

ESTUDI DEL COMPORTAMENT DE LA CINÈTICA DE CRISTAL·LITZACIÓ DEL PEG 400

R. Berlanga, J. Saurina i J.J. Suñol

Departament d'Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Av. Lluís Santaló, s/n17071 Girona. Espanya.

RESUM

En aquest treball s'ha estudiat la cinètica de cristal·lització del PEG 400. Es mostren els resultats utilitzant una velocitat de refredament de 80 K/min i velocitats d'escalfament de 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10, 20 i 40 K/min.

S'han representat les dades experimentals per ajustar el mecanisme cinètic de cristal·lització al model teòric de JMAE.

L'estudi del mecanisme de cristal·lització és una aportació al coneixement global del polímer PEG, important per tenir un ampli camp d'aplicacions, entre altres la conservació de la fusta arqueològica.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la cinética de cristalización del PEG 400. Se muestran los resultados utilizando una velocidad de enfriamiento de 80 K/min y velocidades de calentamiento de 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10, 20 y 40 K/min.

Se han representado los datos experimentales para ajustar el mecanismo cinético de cristalización al modelo teórico de JMAE.

El estudio del mecanismo de cristalización es una aportación al conocimiento del polímero PEG, importante por tener un amplio campo de aplicaciones, entre ellas, la conservación de la madera arqueológica.

ABSTRACT

In the present work, we studied the crystallization kinetics of PEG 400.

We show the results obtained from a 80 K/min cooling rate and different heating rates such as 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10, 20 and 40 K/min.

We plot the experiments results to fit the kinetic behaviour to the theoretic JMAE crystallization model.

The study of the crystallization mechanism is a contribution to the knowledge of PEG polymer, which is important in a great field of applications such as conservation of archaeological wood.

Keywords: PEG, Crystallization, DSC, JMAE.

INTRODUCCIÓ

En aquest treball s'ha estudiat el procés de cristal·lització en escalfament del polímer polietilenglicol de pes molecular mitjà 400. En ser líquid a temperatura ambient la mostra s'ha hagut de solidificar prèviament refredant-la fins a la temperatura de 150 K amb un escalfament posterior fins a una temperatura de 300 K.

Un cop s'ha observat el procés de cristal·lització s'ha estudiat la seva cinètica comparant els resultats experimentals amb el model teòric de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev.

EXPERIMENTAL

Els experiments s'han realitzat amb un equip DSC30 de la casa comercial Metler. Per calibrar la temperatura i l'entalpia s'ha utilitzat una mostra patró d'indi, plom i zinc. Per refredar s'ha utilitzat nitrogen líquid.

Mostres de PEG 400 (polietilenglicol de pes molecular mitjà 400) s'han tractat tèrmicament per estudiar la cinètica de cristal·lització. El polietilenglicol és un líquid a temperatura ambient. Per això s'han refredat prèviament les mostres estudiant el procés de cristal·lització en l'escalfament.

S'han fet diferents mesures a velocitats de refredament constant i variant la velocitat d'escalfament. Les velocitats de refredament han estat de 40, 80 i 100 K/min amb velocitats d'escalfament de 0.5, 1, 1.25, 2.5, 5, 10, 20 i 40 K/min respectivament per cada una.

RESULTATS

L'estudi cinètic ha estat realitzat a partir dels senyals del DSC a velocitats de refredament constant. A la fig. 1 trobem alguns d'aquests termogrames corresponents a una velocitat de refredament de 80 K/min. Hi trobem la cristal·lització del PEG 400 a diferents velocitats d'escalfament.

Per fer l'estudi de la cristal·lització ens basem en l'equació cinètica fonamental que ens dona que, per un procés activat tèrmicament, la velocitat de transformació és (Christian 1975) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

on α és el grau de cristal·linitat; $f(\alpha)$ una funció que depèn del mecanisme i $K(T)$ la constant de velocitat que segueix la llei d'Arrhenius (Henderson 1979, Chen 1978):

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

on K_0 és un factor preexponencial; E l'energia d'activació; R la constant dels gasos i T la temperatura.

L'equació fonamental es pot expressar de la forma

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln |K_0 f(\alpha)| - \frac{E}{RT}$$

on la velocitat de cristal·lització es pot expressar d'acord amb l'alçada i l'àrea de la cresta (Otero 1991) de manera que obtenim:

$$\ln|K_0 f(\alpha)| = \ln \frac{h}{S} + \frac{E}{RT}$$

Per trobar l'energia d'activació farem servir el mètode de Kissinger (Kissinger 1957) que considera que, en el màxim del pic, la velocitat de reacció és màxima i la fracció cristal·litzada en aquest punt no varia de forma considerable amb la velocitat d'escalfament o refredament:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{RT_p} + \ln \left(\frac{K_0 R}{E} (-f'(\alpha)) \right)$$

$$\text{on } f'(\alpha) = \frac{df(\alpha)}{d\alpha}$$

Així, si representem $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ en funció de $\frac{1}{T_p}$, com ens mostra la figura 2, trobarem el valor de l'energia d'activació a partir del pendent de la recta. Això ens dóna com a resultat $E = 51000$ kJ.

Per trobar la forma del mecanisme del procés existeixen a la literatura diferents models dels que destacarem el de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev (JMAE), que ens descriu el mecanisme de reaccions governades per nucleació i creixement de germens cristal·lins en el si del reactiu (Avrami 1939, 1940, 1941, Erofe'ev 1946, Johnson and Mehl 1939) de la forma:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha) \left[-\ln(1-\alpha) \right]^{\frac{n-1}{n}}$$

Per trobar el model cinètic representem gràficament $\ln(K_0 f(\alpha))$ en funció de $-\ln(1-\alpha)$ i comparem el resultat amb el model de JMAE (Suriñach 1982).

En aquest treball es presenta el cas d'una experiència feta a una velocitat de refredament de 80 K/min i una velocitat d'escalfament de 10 K/min, com reflecteix la gràfica 3, on superposem les dades experimentals al model teòric de JMAE. S'obté un bon ajust quan $n=2$. Per comparació $K_0 = 3 \cdot 10^3$.

CONCLUSIONS

La cinètica de cristal·lització del PEG 400 s'ajusta al model teòric de JMAE amb un $n=2$ per una velocitat de refredament de 80 K/min i una velocitat d'escalfament de 10 K/min, amb valors d'energia d'activació de 51000 kJ i del factor preexponencial $K_0 = 3 \cdot 10^3$. Això implica que el mecanisme de cristal·lització està governat amb una freqüència de nucleació decreixent controlada per difusió i un creixement unidimensional (Christian 1975).

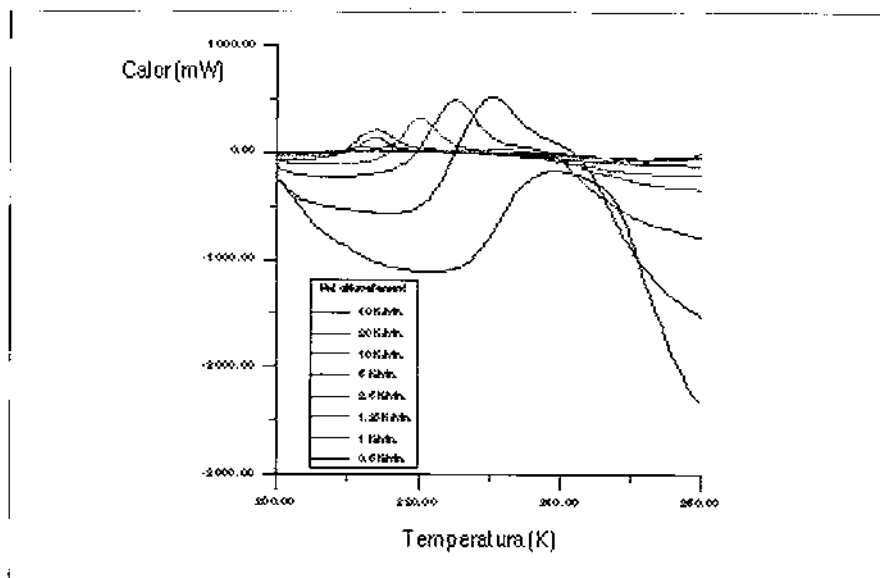


Figura 1. Cristal·lització del PEG 400.

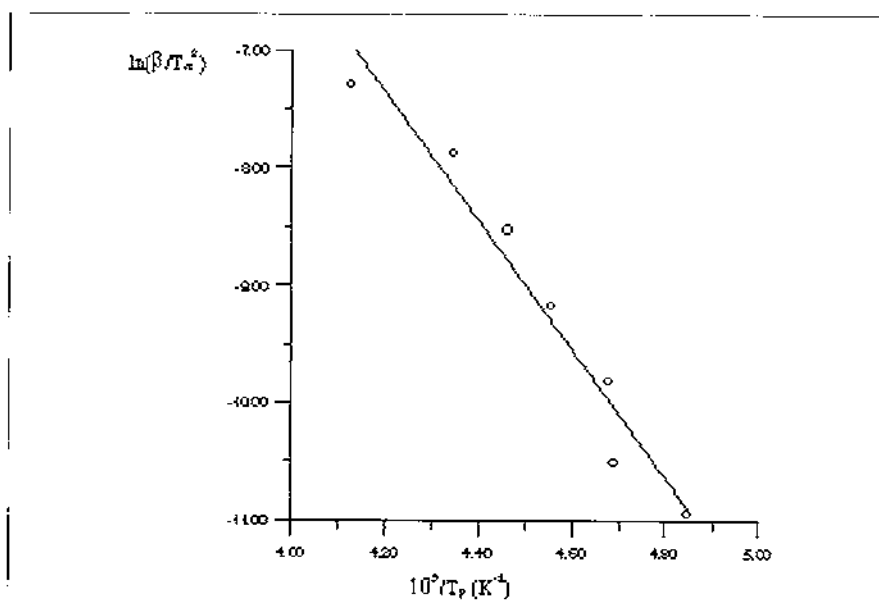


Figura 2. Ajustament al model de Kissinger per trobar l'energia d'activació.

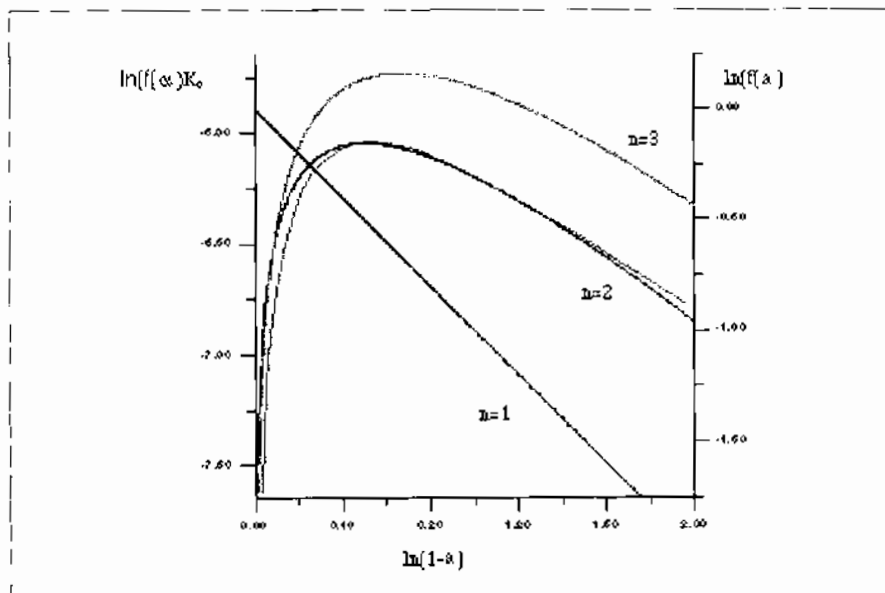


Figura 3. Comparació de dades experimentals (línia contínua) amb el model de JMAE per diferents n (línies discontinues)

AGRAÏMENTS

Agraïm la inestimable col·laboració del doctor Josep Arnau, del Sr Robert Castilla i del Sr. Antonio Otero.

Referències

- AVRAMI, M., Chem. J. Phys. 7, 1939, 1103; 8, 1940, 212; 9, 1941, 177.
 CHEN, H.S., J. Non-Cryst. Solids, 27, 1978, 257.
 CHRISTIAN, J.W. Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, 1975.
 EROFE'EV, B.V., C.R. Acad. Sci., URSS (Doklady) 52, 1946, 511.
 HENDERSON, D.W., J. Non-Cryst. Solids, 30, 1979, 301.
 JOHNSON, W.A., MEHL, R.F. Trans. AIME, 135, 1939, 416.
 KISSINGER H.E., Anal. Chem. 29, 1957, 1702.
 OTERO, A. Treball d'investigació. 1991.
 SURIÑACH, S. Tesi Doctoral. UAB. 1982.