

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

Juan López¹, Alejandro Müller^{1*}, Carmen Albano^{2,3}.

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000, Caracas, Venezuela. ²

2: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, IVIC, Caracas Venezuela.

3: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

*e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto que produce la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) en la cinética de cristalización del poli(ácido láctico) (PLLA). Los porcentajes de NTC utilizados fueron de 1% y 3%. Las mezclas fueron preparadas en solución por evaporación de solvente. Los parámetros cinéticos fueron investigados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se encontró que los NTC actuaron como agentes nucleantes muy efectivos en la cristalización del PLLA, lo cual redundó en: (a) Un aumento en el porcentaje de cristalinidad del poli(ácido láctico) (PLA) con la adición de NTC. (b) La velocidad de cristalización global aumentó a medida que se incrementaba el porcentaje de nanotubos. Analizando los datos obtenidos con la teoría de Lauritzen y Hoffman se obtuvo que la barrera energética para la cristalización global disminuyó al aumentar el contenido de NTC. La teoría de Avrami logró ajustar los datos de cristalización isotérmica en todo el rango de conversión cristalina para el PLLA y los nanocompuestos.

Palabras Claves: Poli (ácido láctico); Nanotubos de carbono; Cinética de cristalización; Efecto nucleante

ABSTRACT

In this work, the effect of adding multiwall carbon nanotubes (NTC) on the crystallization kinetics of poly(lactic acid) was studied. NTC contents of 1 and 3% were employed. The blends were prepared in solution by solvent evaporation. The kinetic parameters were investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was found that the NTC were able to effectively nucleate PLLA, with the following consequences: (1) An increase in the crystallinity degree of PLLA with NTC addition and NTC content. (b) The overall crystallization rate increased with the increase of NTC content. When the data was analyzed with the Lauritzen and Hoffman theory, it was found that the energy barrier for the overall crystallization of PLLA decrease with NTC content. The Avrami theory was capable of fitting the isothermal crystallization data in the entire range of conversion to the crystalline state for PLLA and for the nanocomposites.

Keywords: Poly (lactic acid); Carbon nanotubes; Kinetics of crystallization; Nucleating effect

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha tenido énfasis en materiales en el estudio de polímeros biodegradables y biocompatibles, en este sentido el PLA es uno de los candidatos más promisorios ya que tiene buenas propiedades mecánicas y presenta un amplio campo de aplicaciones finales. Sin embargo, algunas de sus debilidades tales como la fragilidad, pobre barrera a gases, etc., restringen su uso en un amplio rango de aplicaciones [1,2]. Las propiedades físicas y mecánicas del PLA cristalizable son fuertemente dependientes de su morfología en estado sólido y del nivel de cristalinidad [3-5]. Muchos métodos han sido usados para modificar las propiedades físicas y mecánicas del PLA por combinación con algunos aditivos relevantes y/o cargas. Las cargas en la matriz polimérica no sólo afectan sus propiedades mecánicas sino también su cristalización. En años recientes, la adición de nanocompuestos como carga a una matriz de PLA ha atraído gran interés debido a que se puede mejorar las propiedades físicas y el comportamiento de cristalización en comparación con el polímero matriz.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un PLLA de alto peso molecular (85.000-160.000 g/mol) y nanotubos de carbono de pared múltiple. Se prepararon los compuestos por evaporación de solvente y sonicación en cloroformo. Para el análisis mediante DSC se encapsularon alrededor de 5 mg de muestra las cuales fueron calentadas a 200 °C durante 3 minutos para borrar historia térmica. Luego se enfrió desde 200 °C hasta 10 °C a una velocidad de 10 °C/min

para posteriormente calentar desde 10 °C hasta 200 °C a la misma velocidad. Para el tratamiento isotérmico se calentó hasta 200 °C por 3 minutos. Se enfrió desde 200°C hasta la temperatura de cristalización (T_c) a 60 °C/min y finalmente se dejó en T_c durante un tiempo determinado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los gráficos de enfriamiento se pudo notar que la temperatura de cristalización en las mezclas es mayor que la presentada por el PLLA puro lo que es indicativo de que los nanotubos de carbono están sirviendo como agente nucleante para la formación de cristales de PLLA. A medida que se aumenta el porcentaje de nanotubos la temperatura de cristalización se desplaza hacia valores mayores. En los gráficos de calentamiento se observan picos endotérmicos alrededor de 171°C, correspondientes al punto de fusión del material. También se observan exotermas alrededor de los 100°C en las 3 muestras las cuales indican que se está produciendo una cristalización en frío durante el calentamiento del material. Para el caso en particular del PLLA, se produce una segunda cristalización en frío cercana a los 150°C. También se observó que el porcentaje de cristalinidad en las muestras se favoreció con la adición de nanotubos. En las curvas de la cristalinidad relativa en función del tiempo a una temperatura de cristalización fija se observa que el PLLA puro necesita más tiempo para lograr conversión total relativa en comparación con las muestras que contienen nanotubos, igualmente se observa la tendencia de que a mayor porcentaje de nanotubos, más rápido se consigue la conversión total relativa al estado cristalino, es decir que la velocidad de cristalización se incrementa. En los análisis mediante la teoría de Avrami se observó un ajuste excelente en prácticamente todo el rango de conversión a cristal, lo cual es muy inusual para materiales poliméricos. El índice de Avrami obtenido fue de aproximadamente 3, lo cual implica una nucleación heterogénea y un crecimiento de tipo esférico. En la figura 1 se muestra la gráfica de $1/\tau_{1/2}$ (el inverso del tiempo medio de cristalización, que representa una medida de la velocidad de cristalización global) en función de la temperatura de cristalización. Si comparamos la velocidad de cristalización a una T_c fija se puede notar que dicha velocidad tiende a aumentar a medida que se incrementa el contenido de nanotubos de carbono, lo que quiere decir que la adición de nanotubos acelera la formación de cristales en el PLLA debido a su efecto nucleante. En el estudio mediante la teoría de Lauritzen-Hoffman se obtuvo que el valor de K_g (un parámetro proporcional a la barrera energética para la cristalización global) tiende a disminuir con la adición de nanotubos de carbono, dando otra medida del efecto favorable sobre la cinética de la adición de NTC. En la figura 1 se observa que los datos experimentales presentan un buen ajuste a la teoría de Lauritzen-Hoffman (línea sólida).

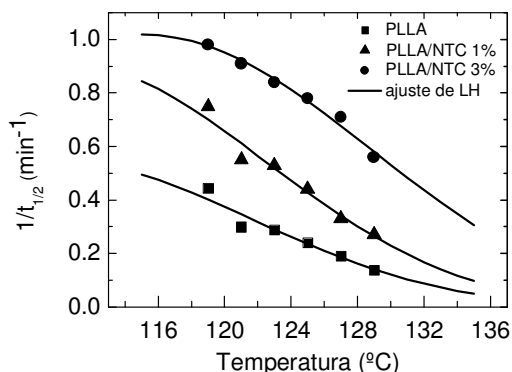


Figura 1. Velocidad de cristalización global en función de la temperatura de cristalización isotérmica (la línea sólida representa el ajuste de la teoría de Lauritzen y Hoffman)

4. REFERENCIAS.

- [1]. Ray SS, Bousmina M. *Prog Mater Sci* 2005;8:962.
- [2]. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ogami A, Ueda K. *Chem Mater* 2003;7:1456.
- [3]. Schmidt S C, Hillmyer M A. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2001;39:300.
- [4]. Tsuji, H, Miyase T, Tezuca Y, saha S K. *Biomacromolecules* 2005;6:244.
- [5]. Baratian S, Hall E S, Lin J S, Xu R, Runt J. *Macromolecules* 2001;34: 4857.