

Con el uso de esta técnica ha sido posible hacer una buena caracterización de la cinética de cristalización del PLLA. Además se puede hacer un estudio detallado de los núcleos de cristalización, como su dependencia con la temperatura isotérmica y su aparición en el tiempo para una temperatura isotérmica dada.

6. Referencias.

- 1 F. Hernández-Sánchez, L.F. del Castillo, R. Vera-Graziano. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 970–978 (2004).
- 2 F. Hernández Sánchez, J. Molina Mateo, F. J. Romero Colomer,† M. Salmerón Sánchez., J. L. Gómez Ribelles and J. F. Mano Biomacromolecules 2005, 6, 3283-3290