

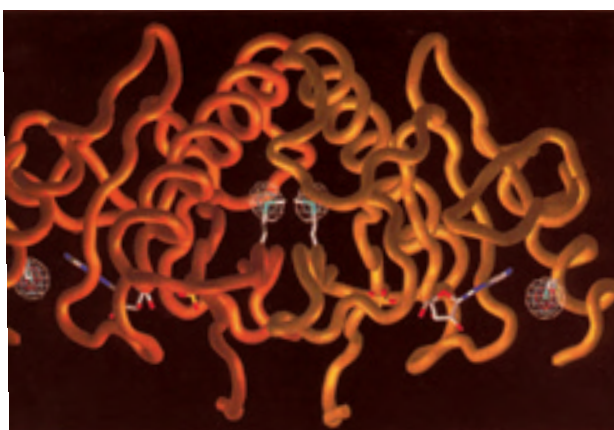
# Fluctuaciones de densidad como precursoras de cristalización en polímeros mediante dispersión de rayos X en tiempo real utilizando radiación sincrotrón

Fernando Ania y Francisco José Baltá-Calleja

## Introducción

El estudio de la Materia Condensada Blanda constituye un área de gran actividad científica que está estimulando durante los últimos 20 años una gran interacción interdisciplinaria entre físicos, químicos e ingenieros. Uno de los campos que engloba esta disciplina es el de la Física de Polímeros. La utilización de materiales poliméricos se ha incrementado rápidamente durante las últimas décadas, debido a su inherente versatilidad y a la facilidad de su procesado. Sin embargo, el conocimiento detallado de cómo se organizan las macromoléculas en el estado fundido y en el estado vítreo y su evolución estructural hacia mayores grados de orden y/o cristalización, a escalas de nanómetros (nm) y decenas de nm, es uno de los retos pendientes en este campo. El problema básico de la cristalización en materiales poliméricos es la posible transformación de estados con largas cadenas moleculares desordenadas (amorfos) en materiales parcialmente cristalinos. Dicha transformación no es instantánea incluso bajo las condiciones termodinámicas más favorables. Entender los aspectos básicos de este proceso es de vital importancia ya que las propiedades de los polímeros dependen, en gran manera, del tipo y distribución de los nanocristales, así como de la fracción total de material cristalino (grado de cristalinidad). En una transformación de fase como la cristalización, los dos procesos básicos son: el proceso de nucleación, en el que una nueva fase se inicia en el seno de la fase pre-existente, y el crecimiento subsiguiente de la nueva fase a expensas de la fase inicial [1]. Ello implica la formación espontánea de dominios de la fase más estable (núcleos cristalinos) cuando se sobrepasa una cierta energía umbral.

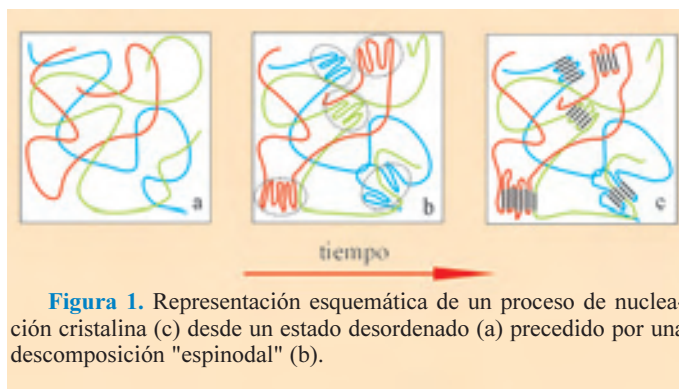
La nucleación y el crecimiento de nanocristales no son, sin embargo, los únicos mecanismos que pueden explicar una separación de fases cristalina-amorfa. Varios autores han propuesto modelos que incluyen uno o varios estados intermedios [2,3]. Por ejemplo, bajo condiciones específicas y superado un límite de estabilidad, la separación de fases en sistemas poliméricos se puede asociar a un mecanismo de descomposición "espinodal" [4] (Fig. 1). Este mecanismo



Estructura tridimensional de una proteína obtenida al iluminarla con una fuente intensa de rayos X (Argonne National Laboratory)

implica la aparición de dos regiones diferentes: una, en donde existe una paralelización de segmentos moleculares en la que la conformación de las cadenas moleculares se aproxima a aquella necesaria para cristalizar y la otra, que constituirá la posterior fase amorfa del polímero semi-cristalino. En el proceso de descomposición "espinodal" no existe una barrera termodinámica en la separación de fases, sino que dicha separación ocurre por difusión entre zonas de menor a mayor densidad. Ello implica una transición continua desde el estado amorfo al parcialmente

cristalino. La posible presencia de una descomposición "espinodal", previa a la nucleación de los primeros nanocristales, debería poder detectarse mediante la aparición de una cierta intensidad esparcida a ángulos pequeños de difracción (SAXS) originada por la presencia de fluctuaciones de la densidad electrónica. Este exceso de intensidad a ángulos pequeños debería aparecer antes que los máximos de difracción en la región de ángulos grandes (WAXS) originados por los primeros cristales. El intervalo transcurrido desde el inicio del experimento isotérmico de cristalización y la aparición de intensidad difractada a ángulos grandes se denomina tiempo de inducción.



La existencia de un máximo de SAXS previo a la aparición de las primeras trazas de WAXS fue observada por primera vez por Kaji y colaboradores en el politereftalato de etilo (PET) [5]. Posteriormente este resultado ha sido confir-

mado en otros polímeros tales como: PEKK [6], PBT [7] y PEN [8]. A pesar de ello y como principal punto de controversia, se viene esgrimiendo la posible diferencia en la capacidad de detección de las técnicas de SAXS y WAXS [9]. Medidas recientes [10] parecen descartar, sin embargo, la posibilidad de que este fenómeno observado sea debido a un simple "artefacto" experimental.

El objeto de esta contribución es presentar datos de difracción de rayos X adicionales que permitan dilucidar la posible presencia de fluctuaciones de la densidad electrónica durante el periodo de inducción previo a la cristalización en polímeros que han sido cristalizados desde el estado vítreo, así como en otros que provienen del estado fundido.

## 2. Detección simultánea de SAXS y WAXS utilizando radiación sincrotrón

Con el propósito arriba mencionado, hemos realizado experimentos de detección simultánea de radiación difractada a ángulos pequeños y grandes utilizando una fuente de radiación sincrotrón en el laboratorio DESY-HASYLAB de Hamburgo (Alemania). La línea de difracción dedicada a la investigación de materia condensada blanda está situada en el anillo de almacenamiento de positrones DORIS con energías en el rango 3-5 GeV. Esta línea tiene adosada una cámara de difracción de doble focalización sobre la que un monocromador previo hace incidir radiación con una longitud de onda constante de 1.5 nm. Los datos de intensidad difractada fueron recogidos en intervalos de treinta segundos por medio de detectores lineales y corregidos de las fluctuaciones del haz primario y de la respuesta de los detectores. La calibración de la posición angular para SAXS y WAXS se realizó por medio de patrones de PET y de córnea, respectivamente. La intensidad inicial de rayos X, a tiempo cero, fue sustraída del resto de los diagramas del experimento isotérmico para observar con más detalle la aparición de cualquier exceso de intensidad esparcida o difractada. El análisis de las curvas experimentales se hizo por medio de un programa de ajuste, comenzando por las curvas mejor resueltas obtenidas a tiempos largos y continuando hacia los primeros estadios de cristalización.

Hemos estudiado la aparición de fluctuaciones de densidad electrónica en un intervalo temporal previo a la cristalización desde el estado vítreo de una poliimida termoplástica (TPI) (New-TPI de Mitsui Chem.) y desde el estado fundido de la poliamida 6,6 (PA) (Ultramid A5 de BASF).

## Resultados y discusión

Para temperaturas inferiores a 270°C en el caso del TPI y superiores a 235°C en la poliamida, se observa en ambos sistemas un incremento de intensidad dispersada de rayos X en la región de ángulos pequeños (SAXS) previo a la aparición de intensidad difractada a ángulos grandes (WAXS). La figura 2 ilustra la variación temporal de la intensidad SAXS y WAXS, recogidas de forma simultánea para una muestra de TPI a una temperatura de cristalización de 270°C rápidamente calentada desde el estado vítreo. El inicio de la cristalización en la región de ángulos grandes se pone de manifiesto por la presencia característica de picos Bragg. En el experimento de la figura 2 se aprecia que el aumento de

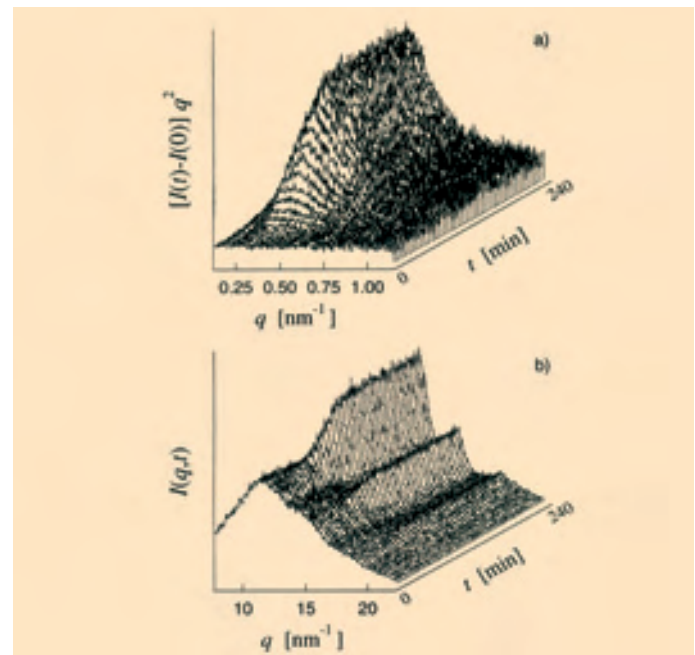


Figura 2. Datos de difracción de rayos X, obtenidos de forma simultánea en la región de a) ángulos pequeños (SAXS) y b) ángulos grandes (WAXS), en función del tiempo de cristalización para una muestra de TPI.

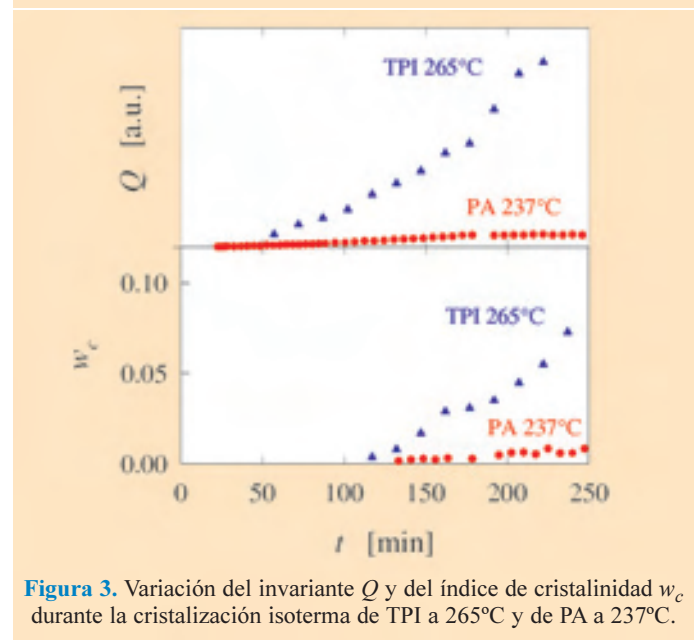


Figura 3. Variación del invariante  $Q$  y del índice de cristalinidad  $w_c$  durante la cristalización isoterma de TPI a 265°C y de PA a 237°C.

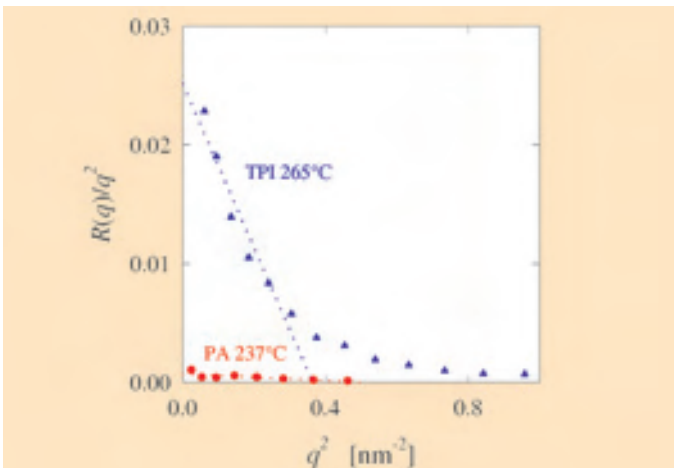
intensidad ocurre antes en la región de ángulos pequeños que en la de ángulos grandes.

La figura 3 recoge dos casos extremos para TPI y PA donde la cristalización lenta, debida en un caso a la cercanía al punto de fusión y en el otro a la proximidad a la transición vítreo, permite observar claramente que la intensidad SAXS (proporcional al invariante del sistema) aumenta mucho antes de que se inicie cualquier variación de WAXS. En ambos casos la diferencia entre el inicio de ambas señales es superior a una hora.

Aplicando el formalismo de Cahn y Hilliard [11] a los datos de SAXS recogidos durante el periodo de inducción, representamos  $R(q)/q^2$  en función del vector de ondas  $q$  al cuadrado (siendo  $q = 2\pi s/\lambda$  y  $s = 2\sin\theta/\lambda$ ). La extrapolación

hasta el eje de abscisas de la parte lineal de la curva permite derivar el valor más probable del vector de ondas correspondiente a fluctuaciones de la densidad electrónica (Fig. 4). El tamaño de las fluctuaciones calculadas,  $f$ , es de 12 y 15 nm para TPI y PA respectivamente.

La tabla 1 recoge los datos disponibles hasta el momento presente de la periodicidad de fluctuaciones encontrados para distintos polímeros. Dada la escasez de resultados sería todavía prematuro establecer correlaciones fiables con otro tipo de variables termodinámicas del sistema.



**Figura 4.** Representación de la función  $R(q)/q^2$  frente a  $q^2$ , donde  $R(q)$  es conocido como grado de crecimiento para cada vector de ondas  $q$ .

**Tabla 1.** Fluctuaciones de largo alcance,  $f$ , de la densidad electrónica que aparecen durante el periodo de inducción previo a la cristalización.

a) Desde el estado vítreo

Tipo de polímero	F	$\Delta T = T_c - T_g$ (°C)	Referencia
PET	20	40	[4]
PEKK	12	28, 33	[6]
PEN	20	35	[8]
TPI	12	15, 20	[12]

b) Desde el estado fundido

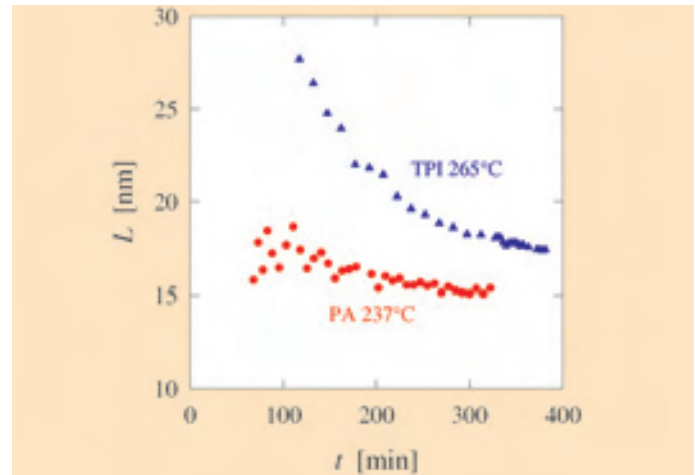
Tipo de polímero	$f[n,m]$	$\Delta T = T_m - T_c$ (°C)	Referencia
PP	17.5	42	[13]
PA66	14.7	28	[14]

La figura 5 presenta la variación del largo espaciado,  $L$  (variación de la periodicidad de una estructura bifásica ideal compuesta por una alternancia de bloques cristalinos y amorfos), que se desarrolla una vez finalizado el tiempo de inducción.

Es de notar que los valores de  $L$  disminuyen durante el proceso de cristalización primaria, alcanzando valores finales de 17 nm para TPI y 15 nm para PA. Dado que estas periodicidades son ligeramente mayores que los valores de las fluctuaciones previas, sería de esperar que a tiempos pequeños de cristalización apareciese un máximo. Un hecho que parece quedar esbozado en el caso de la poliamida PA (Figura 5).

## Conclusiones

Utilizando medidas simultáneas de difracción de rayos X para ángulos grandes (WAXS) y pequeños (SAXS) en tiempo real se puede analizar el proceso de ordenación previo a la cristalización de polímeros, tanto desde el estado vítreo



**Figura 5.** Largo espaciado,  $L$ , en función del tiempo de cristalización para los dos polímeros investigados.

como desde el fundido. Para procesos de cristalización lentos (pequeños intervalos térmicos con respecto a  $T_g$  o  $T_m$ ), los resultados experimentales son compatibles con la formación de estructuras ordenadas de largo alcance durante el periodo de inducción previo a la cristalización.

Los tamaños de estas fluctuaciones para distintos polímeros e independientemente del tipo de cristalización oscilan entre 10 y 20 nm.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Comunidad Europea del proyecto IHP HPRI-CT-1999-00040 para la realización de los experimentos mediante radiación sincrotrón en DESY-HASYLAB (Hamburgo). También se agradece la ayuda del MCYT por la financiación del proyecto BFM2000-1474.

## Referencias

- [1] U.W. GEDDE, "Polymer Physics", Chapman and Hall, Londres (1995), pág. 169.
- [2] G. STROBL, *Eur. Phys. J. E* **3**, 165 (2000).
- [3] S. RASTOGI, M. HIKOSAKA, H. KAWABATA Y A. KELLER, *Macromolecules* **24**, 6384 (1991).
- [4] G. STROBL, "The Physics of Polymers", Springer-Verlag, Berlin (1996), pág. 173.
- [5] M. IMAI, K. MORI, T. MIZUKAMI, K. KAJI Y T. KANAYA, *Polymer* **33**, 4451 y 4457 (1992).
- [6] T.A. EZQUERRA, E. LÓPEZ-CABARCOS, B.S. HSIAO Y F.J. BALTÁ-CALLEJA, *Phys. Rev. E* **4**, 989 (1996).
- [7] B.S. HSIAO, Z.G. WANG, F.J. YEH, Y. GAO, Y K.C. SHETH, *Polymer* **40**, 3515 (1999).
- [8] G. MATSUBA, T. KANAYA, M. SAITO, K. KAJI Y K. NISHIDA, *Physical Rev. E* **62**, R1497 (2000).
- [9] Z-G. WANG, B.S. HSIAO, E.B. SIROTA, P. AGARWAL Y S. SRINIVAS, *Macromolecules* **33**, 978 (2000).
- [10] E. HEELY, A.C. MORGOVAN, W. BRAS, I. P. DOLBYNA, P. PANINE, N.J. TERRILL, A.J. GLEESO, J.P.A. Fairclough y A.J. RYAN, "Synchrotron radiation in polymer science II", Sheffield (2002), Libro de resúmenes, pág. 24.
- [11] J.W. CAHN Y J.H. HILLIARD, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [12] F. ANIA, M.E. CAGIAO Y F.J. BALTÁ-CALLEJA, *Polymer J.* **31**, 735 (1999).
- [13] N.J. TERRILL, P.A. FAIRCLOUGH, E. TOWNS-ANDREWS, B.U. KOMANSCHER, R.J. YOUNG Y A.J. RYAN, *Polymer* **39**, 2381 (1998).
- [14] F. ANIA, A. FLORES Y F.J. BALTÁ-CALLEJA, *J. MACROMOL. Sci. Phys* (en prensa).

F. Ania y F.J. Baltá-Calleja

está en el Instituto. de Estructura de la Materia. Centro de Física Miguel A. Catalán. C.S.I.C. Madrid