

# ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN EN COPOLÍMEROS DE EXCLUSIÓN DE P(ET/CT) POR RADIACIÓN SINCROTRÓN

L. A Baldenegro Pérez.<sup>1\*</sup>, D. N. Navarro Rodríguez<sup>1</sup>, F. J. Medellín Rodríguez<sup>2</sup>, B. S. Hsiao<sup>3</sup>, C. A. Avila Orta<sup>1</sup>

<sup>1</sup> \* Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd.. Enrique Reyna No.140, 25100, Saltillo, Coahuila, México, [leobaldenegro@yahoo.com](mailto:leobaldenegro@yahoo.com)

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), FCQ, CIEP, Av. Dr. Manuel Nava No.6, Zona universitaria, 78210, SLP, SLP, México

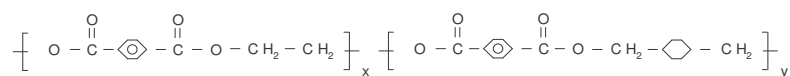
<sup>3</sup> State University of New York (SUNY), 11794-3400, Stony Brook, NY, USA

## Abstract

Se realizó un estudio de la cristalización isotérmica y la fusión en un copolímero de P(ET/CT) de exclusión molecular. Se variaron las temperaturas de cristalización (T<sub>c</sub>) desde 130°C a 220°C. El análisis por radiación sincrotrón de TR-SAXS mostró que al aumentar la T<sub>c</sub> hay un incremento del espesor cristalino (l<sub>c</sub>). Esta última variable aumenta significativamente durante la cristalización de muestras a altas T<sub>c</sub>. Simultáneamente, el análisis por TR-WAXD reveló que la cristalización es más rápida a intermedias T<sub>c</sub>, mientras que en esa misma región por WAXD se obtuvo el más alto contenido cristalino. Por estudios paralelos de calorimetría (DSC) y calorimetría modulada (MDSC) se propone que durante la fusión de muestras cristalizadas a bajas T<sub>c</sub> hay una mayor recristalización. Este efecto disminuye al aumentar la T<sub>c</sub>. Finalmente, la presencia de cristalización secundaria sólo fue encontrada a intermedias T<sub>c</sub> por medio de un análisis de Avrami.

## Introducción

El poli(etilen tereftalato co-1,4-ciclohexilen dimetilen tereftalato) (P(ET/CT)) es un copolímero al azar, y tiene estructura química similar al PET, excepto por la introducción, en un número determinado de unidades repetitivas, de un ciclohexilo entre los grupos metilo (Kibler y col, 1959). Su estructura química se muestra en la figura 1:



**Fig 1** Estructura química del P(ET/CT) mostrándose las unidades estructurales ET y CT.

El P(ET/CT) es comúnmente obtenido al polimerizar ácido tereftálico-isoftálico y ciclohexilen-dimetanol (CHDM). Una característica importante del P(ET/CT) al azar es que no requiere de plastificantes y modificadores para su procesamiento. Además, el P(ET/CT) puede ser orientado para generar película extruída. Algunas de las características del P(ET/CT) en productos manufacturados son excelentes propiedades ópticas y de resistencia mecánica, así como moderadas propiedades de barrera a los gases.

Uno de los primeros estudios de cristalización de P(ET/CT) fue realizado por Yoshie y col. (1994) quienes determinaron que el copolímero presenta rangos de inclusión y exclusión molecular. Los autores concluyeron que a contenidos menores de 20% mol de

CT el copolímero es excluido, mientras que a contenidos mayores se encuentra incluido. En el presente trabajo se utilizó un copolímero de exclusión molecular cuyo contenido de comonomero es del 3.5 %CT, realizándose un estudio la fusión en muestras cristalizadas isotérmicamente desde un rango de temperaturas desde 130°C hasta 220°C.

## Sección experimental

El copolímero de P(ET/CT) fue obtenido por Eastman-Kodak Kingsport, Tennessee, USA. El contenido de comonomero en la cadena fue de 3.5% CT, sus pesos moleculares promedio en número y en peso fueron 21,059 y 56,673 respectivamente. Su temperatura de fusión de equilibrio fue de 270°C (Baldenegro-Pérez, 2006).

Para los estudios de calorimetría se utilizó un calorímetro de barrido diferencial DSC7 Perkin Elmer. El sistema consta de dos cámaras portamuestras, gas de purga, controlador, computadora y software para la recepción y manipulación de datos. Por otro lado, los experimentos de MDSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo 2920 en el modo de modulado. Para enfriar el sistema se utilizó un sistema refrigerante TA Instruments RCS.

Se utilizó un microscopio de luz polarizada (POM) marca Olympus BX60 con polarizadores cruzados usando un objetivo de 20 aumentos y un lente acoplado que aumentó 10 veces la imagen, por lo tanto, el aumento total fue de 200X. Además, se acopló al microscopio un fotomonitor marca Mettler modelo ZU FP 82 con el fin de medir la intensidad de luz transmitida conforme se efectuaban los experimentos de cristalización.

Los estudios de WAXD se realizaron con un difractómetro Siemens modelo D5000 operado en reflexión. El voltaje fue de 35 kV y la intensidad de 25 mA. Los ángulos de barrido  $2\theta$  fueron de 5° a 60° utilizando una velocidad de barrido de 0.6 °/min.

Los experimentos de TR-SAXS y TR-WAXD se realizaron en la línea de rayos-X X27C de la Fuente Nacional de Luz Sincrotrón (National Synchrotron Light Source) del Laboratorio Nacional de Brookhaven (Brookhaven National Laboratory), NY, USA. La longitud de onda utilizada fue de 0.1366 nm y la distancia muestra detector fue 1430 mm.

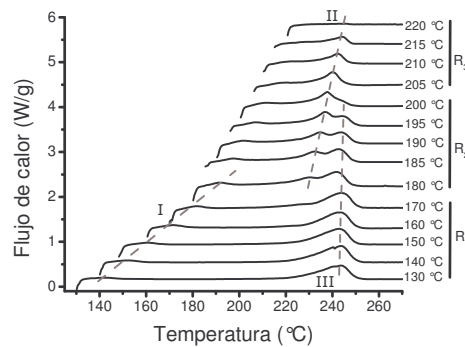
## Resultados y discusión

### • Análisis de la fusión:

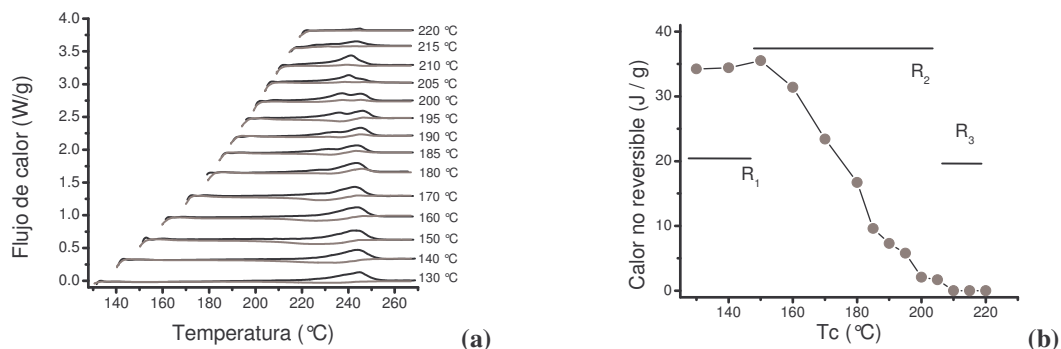
El estudio de la fusión partió de un análisis calorimétrico. La figura 2 muestra los termogramas de fusión DSC del copolímero de P(ET/CT) con 3.5 % CT. Se observa en los resultados la presencia de tres regiones definidas como  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ . En la primera y tercera región aparecen dos endotermas mientras que en la segunda se presentan tres de ellas.

Utilizando DSC modulado se calculó la cantidad de material que se reorganiza o recristaliza durante el proceso a partir del flujo de calor no reversible (Reading, 1993). Las curvas de fusión por MDSC, así como los termogramas modulados se muestran en la figura 3a para el copolímero. La velocidad de calentamiento y la modulación fueron de 4°C/min

se realizó y  $\pm 0.636$  °C/min respectivamente. Se encontró la presencia de tres regiones como en DSC. Con el fin de obtener un mejor análisis, el calor no reversible se muestra en la figura 3b. De esta figura se aprecian tres regiones: la primera región corresponde a temperaturas donde se presenta alta recrystalización del material, la segunda a la sección donde disminuye la cantidad de material recrystalizado y la última región se localiza a las más altas  $T_c$ , donde la recrystalización es muy pequeña.



**Fig 2** Endotermas de fusión para copolímeros exclusión. La cristalización isotérmica fue de 30 min. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min desde  $T_c$  a  $T_m$ .



**Fig 3 (a)** Endotermas de fusión del flujo de calor total (negro) y calor no reversible (gris), **(b)** Calor no reversible. Copolímero cristalizado isotérmicamente por 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 4°C/min desde  $T_c$  hasta  $T_m$ .

De acuerdo a estas observaciones, se propone lo siguiente: En la primera región hay mayor cantidad de material recrystalizado, entonces la tercera endoterma observada por DSC es asociada a material que se perfecciona durante la fusión. En la segunda región, debido a la presencia de la triple fusión, la segunda endoterma se asocia a cristales primarios y secundarios que no engrosan fuertemente, y la tercera endoterma correspondería a material reorganizado. La tercera región se asocia a cristales muy gruesos que funden a una sola endoterma de alta temperatura, estos cristales ya existían previamente desde el inicio de la fusión, como se comprobará más adelante, por lo que no se presentó engrosamiento durante el proceso. Con el fin de corroborar las presentes observaciones, se procederá a analizar la cristalización isotérmica para verificar este modelo morfológico propuesto.

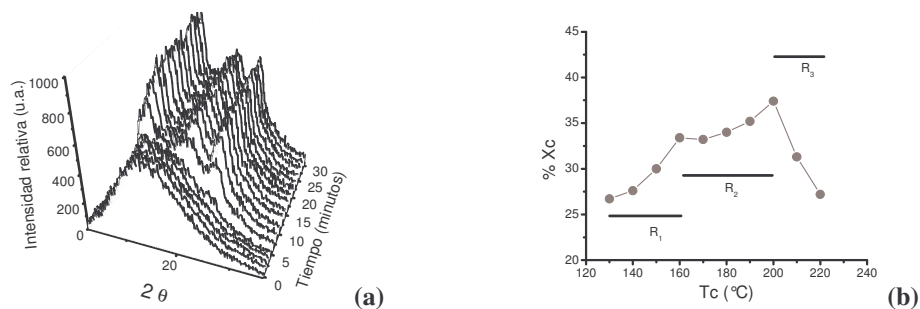
- **Análisis de la cristalización:**

Por medio de un análisis de Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941) es posible verificar la presencia de cristalización secundaria al observarse desviaciones de la pendiente primaria obtenida del análisis. La ecuación de Avrami toma la forma linealizada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln(-\ln(1-\theta)) = n \ln t + \ln K \quad (1)$$

en donde  $\theta$  es la fracción cristalina a un tiempo  $t$ ,  $K$  es la constante de cristalización que depende de la temperatura,  $t$  es el tiempo de cristalización y  $n$  es el índice de Avrami, el cual da información sobre la nucleación, la geometría de crecimiento y el proceso que controla el crecimiento de los cristales (Schultz, 1974). Al aplicar la ecuación (1) a resultados experimentales; es decir, al graficar  $-\ln \ln(1-\theta)$  contra  $\ln(t)$  se obtiene una línea recta con pendiente  $n$  y una intersección con el eje de las ordenadas correspondiente a la constante  $K$ . Este análisis se aplicó a curvas de intensidad de luz transmitida obtenidas por POM para cada temperatura de cristalización ( $T_c$ ), que varió desde  $130^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$ . Se observó que tanto en el primer rango o bajas  $T_c$  ( $R_1$ ) como en el tercer rango o altas  $T_c$  ( $R_3$ ) no había la presencia de cristalización secundaria, mientras que en la segunda región o medianas  $T_c$  ( $R_2$ ) su presencia era importante. Esto corrobora que en la primera y tercera región no se observe por DSC la fusión de la endoterma asociada a cristales secundarios (II endoterma de fusión).

De manera complementaria el análisis de la cristalización por TR-WAXD (figura 4a) mostró que la cristalización aumentaba paulatinamente en las regiones de baja y alta  $T_c$  ( $R_1$  y  $R_3$ ), mostrando gran semejanza con las curvas de intensidad relativa obtenidas por POM. Es decir, la cristalización en estas regiones es más lenta y además con baja cristalinidad, como se observó por el análisis de WAXD (Figura 4b). En contraste, a intermedias  $T_c$  ( $R_2$ ) la velocidad cristalización es más rápida y con mayor cristalinidad.



**Fig. 4** (a) Difractograma de TR-WAXD a  $190^\circ\text{C}$ . (b) Porcentaje de cristalinidad (%Xc) contra  $T_c$  obtenidas por WAXD. En todos los casos se cristalizó por 30 minutos a cada temperatura.

El análisis por TR-SAXS mostró que había un incremento muy pequeño del espesor cristalino ( $l_c$ ) a bajas y medianas  $T_c$  ( $R_1$  y  $R_2$ ) conforme transcurría la cristalización, mientras que por el contrario, a altas  $T_c$  ( $R_3$ ) el aumento era más pronunciado. Esto indicó que a bajas  $T_c$  se tienen cristales delgados, a  $T_c$  intermedias los cristales son más gruesos. En contraste, a altas  $T_c$  los cristales son los más gruesos y continúan engrosando durante la cristalización isotérmica. Lo anterior permite explicar porque no hay recristalización a altas  $T_c$  durante la fusión, mientras que si se presente a bajas  $T_c$ .

## Conclusiones

De acuerdo a las observaciones obtenidas por las diferentes técnicas experimentales se propone que durante la cristalización y fusión en cada zona ocurren:

- En la primera región o bajas  $T_c$  ( $R_1$ ), hay elevada recrystalización del material, bajos espesores y montos cristalinos, deduciéndose que en esta región hay un gran engrosamiento cristalino durante la fusión.
- En la segunda región o intermedias  $T_c$  ( $R_2$ ), la elevada presencia de cristalización secundaria sugiere que la segunda endoterma está relacionada a ellos, y que hay un ligero engrosamiento de los cristales durante la fusión, aunque menor que la zona anterior.
- En la tercera región o altas  $T_c$  ( $R_3$ ), los cristales engrosan fuertemente durante la cristalización, y por ello, durante la fusión no debe presentarse engrosamiento cristalino. Similarmente a la primera región, no hay presencia de cristales secundarios.

## Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado en el **Centro de Investigación en Química Aplicada** (CIQA), con el apoyo del mismo centro y además con el apoyo del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) a través de la beca doctoral No. 124660. También se agradece a las siguientes personas o instituciones que colaboraron con el presente trabajo: M.C. Blanca Huerta Martínez y Dr. Roberto Benavides Cantú por los equipos de caracterización calorimétrica, Lic. Josefina Zamora Rodríguez por el equipo de POM, M.C. Silvia Solís y M.C. Esmeralda García por el equipo de microscopía, L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla y M.C. Teresa Rodríguez Hernández por el análisis cromatográfico, Dr. Igors Sics por el equipo de TR-SAXS y TR-WAXD. Al **Brookhaven National Laboratory** (BNL) por el uso de las instalaciones para uso de la radiación sincrotrón. A la **Universidad Estatal de Nueva York** (SUNY) por las facilidades prestadas para la realización del presente trabajo.

## Referencias

- C. J. Kibler, A. Bell and J. G. Smith; *US Pat.* 2901499, 1959, *Chem. Abstr.*, 1959.
- N. Yoshie, Y. Inoue, H. Y. Yoo and N. Okui; *Polymer*, 1994, 35(9), 193.
- L. A. Baldenegro Pérez, Ph.D. Tesis, CIQA, 2006.
- M. Reading; *Trend Polym. Sci.*, 1993, 1; 234.
- M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; 1939, 7, 1103.
- M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; 1940, 8, 212.
- M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; 1941, 9, 177.
- J. Schultz; *Polymer Materials Scienc*; Prentice-Hall, U.S.A., 1974.