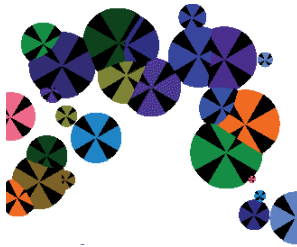


Determinación de la función de nucleación isotérmica en polímeros

Virgilio A. González González, Ramón Cantú Cuellar,
Martín Edgar Reyes Melo, Moisés Hinojosa Rivera
CIDIT, FIME-UANL
vigonzal@mail.uanl.mx, virgonzal@gmail.com



RESUMEN

A partir de un planteamiento de formación de fronteras interesferulíticas en forma de hiperboloides, se simplifica este a dos dimensiones (hipérbolas) y mediante el desarrollo de un simulador para nucleación homogénea y crecimiento con rapidez constante, se demuestra la utilidad del modelo en la determinación experimental de la función de nucleación a partir de una sola imagen de microscopía. Los resultados son satisfactorios en relación a los planteamientos de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami y concuerdan con observaciones experimentales sobre el carácter fraccionario del exponente de Avrami.

PALABRAS CLAVE

Nucleación, crecimiento, función de nucleación, cristalización, polímeros.

ABSTRACT

Based in the concept of spherulite boundaries with hyperboloid shapes, the model simplify it to two dimensions (hyperbola) and through the development of a simulator for homogeneous nucleation and constant grow rate, it is demonstrated the utility of the model in the experimental determination of the nucleation function using a single microscopy image. The results are satisfactory in relation with the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami theory, and agree with the experimental observations on the fractional characteristic of the Avrami exponent.

KEYWORDS

Nucleation, grow, nucleation function, cristalization, polymers.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de nucleación y crecimiento en la cristalización de polímeros,¹ metales,² cerámicos,³ sustancias orgánicas^{4,5} como grasas y aceites, e inclusive gases⁶ sigue siendo un tópico de investigación actual.⁷ Aún en la actualidad, se utiliza el modelo propuesto⁸⁻¹⁰ en los años 30 por los autores Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), así como el modelo de transformación de fase^{11,12} o “phase-Fill”. La forma común de expresar el modelo KJMA es mediante la ecuación 1

$$1-\lambda=kt^n \quad (1)$$

Donde “ λ ” es el grado de cristalinidad relativo, “ k ” es una constante relacionada a la rapidez de crecimiento del cristal y a su geometría, y “ n ”

conocido como el exponente de Avrami depende de la dimensionalidad del crecimiento y la característica de nucleación primaria, ya sea nucleación simultánea o paulatina, también conocidas como heterogénea y homogénea respectivamente. Aunque de acuerdo a los fundamentos de la ecuación 1, n debe tomar valores enteros entre 1 y 4, en la literatura son más comunes los valores francamente fraccionarios, aunque por lo general los datos experimentales ajustan muy bien a la ecuación 1.

Por otra parte, la teoría clásica para la descripción de la rapidez de nucleación homogénea, parte de aproximación de capilaridad,¹³⁻¹⁵ para llegar a una ecuación diferencial que se soluciona, utilizando los momentos de distribuciones de moléculas cristalizables y software comercial para solución de ecuaciones diferenciales ordinarias, o bien mediante métodos numéricos. La comparación¹³ entre la teoría de Avrami y el método cinético de distribución muestra la validez de ambos planteamientos, aunque este último método, contrario a los planteamientos originales, describe exponentes de Avrami fraccionarios.

En la literatura, no se ha reportado ningún método para determinar experimentalmente la función de rapidez de nucleación (G_n). En este artículo se establece un modelo para la determinación de G_n en condiciones de cristalización isotérmica, respaldado por un programa de simulación basado en dicho modelo.

EL MODELO

Considerando dos núcleos esféricos que se forman sobre el eje x de un sistema de coordenadas cartesianas, en tiempos t_1 y t_2 a distancias opuestas y equidistantes (X) al origen (figura 1)

Aceptando que isotérmicamente, el crecimiento de los núcleos es con rapidez constante (Gr), se parte de las ecuaciones de las esferas con radios en función del tiempo (ecuación 2).

$$(x - X_i)^2 + y^2 + z^2 = Gr^2(t - t_i)^2 \quad (2)$$

Donde t es el tiempo, resolviendo mediante simultáneas para $i=1$ e $i=2$, resulta la expresión 3, donde se ha eliminado el tiempo como variable

$$\frac{x^2}{V^2} - \frac{y^2}{X^2 - V^2} - \frac{z^2}{X^2 - V^2} = 1 \quad (3)$$

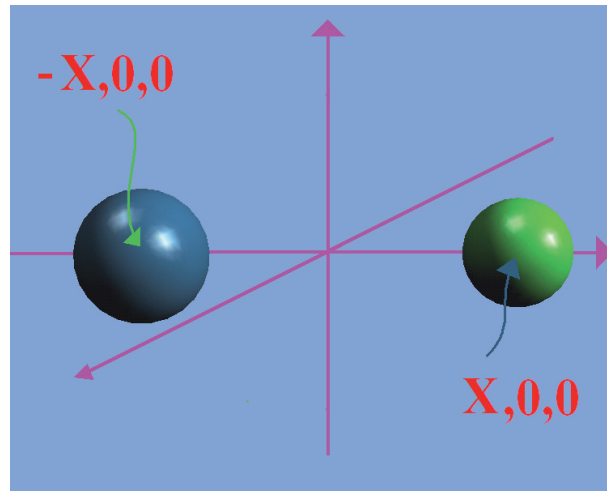


Fig. 1. Núcleos formados en tiempos t_1 y t_2 en crecimiento con rapidez constante.

En esta ecuación, V es el vértice de lo que, considerando que dos objetos no pueden ocupar el mismo espacio, es necesariamente un hiperboloide. V es función de los tiempos de formación de los núcleos de acuerdo a la ecuación 4.

$$V = Gr(t_2 - t_1)/2 \quad (4)$$

Si se consideran solo dos dimensiones, simplemente se elimina el tercer término de la izquierda de la ecuación 3 resultando una hipérbola como representativa de la frontera entre dos núcleos circulares (figura 2).

De aquí como se ha reportado previamente,^{16,17} utilizando las excentricidades de las hipérbolas que representan las fronteras de núcleos vecinos en un polímero cristalizado isotérmicamente, es posible construir una gráfica de $Gr t_i$ vs. $N(Gr t_i)$ de cuya

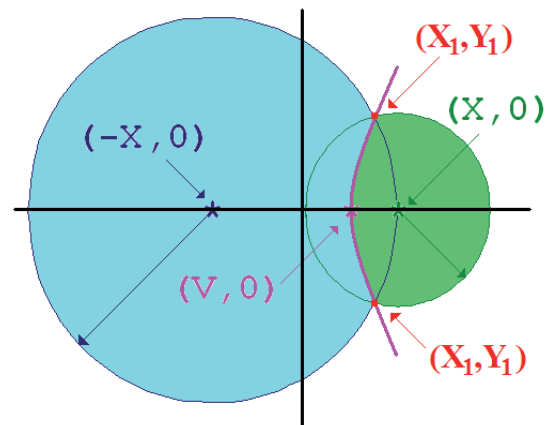
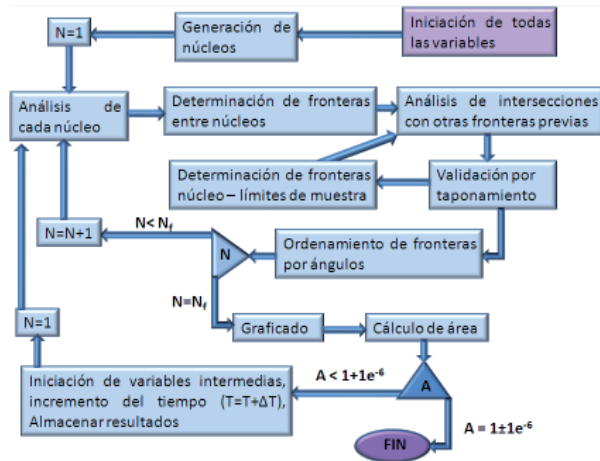


Fig. 2. Hipérbola como frontera de dos núcleos formados en tiempos diferentes y en crecimiento constante.

pendiente se obtiene la razón Gn/Gr. Ya que por lo general, en polímeros es relativamente fácil determinar Gr, la función resultante es la rapidez de nucleación.

EL SIMULADOR

Un diagrama de bloques muy general del programa de simulación se muestra en el esquema 1, en seguida se tocarán solamente algunos puntos que se consideran más importantes.



Esquema 1. Diagrama de bloques general del simulador.

Generación de núcleos. Con fines de demostración, se supuso una función asintótica de la forma de la ecuación 5

$$t_i = \frac{1}{K_r} \ln \left(\frac{N_{max} - 1}{N_{max} - i} \right) \quad (5)$$

Donde N_{max} es la asíntota y t_i es el tiempo de formación del núcleo “i”, determinando a cada momento que la posición del núcleo, generada mediante números al azar entre 0 y 1, fuera de los límites de los núcleos anteriores.

Determinación de fronteras. Una vez ordenados los núcleos por distancias crecientes al núcleo analizado, se utilizaron los datos de posición (X_c, Y_c) y tiempos de formación para determinar la distancia media “X” y “V” según la ecuación 4 y correspondientes a las constantes de la ecuación 3 simplificada a dos dimensiones. Los límites de la frontera como intersecciones con la circunferencia que representa el núcleo están dados por las ecuaciones siguientes:

$$X_i = \frac{V}{X} (r_i - V) \quad (6)$$

$$Y_i = \pm \left\{ r_i^2 - \left[-\frac{V}{X} (r_i - V) + X \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

donde r_i es el radio del círculo al tiempo t.

Intersecciones entre fronteras. Mediante rotaciones y traslaciones se coloca la hipérbola a analizar con el origen y vértice sobre el eje x, haciendo las mismas operaciones para la hipérbola con la que se va a analizar la o las intersecciones. Bajo estas condiciones geométricas se puede demostrar que el tiempo al que se interceptan ambas hipérbolas está dado por la expresión:

$$t = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (8)$$

donde:

$$A = \left\{ \frac{I^2}{bY_3^2} - 1 \right\} \quad (9)$$

$$B = \left\{ \frac{IH}{bY_3^2} + 2t' \right\} \quad (10)$$

$$C = \left\{ \frac{H^2}{4bY_3^2} + \frac{X^2}{G_r^2} - t'^2 \right\} \quad (11)$$

$$H = 2X_3Vt' + XG_r(t'^2 - t_3^2) - \frac{X}{G_r}(b-a) \quad (12)$$

$$I = XG(t_3 - t') - X_3V \quad (13)$$

$$t' = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (14)$$

$$a = X_3^2 + Y_3^2 \quad (15)$$

$$b = X^2 - V^2 \quad (16)$$

Siendo X_3 y Y_3 , las coordenadas del núcleo de la segunda hipérbola que no es común a la primera.

De aquí con los dos tiempos de intersección (ecuación 8), se calculan los valores de cuatro raíces de “x” mediante las ecuaciones 6 y 7, resultado también de resolver mediante simultáneas la ecuación 2 y los valores de “y” mediante la ecuación 3 simplificada a 2 dimensiones. Como la hipérbola está colocada como se muestra en la figura 2, se eliminan las raíces con valores de x negativa.

Validación por taponamiento. Ya que con los algoritmos implementados, se aceptan como válidas fronteras que en realidad no pueden visualizarse por encontrarse detrás de otros núcleos, mediante la determinación de intersecciones de rectas entre

el centro del núcleo y los límites de la hipérbola a evaluar, con las demás fronteras del mismo núcleo, se determina si la hipérbola está tapada, caso en el cual es eliminada.

Cálculo de áreas. En la figura 3 se muestra un esquema donde se aprecian tres tipos de áreas a calcular, el área de las fronteras libres A_c , que en ambos núcleos se pueden calcular como el doble de la fracción del área del círculo correspondiente a dividir el ángulo entre los límites de la hipérbola (X_i, Y_i y X_i, Y_i) de la hipérbola entre π (ecuación 17)

$$A_c = r^2\theta \quad (17)$$

El área A_h , por integración de la ecuación de la hipérbola sobre el eje y , y haciendo algunas operaciones geométricas queda como:

$$A_h = \frac{V}{c^{1/2}} \left\{ Y_i d + c \ln \left| \frac{Y_i + d}{c^{1/2}} \right| \right\} - (X_i - X) Y_i \quad (18)$$

Donde:

$$c = X^2 - V^2 \quad (19)$$

$$d = (a + Y_i^2)^{1/2} \quad (20)$$

Y el área A'_h se calcula mediante la expresión 21.

$$A'_h = (X_i + X) Y_i - A_h + (X - X_i) Y_i \quad (21)$$

Detalles de programación. El programa consta de aproximadamente 4,500 líneas en el lenguaje Pascal con 65 funciones o procedimientos. Se utilizó en todas las operaciones aritméticas el tipo de variable "extended" (10 bytes), definiendo como

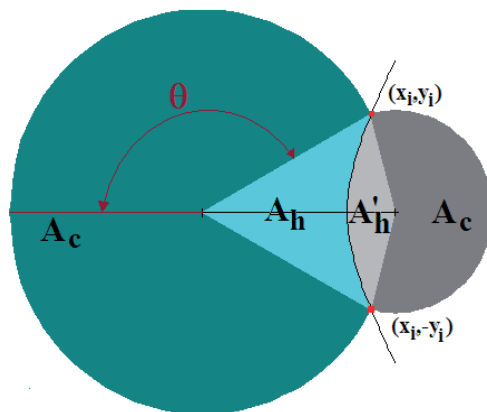


Fig. 3. Áreas de fronteras libres (A_c) y de excentricidades convexas (A_h) y cóncava (A'_h)

iguales magnitudes que se diferencian por menos de 10^{-6} unidades, esto es:

$$m_1 = m_2 \Leftrightarrow |m_1 - m_2| < 10^{-6}$$

RESULTADOS

En la figura 4 se muestran 4 imágenes a diferentes tiempos, de una simulación utilizando una rapidez de nucleación constante ($G_n = 4$) y rapidez de crecimiento de $Gr = 0.1$. Se puede apreciar cómo se van formando los núcleos, creciendo los cristales (esferulitas) y formándose las fronteras como hipérbolas de cuyo vértice se extraen los datos del producto de la rapidez de crecimiento por la diferencia de formación de los núcleos, $G_r(t_2 - t_1)$. Es importante mencionar que, ya que la muestra es un rectángulo de 1×1 , el área calculada final se define cuando la suma de las áreas de todos los núcleos da $A_f = 1 \pm 10^{-6}$.

Como forma de corroborar que el simulador se ajusta al modelo propuesto, en la figura 5 se muestra una gráfica del producto $G_r t$, calculado al suponer el tiempo de formación del primer núcleo como cero, la línea continua es la función de nucleación que se alimentó al programa, apreciándose una concordancia perfecta y sobretodo validando el método para la determinación experimental de la función de nucleación (G_n).

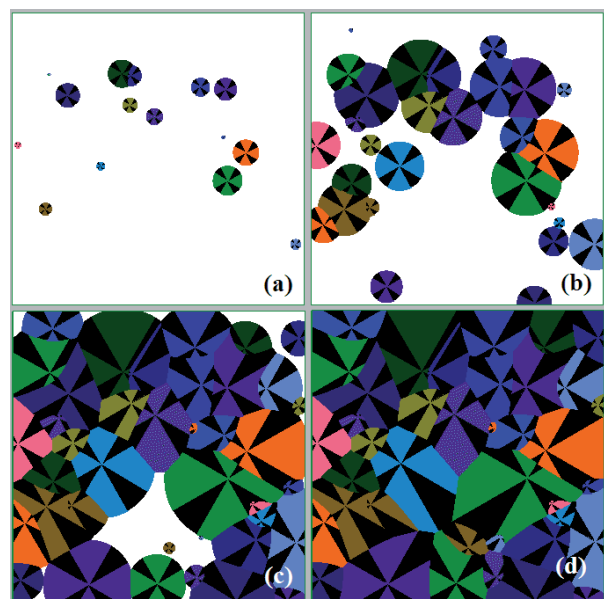


Fig. 4. imágenes de simulación utilizando los parámetros de $Gr = 0.1$, $N_{max} = 50$ y $k_r = 7$, a tiempos (U.A.) de a) $t = 0.5$, b) $t = 1.5$, c) $t = 2.2$ y d) $t = 3.0$

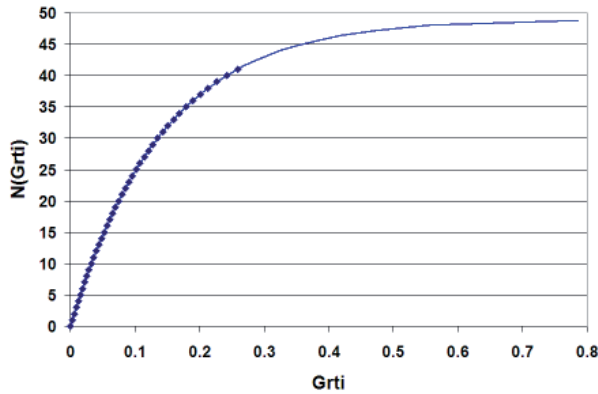


Fig. 5. Gráfica del número de núcleos en función del tiempo modificado al multiplicarlo por Gr. La línea continua es la función de nucleación alimentada al programa.

En la figura 6 se reportan las isotermas de cristalización de 100 repeticiones de la simulación con los parámetros de Gr, Gn y Kr ya mencionados, se aprecia que cada simulación resulta en una curva en forma de “S”, como era de esperarse, aunque es notable que cada curva es diferente a las demás, indicando que, al menos en muestras pequeñas cristalizadas a temperatura constante, las isotermas probablemente son diferentes en cada experimento.

La figura 7 contiene las gráficas de Avrami (ecuación 1) para las cien repeticiones y la media (línea continua), encontrando de nuevo diferencias, aunque pequeñas en el exponente de Avrami (pendiente), que resulta ser: $n=2.78 \pm 0.03$, valor aproximado al 3 que se esperaría de acuerdo a los planteamientos originales de la teoría KJMA y ratificando las observaciones hechas experimentalmente y con tratamientos teóricos diferentes, como el de la cinética de distribución.¹³⁻¹⁵

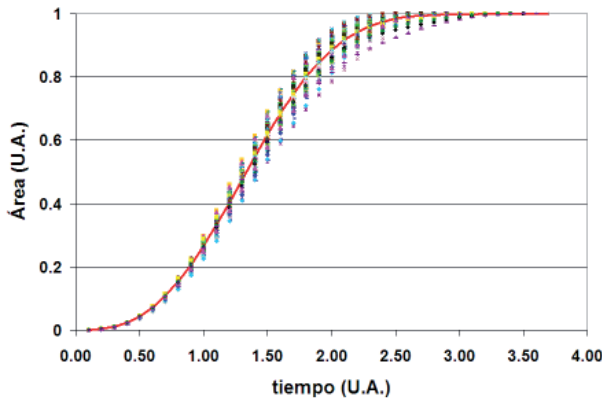


Fig. 6. Isotermas de cristalización de 100 repeticiones de simulación ($G_r=0.1$, $N_{max}=50$ y $k_r=7$), la línea continua es el promedio.

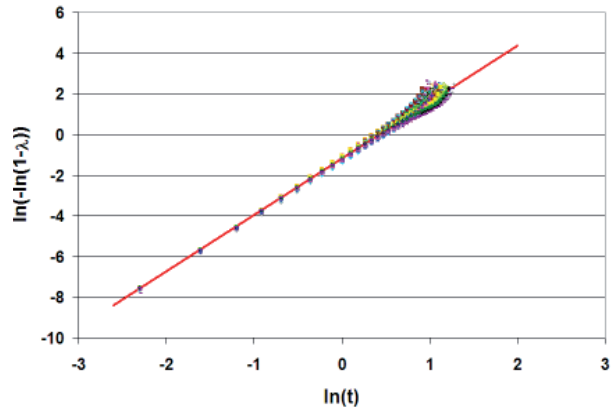


Fig. 7. Gráficas de Avrami para las cien repeticiones de simulación y ajuste a la ecuación 1 (línea continua).

El error. Es relativamente fácil determinar el porcentaje (χ_e) de error en relación a la distancia (h) entre el XY en el plano del centro de la esferulita hasta el plano de análisis, Substituyendo la z de la ecuación 3 por h y reagrupando términos se puede encontrar que este error está dado por:

$$\chi_e = 1 - \frac{V'}{V} = 1 - \left(1 - \frac{h^2}{(X^2 - V^2)} \right)^{1/2} \quad (22)$$

A reserva de un análisis más detallado, en la figura 8 se muestran gráficas de error para fronteras que tienen una distancia media entre núcleos de $X=0.05$ y vértice entre 0.001 y 0.041.

En esta gráfica se aprecia que el error puede ser importante, por lo que es conveniente que en la práctica las muestras de análisis sean lo más delgadas posible.

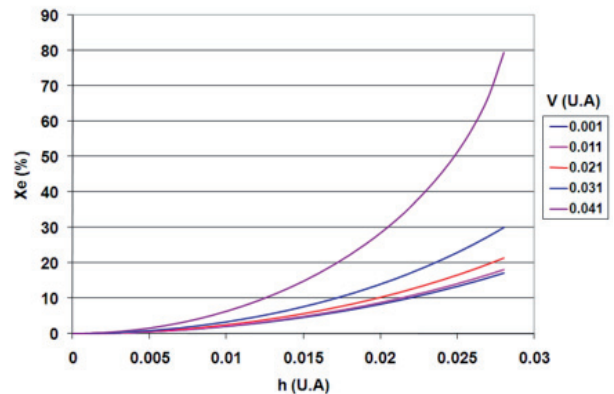


Fig. 8. Función de error para una frontera entre núcleos que están a una distancia de 0.1 U.A. entre sí y vértice variable entre 0.001 y 0.041

CONCLUSIONES

Se plantea el modelo geométrico de las fronteras interesferulíticas como método de determinación de la función de nucleación, el cual se corrobora con el desarrollo de un simulador de nucleación y crecimiento isotérmico que muestra buena aproximación con la teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, consistencia con las observaciones experimentales y predicción de otras teorías, de exponentes de Avrami fraccionarios. El análisis del error sugiere que experimentalmente los análisis se lleven a cabo en películas delgadas (del orden del promedio del radio esferulítico). Lo cual depende de la naturaleza del material analizado y de las condiciones de cristalización.

REFERENCIAS

1. Saujanya C, Imai Y, Tateyama H. Structure development and isothermal crystallization behaviour of compatibilized PET/expandable fluorine mica hybrid nanocomposite. *Polymer Bulletin*, (2003), 51, 85-92.
2. Gögebakan M. The Effect of Si Addition on Crystallization Behavior of Amorphous Al-Y-Ni Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, (2004), 13(4), 504.
3. Hu A. -M, Li M, Mao D. -L. Crystallization Of Spodumene-Diopside In The Las Glass Ceramics with Cao And Mgo Addition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2007), 90, 185-189.
4. Toro-Vazquez J. F, Dibildox-Alvarado E, Charó-Alonso M, Herrera-Coronado V, Gómez-Aldapa C. A. Avrami Index and the Fractal Dimension in Vegetable Oil Crystallization. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, (2002), 79(9), 855.
5. Marangoni A. G. On the Use and Misuse of the Avrami Equation in Characterization of the Kinetics of Fat Crystallization. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, (1998), 75(10), 1465.
6. Sheng-Nian L, Zheng L, Strachan A, Swift D. C. Melting dynamics of superheated argon: Nucleation and growth. *The Journal Of Chemical Physics*, (2007), 126, 034505.
7. Iwamatsua M. Direct numerical simulation of homogeneous nucleation and growth in a phase-field model using cell dynamics method. *The Journal Of Chemical Physics*, (2008), 128, 084504.
8. Kolmogorov N. A. On statistical theory of metal crystallisation. *Akad Izv. Nauk, SSSR, Ser. Mat.*, (1937), 3, 355.
9. Johnson E.A, Mehl R. F. Reaction Kinetic in Processes of Nucleation and Grow. *Trans. AIME*, (1939), 135, 416.
10. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory”, *J. Chem. Phys.* (1939), 7, 1103; Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei”, (1940), 8, 212; Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. (1941), 9, 177.
11. Price C.W. Use of Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami kinetics in recrystallization of metals and crystallization of metallic glasses. *Acta Metall. Mater.*, (1990), 38, 727.
12. Weinberg M. C. A few topics concerning nucleation and crystallization in glasse. *J. Non-Cryst. Solids*, (1999), 255(1), 1.
13. Jiao Y, McCoy B. J, Madras G. Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation. *Journal of Chemical Physics*, (2005), 122, 1-10.
14. McClurg R. B, Flagan R.C, J. *Colloid Interface Sci.* (1998). Critical Comparison of Droplet Models in Homogeneous Nucleation Theory. 201, 194-199.
15. Madras G, McCoy B. J. Time Dependence of Size Distributions for Thin-Film Islands. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003), 5, 5459.
16. González V, Guerrero , Aguilar J. Nucleación y Crecimiento Unidimensional. Parte I: El Modelo y su Validación. *Ingenierías*, (2002), 5(15), 38.
17. González V, Guerrero , Aguilar J. Nucleación y Crecimiento Unidimensional. Parte II: Análisis de la Ecuación de Avrami. *Ingenierías*, (2002), 5(17), 46.