

MORFOLOGÍA Y CRISTALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE A BASE DE POLILACTIDE Y POLIETILENO CON UNO O AMBOS BLOQUES CRISTALIZABLES

Alejandro J. Müller^{1,*}, Ming-Champ Lin², Hsin-Lung Chen²

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Tsing Hua, Hsinchu, 30013, Taiwan

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la cristalización de copolímeros dibloque de PE-*b*-PLDA (polietileno-*b*-poli(L,D-lactida)) y PE-*b*-PLLA (polietileno-*b*-poli(L-lactida)) de composición simétrica. Ambos sistemas resultaron ser fuertemente segregados en nanofases lamelares en el fundido. La cristalización por tanto procede dentro de las lamelas pre-establecidas. Se encontró que el comportamiento de cristalización de los bloques depende fuertemente de la historia térmica aplicada. Se logró determinar la orientación de las cadenas dentro de los cristales mediante experimentos de difracción de rayos X de ángulos grandes y pequeños en tres dimensiones (orientando la muestra previamente por un flujo de corte simple en el estado fundido). La orientación preferencial de las cadenas de PLLA es perpendicular a los microdominios lamelares mientras que en PE es paralela. Este sistema es el primero reportado en la literatura en donde se obtiene una orientación molecular ortogonal de las cadenas que constituyen los bloques. Se cree que el origen de este fenómeno es por causas cinéticas.

Palabras Claves: copolímeros en bloque, cristalización, materiales nanoestructurados.

ABSTRACT

In this work, the crystallization of PE-*b*-PLDA (polyethylene-*b*-poly(L,D-lactide) and PE-*b*-PLLA (polyethylen-*b*-poly(L-lactide) diblock copolymers of symmetric composition was studied. Both systems turned out to be strongly segregated within lamellar nanodomains in the melt. Therefore, the crystallization proceeds within the pre-established lamellae. It was found that the crystallization behavior of the blocks strongly depends on the thermal history. The chain orientation within the crystals formed was determined by wide and low angle X-ray diffraction experiments in three dimensions (the sample was previously shear oriented in the melt). The preferential orientation of the PLLA chains was found to be perpendicular to the lamellar microdomains while that of PE was parallel. This system is the first reported in the literature where orthogonal molecular chain orientation of the constituent blocks is found.

Keywords: block copolymers, crystallization, nanostructured materials.

1. INTRODUCCIÓN

En copolímeros dibloques inmiscibles la micro o nano separación de fases permite la formación de microdominios regulares, los cuales pueden ser utilizados como patrones en diversas aplicaciones como la nanolitografía y; en el caso de sistemas bioestables, pueden ser utilizados para la creación de matrices porosas para la ingeniería de tejidos. Los copolímeros doblemente cristalinos son materiales novedosos y cuyo estudio data de sólo unos pocos años [1]. En este trabajo, se estudiaron copolímeros dibloque de PE-*b*-PLDA (polietileno-*b*-poli(L,D-lactida)) y PE-*b*-PLLA (polietileno-*b*-poli(L-lactida)), siendo el bloque de PLDA amorfo mientras que los bloques de PLLA y PE son ambos semi-cristalinos. Estos sistemas fueron empleados con el fin de evaluar la influencia de la naturaleza del segundo bloque en la cristalización del bloque del PLLA. Otro objetivo importante fue evaluar la orientación de las cadenas dentro de las microfases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los copolímeros en bloque PE-*b*-PLDA, PE-*b*-PLLA ha sido ya reportada en la literatura [2]. La nomenclatura de los copolímeros dibloque empleada en este trabajo denota al bloque PLLA como L, al bloque

PLDA como LD y al bloque PE como E. Adicionalmente, los subíndices indican la composición aproximada en % en peso, y los superíndices el peso molecular promedio en número del copolímero en kg/mol. SAXS y WAXS. Los experimentos de dispersión de rayos X a ángulo pequeño y grande se realizaron en el sincrotrón de la Universidad Nacional de Tsing Hua en Taiwán. DSC. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7. Las muestras (de peso aproximado 5 mg) fueron encapsuladas en crisoles de aluminio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La cristalización de los bloques con capacidad de cristalizar se encontró que dependía fuertemente de la historia térmica aplicada. Las muestras no forman superestructuras esferulíticas en vista del fuerte confinamiento molecular (para mayores detalles ver la Ref. 3). La figura 1 indica esquemáticamente como se realizaron los experimentos de difracción de rayos X en tres direcciones en el espacio a muestras cuyas lamelas estaban perfectamente orientadas, gracias al proceso previo de corte simple en el estado fundido. A partir del análisis de los resultados se logró encontrar de manera determinante la orientación molecular de las cadenas dentro de los cristales. La figura 1(b) muestra un esquema representativo de la orientación ortogonal que se encontró para los copolímeros de PLLA-*b*-PE en donde ambos bloques son capaces de cristalizar. En la parte superior se representa al PLLA que cristaliza con las cadenas perpendiculares a la interfase mientras que en la parte inferior está el PE con las cadenas paralelas a la interfase. En el caso de los copolímeros de PDLA-*b*-PE, el bloque de PE también cristalizó con sus cadenas paralelas a los dominios lamelares. Esta orientación peculiar se debe muy probablemente a las diferencias en cinética de nucleación de ambos bloques [4].

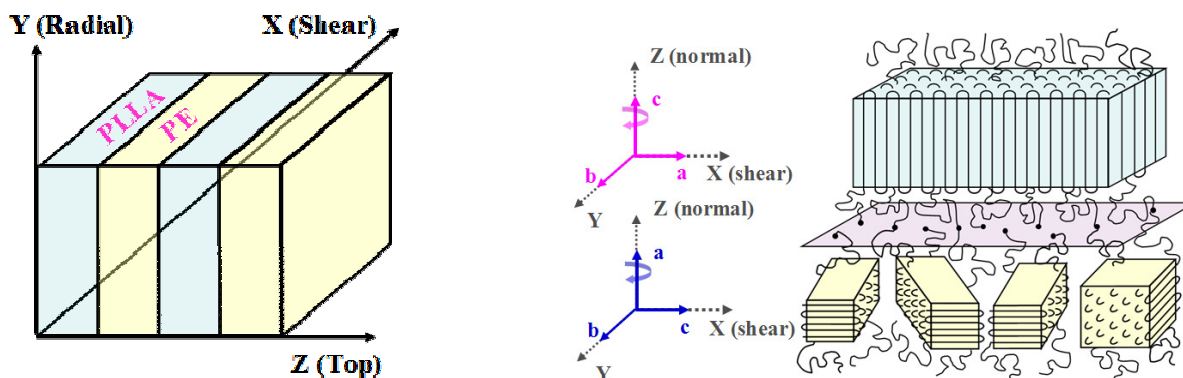


Figura 1. (Izq.) Esquema indicativo de la geometría utilizada para los experimentos de difracción de rayos X. (Der.) Ilustración representativa de la orientación molecular de los cristales dentro de los nanodominios lamelares. El espesor de cada lamela tiene un tamaño promedio de 70-80 Å. Lateralmente las dimensiones son de varios micrones debido al orden alcanzado (por corte simple).

4. REFERENCIAS

- [1]. Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 190, 1-63. Müller, A. J.; Arnal, M.; Balsamo, V. "Crystallization in Block Copolymers with More than One Crystallizable Block". pp. 229 - 259. "Progress in Understanding of Polymer Crystallization". Editores: Günter Reiter and Gert R. Strobl. Springer-Verlag Berlin Serie del libros Lecture Notes in Physics ISSN 1616-6361. Vol 714/2007. Castillo, R. V.; Müller, A. J. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 516-560.
- [2]. Wang, Y.; Hillmyer, M. A., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2001, 39, 2755. Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A., *Polymer* 2004, 45, 8809.
- [3]. Müller, A.J.; Castillo, R.V.; Hillmyer, M. *Macromol. Symp.*, 2006, 242, 174-181. Müller, A.J.; Lorenzo, A.T.; Castillo, R.V.; Arnal, M.L.; Boschetti-de-Fierro, A.; Abetz, V. *Macromol. Symp.*, 2006, 245-246, 154-160. Castillo, R. V.; Müller, A. J.; Lin, M.-C.; Chen, H.-L.; Jeng, U.-S.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* 2008, 41, 6154-6164
- [4]. Lin, M. C.; Chen, H. L.; Müller, A.J. *J. Chem. Phys. B.* 2011, 115, 2494-2502.