

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS
POLICAPROLACTONA/ NANOTUBOS DE CARBÓN DE PARED MULTIPLE

María L. Arnal^{1*}, Mayra Mujica³, Mariselis Trujillo^{1,2}, Caribay Urbina de Navarro³, Alejandro J. Müller¹
Stephan Bredeau⁴, Daniel Bonduel⁴ y Phillipe. Dubois⁴

1: Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

2: Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela;

3: Centro de Microscopia Electrónica, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela;

4: Service des Matériaux Polymerès et Composites SMPC, Center of Research and Innovation in Materials & Polymers
CIRMAP, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgium.

*e-mail: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la cristalización isotérmica del sistema policaprolactona/nanotubos de carbón de pared múltiple, con contenidos de nanotubos que varían entre 0 y 5%. Se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que ajustan de manera satisfactoria a la teoría cinética de cristalización de Lauritzen y Hoffman.

Palabras Claves: Nanocompuestos, Cristalización isotérmica, Teoría de Lauritzen y Hoffman.

ABSTRACT

This paper presents an isothermal crystallization study of polycaprolactone/multi-wall carbon nanotube system with nanotube contents ranging between 0 and 5%. Tests were performed by differential scanning calorimetry (DSC). The results can be satisfactorily fitted to the kinetic theory of crystallization of Lauritzen and Hoffman.

Keywords: Nanocomposites, Isothermal crystallization, Lauritzen and Hoffman theory.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbón son materiales de excelente desempeño físico, baja densidad y elevada relación de aspecto debido a que poseen diámetros en la escala de los nanómetros. Debido a la elevada área superficial que tienen exhiben además una fuerte acción nucleante sobre un conjunto de polímeros termoplásticos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los nanotubos de carbón utilizados son de pared múltiple su diámetro promedio es de 10 nm y la longitud promedio de 4 μ m con una pureza superior al 90%. La Poli(ϵ -caprolactona) utilizada exhibe un M_n de 50000 g/mol. Los nanocompuestos fueron obtenidos mediante mezclado en fundido en una mini-extrusora de doble tornillo co-rotante a una temperatura de 120 °C. Se prepararon nanocompuestos con contenidos de NTC de 0.3, 0.5, 0.7, 1 y 3 % que serán identificados como PCLxMy. Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se hicieron en un equipo Perkin Elmer modelo Pyris 1. La observación de las muestras fue realizada en un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un voltaje acelerador de 100 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 1 muestra la variación de la velocidad de cristalización global en función de la temperatura y el contenido de nanotubos para el sistema PCLxMy; se aprecia en la figura que la velocidad de cristalización de la PCL pura es muy inferior a la de los nanocompuestos en todo el intervalo de temperaturas evaluado. En los sistemas cargados con nanotubos la velocidad de cristalización se incrementa con el contenido de nanotubos de carbón debido al efecto nucleante de éstos. Para una composición específica la velocidad de cristalización se hace mayor en la medida que el sobreenfriamiento es mayor. Este efecto es más evidente para los sistemas con contenidos de nanotubos iguales o superiores a 0,7 %.

La Figura 2 y la línea sólida de la Figura 1 corresponden al ajuste de los datos de cristalización isotérmica a la ecuación de Lauritzen y Hoffman modificada para ajustar cinéticas de cristalización global (nucleación y crecimiento) ya que los datos usados provienen de calorimetría diferencial de barrido. La ecuación analítica

para la teoría de Lauritzen y Hoffman (LH) es la siguiente [1,2]:

$$A(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{Kg}{T_c \Delta T f}\right)$$

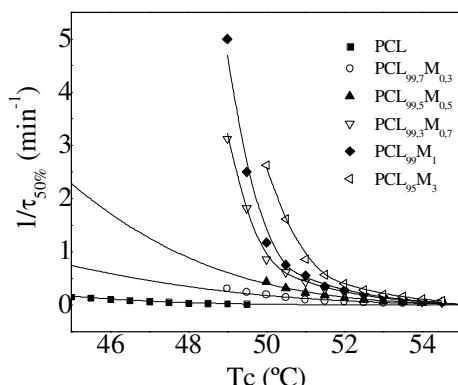


Figura 1. Velocidad de cristalización ($1/\tau_{50\%}$) en función de la temperatura de cristalización para el sistema PCL_xM_y .

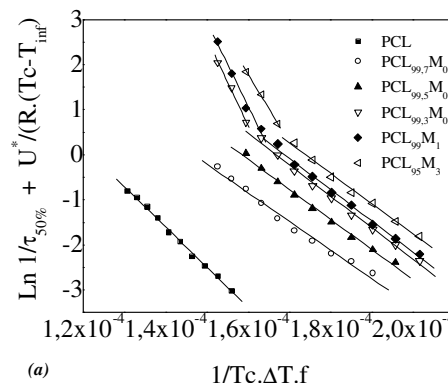


Figura 2. Ajuste de los datos de cristalización isotérmica a la teoría de Lauritzen-Hoffman para el sistema PCL_xM_y .

Las pendientes en la figura 2 representan el valor de Kg que de acuerdo a la teoría de LH están relacionadas con la barrera de energía para que ocurra la cristalización. En el caso del homopolímero y los nanocompuestos con contenidos de nanotubos de pared múltiple iguales o inferiores a 0,5 % se observa un valor único correspondiente a la pendiente en régimen de cristalización II donde se supone que la velocidad de nucleación (i) es igual o superior a la velocidad de crecimiento de la lamela cristalina (g) ($i \geq g$). En el caso de las composiciones con 0,7 % de NTC o más los datos ajustan a dos segmentos de líneas rectas cuyas pendientes son una aproximadamente el doble de la otra y se relacionan con la observación de los regímenes III y II de cristalización. En el régimen III el evento de nucleación está altamente favorecido y domina sobre la velocidad de crecimiento ($i \gg g$). Este comportamiento como es de esperar se aprecia a mayores sobreenfriamientos y mayores contenidos de nanotubos de carbón que además de tener una significativa acción nucleante pueden afectar el transporte de las cadenas al frente de cristalización. Los estudios por TEM muestran que las lamelas en presencia de los nanotubos de carbón se orientan perpendicularmente a éstos lo cual es una evidencia de la acción nucleante de estas estructuras.

4. CONCLUSIONES

La cristalización isotérmica del sistema PCL_xM_y puede ser ajustada a la teoría cinética de Lauritzen y Hoffman y para ciertas composiciones es posible apreciar la transición de dominio II a dominio III.

5. REFERENCIAS

- [1]. Mandelkern, L. In Physical Properties of Polymers, 3rd ed.; Mark, J. E., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- [2]. Lorenzo, A. T.; Müller, A. J. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 46, 1478-1487, 2008.