Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR EN LA FORMACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS BASADOS EN POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Edgar Da Silva[1], Rose Mary Michell[1], Alejandro J. Müller[1],Philippe Dubois[2]*

1: Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.[2]Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.
* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se estudió la influencia del peso molecular en la formación y cristalización de estereocomplejos basados en PLA. Para ello fueron preparadas mezclas equimolares de poli(l-ácido láctico) (PLLA) y poli(d-ácido láctico) (PDLA) en solución. Las propiedades térmicas fueron estudiadas por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y comparadas con los correspondientes homopolímeros de PLA. Las temperaturas de fusión de las muestras de PLLA/PDLA fueron mayores en comparación a la de los homopolímeros, indicando la formación de una estructura cristalina más estable típica de los estereocomplejos. Igualmente se encontró que los estereocomplejos cristalizan más rápido que los homopolímeros. Por otra parte al aumentar el peso molecular en los homopolímeros, las temperaturas de transición vítrea y fusión aumentaron, mientras la cinética de cristalización presentó una tendencia compleja.

Palabras Claves: poli (ácido láctico), estereocomplejo, cristalización, peso molecular

ABSTRACT

The influence of the molecular weight on the formation and crystallization of PLA stereocomplexes was studied. Equimolar mixtures were prepared from poly (l-lactic acid) (PLLA) and poly (d-lactic acid) (PDLA) in solution. The thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and compared with the corresponding PLA homopolymers. The melting temperatures of the samples of PLLA / PDLA were higher compared to the homopolymers, indicating the formation of a more stable crystalline structure characteristic of stereocomplexes. It was also found that the stereocomplexes crystallize faster than homopolymers. Moreover it was found that upon increasing the molecular weight of the homopolymers, glass transition temperatures and melting were increased and the crystallization kinetics exhibited a complex trend.

Keywords: poly (lactic acid), stereocomplex, crystallization, molecular weight

1. INTRODUCCIÓN

El poli (ácido láctico) (PLA) es el poliéster termoplástico biodegradable con la mayor tasa de crecimiento de consumo, siendo de interés para reemplazar polímeros derivados del petróleo. El PLA se presenta en tres configuraciones estereoisoméricas: L-láctico, D-láctico y *meso*-láctico (D, L- láctico), los primeros dos semicristalinos y el último es amorfo [1].Se ha encontrado que la cinética de cristalización es muy lenta, siendo de interés modificar el comportamiento durante la cristalización sin perder su carácter biodegradable. Una de las alternativas es el uso de estereocomplejos obtenidos mediante la mezcla de poli(ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA). Se ha encontrado que la T_m de los estereocomplejos es mucho más alta (230 ºC) y la velocidad de crecimiento esferulítico es mayor [2]. Si bien la formación de los estereocomplejos ha sido estudiada, el estudio de la cinética global de cristalización no ha sido reportado. El propósito de la presente investigación es estudiar la cristalización de los estereocomplejos obtenidos mediante mezclas racémicas de PLLA/PDLA para 3 PM diferentes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras es la siguiente: L(D)L^{zz}, donde el superíndice zz representa el peso molecular promedio en número en Kg/mol. Los homopolímeros de pesos moleculares similares (St 1: $LL^{8.6}$/$LD^{9.6}$; St 2: $LL^{17.3}$/$LD^{18.7}$ y St 3: $LL^{41.5}$/LD^{39}) se mezclaron en cantidades equimolares de PLLA y PDLA en una solución de diclorometano al 1% en peso. Después de la completa disolución, se evaporó el solvente a temperatura ambiente hasta obtener los estereocomplejos.

©2014 Universidad Simón Bolívar

Se empleó un equipo Perkin–Elmer DSC7 para el análisis térmico de las muestras, con una atmosfera inerte de nitrógeno y como estándares indio y estaño. El peso de las muestras fue de aproximadamente 5 mg y la velocidad de ensayo de 20 °C/min. Para el estudio isotérmico se borró la historia térmica de la muestra (25 ºC por encima de T_m) e inmediatamente se enfrió desde el fundido a 60°C/min hasta la temperatura de cristalización definida. Se registró la exoterma de cristalización en función del tiempo, posteriormente la muestra se calentó a 20 °C/min hasta su completa fusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan los barridos de DSC durante el calentamiento. Se puede observar que los valores picos de la T_m de los homocristales -cristales formados por los homopolímeros- son considerablemente menores a los valores de los estereocomplejos, esto consecuencia de que los cristales del estereocomplejo poseen una fuerte interacción intermolecular entre las cadenas en comparación con las muestras de configuraciones idénticas. Además se da la presencia de dos picos de fusión en los homopolímeros, esto se debe a un proceso de fusión parcial y recristalización en la muestra. Al realizar una comparación entre los homopolímeros se puede observar que las temperaturas T_m pico se incrementan con el aumento del *PM*, dicho comportamiento se manifiesta de igual manera en la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c).

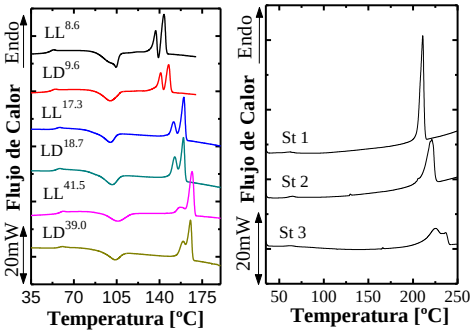


Figura 1. Barridos de calentamiento a 20 ºC/min para las muestras indicadas.

Los estudios de la cinética de cristalización global se pueden observar en la figura 2 en la cual se presentan los valores de $1/\tau_{1/2}$. Estos valores son empleados para describir la velocidad de cristalización global, la cual aumenta con el peso molecular. Este comportamiento es consecuencia de que en este rango de pesos moleculares, la cristalización está gobernada por el proceso de nucleación con poca influencia de la difusión. Por su parte, los estereocomplejos presentan una mayor velocidad de cristalización en comparación a la de los homopolímeros, aunque la tendencia de la velocidad de cristalización con el *PM* es compleja (pasa por un máximo). Para todos los homopolímeros empleados los valores del índice de Avrami se encuentran comprendidos entre 2,1 a 3,6; mientras que para los estereocomplejos se observó que dichos valores oscilaban entre 2,0-2,6,lo que sugiere una nucleación instantánea con un crecimiento bi o tridimensional (i.e., 2 ó 3).

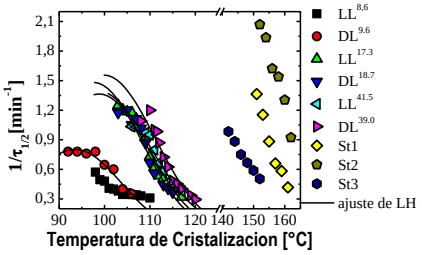


Figura 2. Inverso del tiempo para el 50% de la transformación en función de la temperatura de cristalización isotérmica.

4. REFERENCIAS

[1]. Schmidt S, Hillmyer M, J Polym. Sci, B: Polym. Phys. 2001, 39 (3): 300-313.

[2]. Tsuji, H.; Ikada, Y. *Polymer* 1999, 40: 6699.

©2014 Universidad Simón Bolívar