VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN
UNIDADE DE RAIOS X. RIAIDT
Edificio CACTUS. Campus Vida
15782 Santiago de Compostela. A Coruña. Spain
Tfno. 881816223 Fax. 881816203
http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/
raiosxp@usc.es

COMPANY WITH
QUALITY SYSTEM
CERTIFIED BY DNV GL
= ISO 9001:2015 =

Título del estudio:

Análisis estructural de muestras poliméricas

Palabras clave:
Difracción de polvo cristalino (XRD), Polímeros, Grado de Cristalinidad

Test realizado por:
Unidad de RayosX

RIAIDT

TABLA DE CONTENIDOS PÁGINA

1. INTRODUCCIÓN: DIFRACCIÓN DE POLVO CRISTALINO, CRISTALINIDAD DE POLÍMEROS 3

1.1. Polímero estructurado (cristalino) 3

1.2. Polímero amorfo 3

1.3. Polímero semicristalino 4

2. OBJETIVO, PROCEDIMIENTO 4

3. MATERIALES, MÉTODOS 4

3.1. Test Item 4

3.2. Metodología, instrumentación 4

4. RESULTADOS 5

4.1. Medidas obtenidas en el rango total 5

4.1.1. ¿? (extracción *) 5

4.1.2. ¿?? (extracción con **) 5

4.1.3. ¿??? (extracción con ***) 6

4.1.4. ¿???? (extracción con ****) 6

4.1.5. Gráfica comparativa 7

4.2. Análisis de las medidas 7

5. CONCLUSIONES 10

6. STATEMENT OF OWNERSHIP 10

RIAIDT

1. INTRODUCCIÓN: DIFRACCIÓN DE POLVO CRISTALINO, CRISTALINIDAD DE POLÍMEROS

La difracción de rayos X[1] es una de las técnicas más ampliamente usadas en el estudio de la materia sólida, aunque también encuentra aplicaciones en análisis de estados desordenados. Constituye una metodología veterana, aunque no para de renovarse continuamente. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915), quienes diseñaron experiencias de difracción y reflexión de rayos X por materia cristalina que permitieron mostrar la naturaleza electromagnética de esta radiación.

En la actualidad, la difracción de rayos X tienen muchas aplicaciones en el estudio de la materia sólida: Unas veces a partir de mezclas de polvo mono[2] o policristalinas[3] y otras a partir de cristales con menos de un milímetro de diámetro, pueden realizarse estudios no destructivos de diversos tipos:

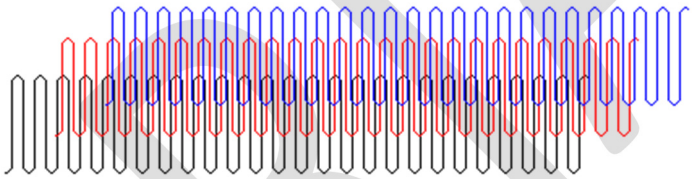
- Análisis cualitativo
- Análisis cuantitativo
- Análisis microtextural
- **Tamaño de cristalito= mosaico= dominio coherente (Cristalinidad)**
- Deformación no homogénea (*strain*)
- Tensores de dilatación térmica(termodifracción)
- Cambios de fase (reacciones en estado sólido, procesos secuenciales)
- Análisis estructural (Posiciones atómicas, oscilaciones atómicas de carácter térmico, desorden posicional, etc.)

El análisis por difracción de rayos X se utiliza sobre cualquier material sólido. Es ampliamente utilizado en materiales inorgánicos, superconductores, orgánicos, cementos, minerales, materiales corrosivos, metales y aleaciones, **polímeros**, detergentes, pigmentos, materiales forenses, productos farmacéuticos, zeolitas, cerámicas, explosivos…

Conviene describir cómo se pueden disponer un agregado polimérico desde un punto de vista estructural. De tal manera, por ejemplo, nos encontraremos con situaciones del tipo:

1.1. Polímero estructurado (cristalino)

En este esquema se presenta un sistema del que se puede inferir "periodicidad" que desde un punto de vista cristalino, resulta ser la repetición homogénea 3D de una celdilla elemental. Mediante un experimento de difracción veríamos picos muy intensos y bien definidos, y esto nos permitiría determinar la métrica de esta repetición (parámetros de celdilla) e incluso, partiendo de buenos datos (repetición 3D estricta) podemos hasta obtener un monocristal que nos permita una "resolución estructural", es decir, la descripción atómica del contenido de la celdilla "ab-initio".



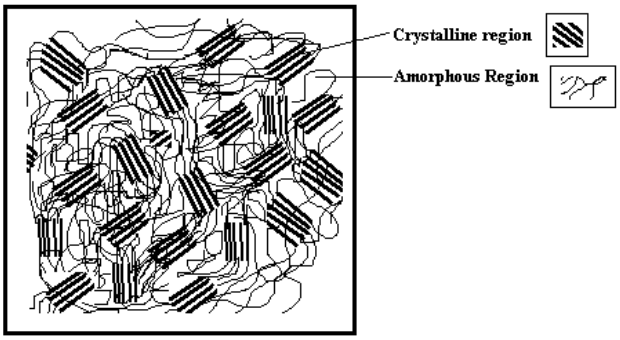
1.2. Polímero amorfo

En este caso el polímero se distribuye de forma completamente aleatoria, sin agregaciones/ordenamientos de tipo cristalino. Esto genera un difractograma donde sólo se pueden observar bandas amorfas. Sólo técnicas como SAXS pueden ayudar a estudiar la estructura o disposición 3D de las diferentes agregados/formas/poros no cristalinos que se pudieran presentar.

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction
[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Single_crystal
[3] http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction

1.3. Polímero semicristalino

Este es un caso muy común a muchas estructuras poliméricas, y muestran un sistema donde conviven ordenamientos cristalinos junto con partes amorfas. Mediante un experimento de difracción veríamos picos anchos o estrechos dependiendo de la cristalinidad de la muestra (parte ordenada) superpuestos a las bandas de fondo (parte amorfa). A partir de los difractogramas de este tipo de sistemas podremos desde caracterizar el "**grado de cristalinidad**" (separar las contribuciones amorfa de la cristalina) hasta, dependiendo de la calidad del experimento, realizar procesos de cuantificación con los procedimientos habituales en las analíticas de polvo cristalino (semicuantificación vía RIR, o cuantificación RIETVELD)…



2. OBJETIVO, PROCEDIMIENTO

El objetivo de este trabajo es analizar la variación en grado cristalino de un polímero extraído bajo 4 diferentes condiciones experimentales. Para ello se compararán los difractogramas obtenidos de cada una de las muestras, eliminando la contribución amorfa.

3. MATERIALES, MÉTODOS

3.1. Test Item

Aspecto: Las tres muestras presentan un aspecto microcristalino, adecuado para ser montadas en el difractómetro de medida sin manipulación previa de las mismas (sin necesidad de pulverizar, homogeneizar...). La muestra "A+++" presenta un color más oscuro que las otras tres, siendo estas tres de aspecto blanco microcristalino.

Condiciones de almacenaje: todas las muestras y sus mezclas físicas se han mantenido a temperatura ambiente, y en **Eppendorfs** a la espera de ser medidas.

Cuidados de manipulación: el manejo del material a analizar se ha realizado con guantes de látex y con mascarilla de protección de polvo.

3.2. Metodología, instrumentación

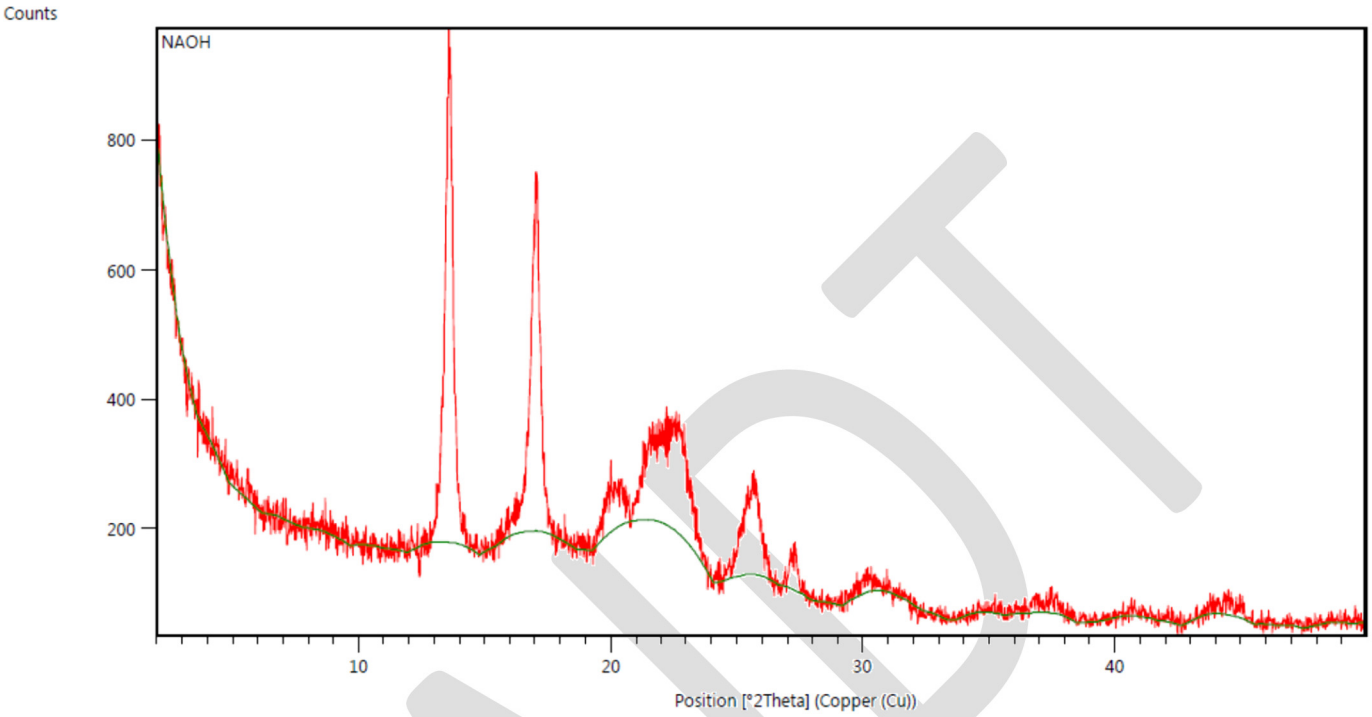
La Unidad de RX desarrolla su actividad en base a un Sistema de Gestión de Calidad certificado por la Norma ISO 9001:2015 en lo que respecta a la recepción, gestión de muestras y análisis por las técnicas de Monocristal, Polvo cristalino y Fluorescencia de RX.

Las medidas de difracción de polvo cristalino fueron hechas por un difractómetro tipo Philips, manejado con una unidad de control tipo "PW1710", un goniómetro vertical tipo "PW1820/00" y un generador tipo "Enraf Nonius FR590" operando a 40Kv y 30mA. Los Rayos X se obtuvieron de un tubo sellado de Cu y la radiación fue monocromatizada con un monocromador de grafito ($\lambda(K\alpha 1)=1.5406$Å). Los difractogramas fueron obtenidos en el rango angular 2-50° en 2theta, con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 4s. Las muestras fueron giradas durante la medida para obtener los perfiles de pico más óptimos para el análisis, así como para minimizar el efecto de la orientación preferente. Las muestras en estado de polvo cristalino fueron depositadas en una base de un cristal orientado para evitar el ruido de fondo (scattering) ocasionado por un soporte tipo vítreo.

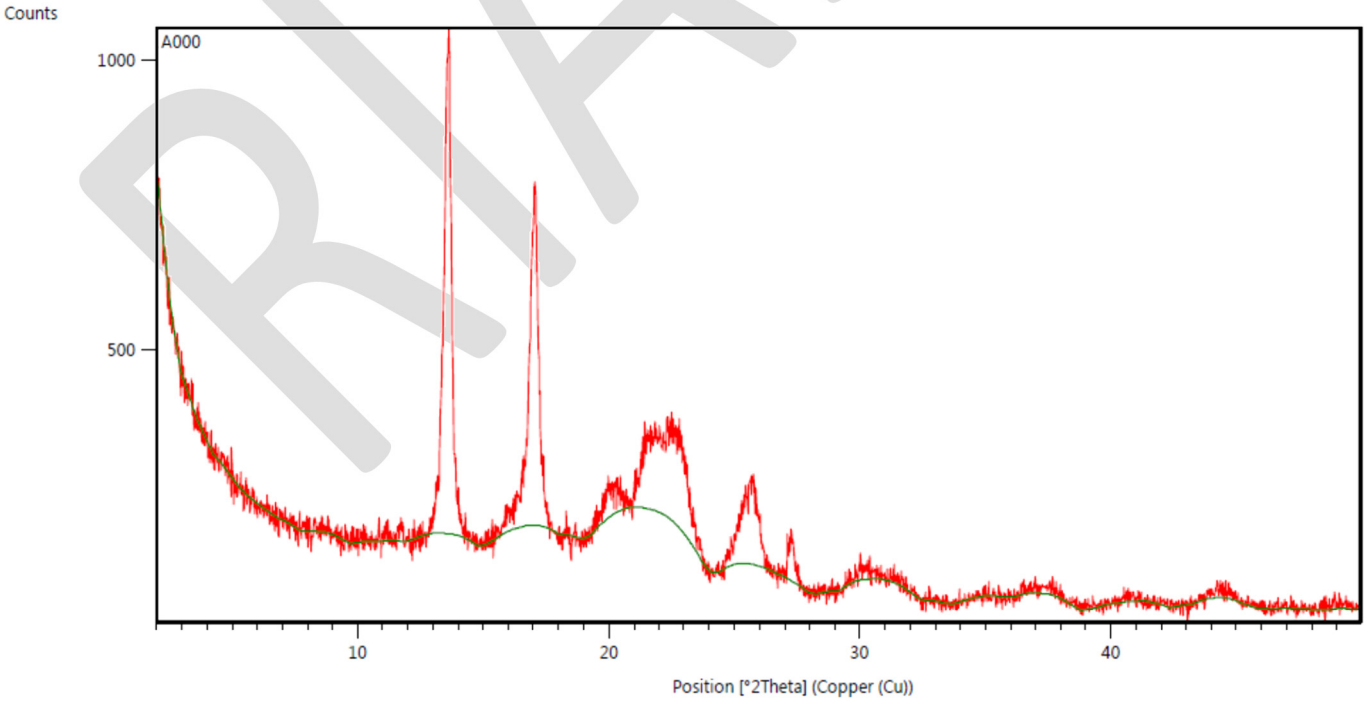
4. RESULTADOS

4.1. Medidas obtenidas en el rango total

4.1.1. ¿? (extracción *)

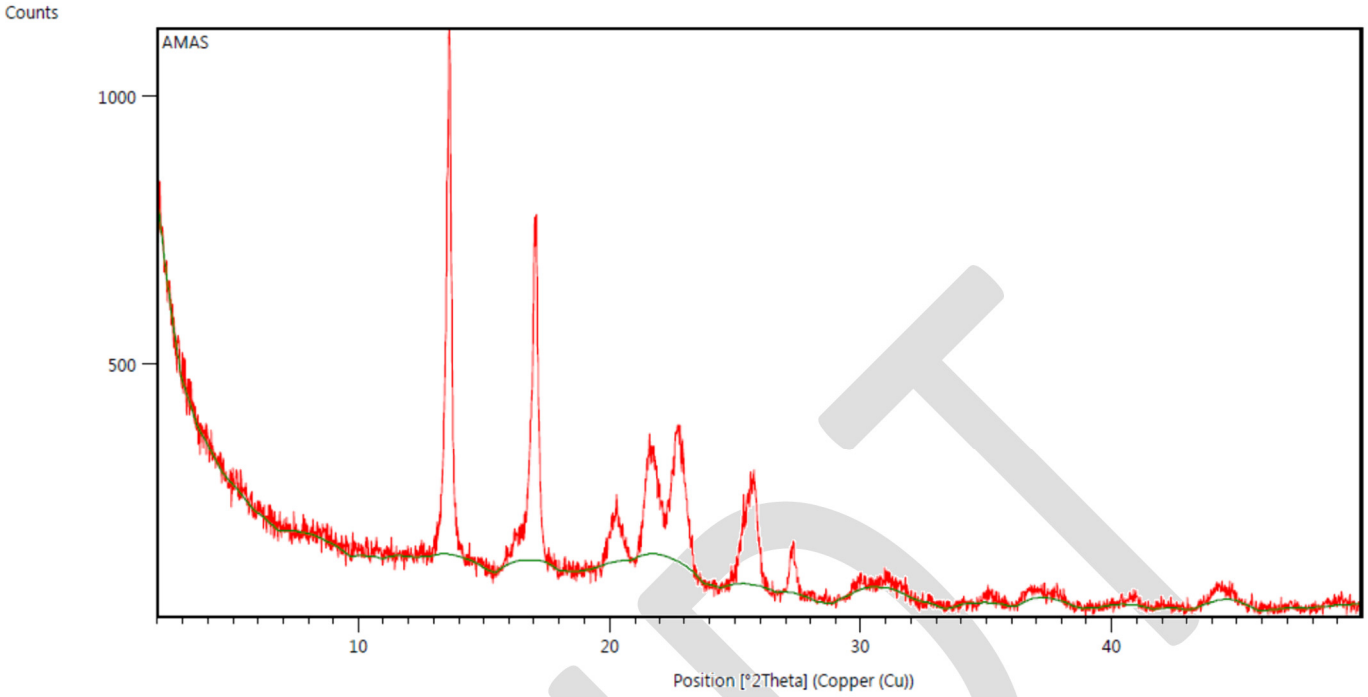


4.1.2. ¿?? (extracción con **)

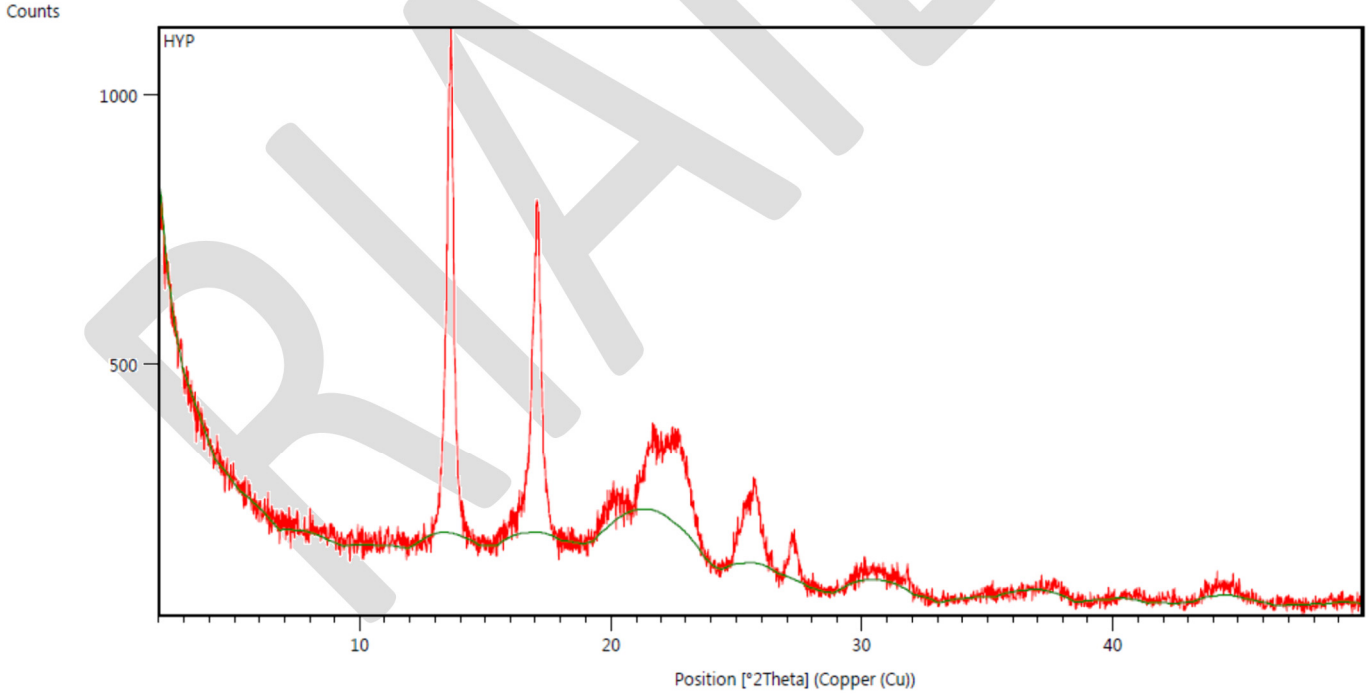


RIAIDT

4.1.3. ¿??? (extracción con ***)

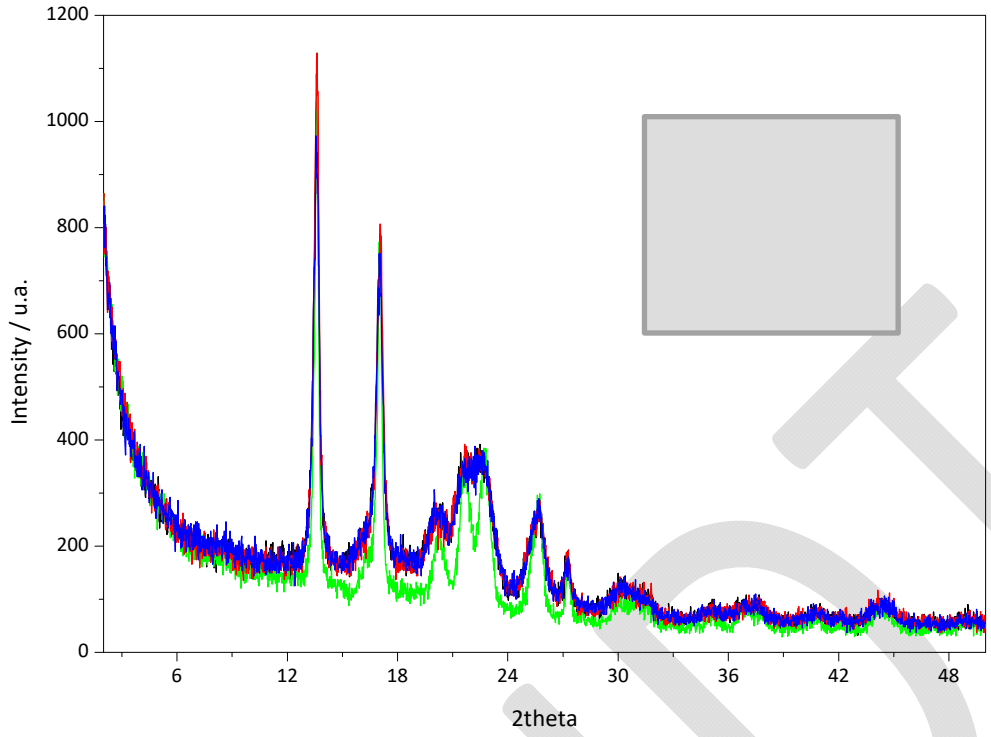


4.1.4. ¿???? (extracción con ****)



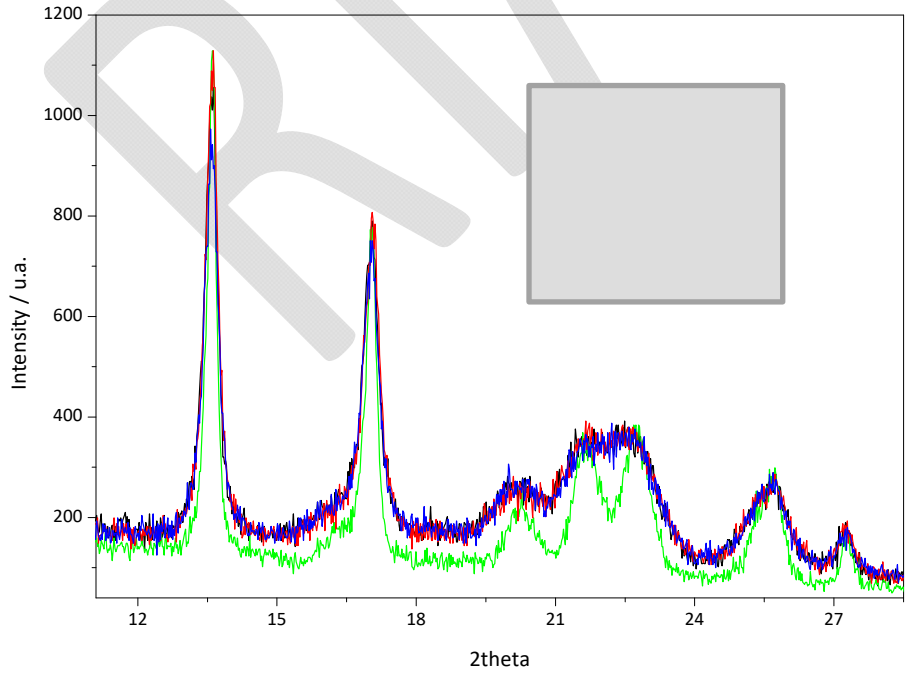
RIAIDT

4.1.5. Gráfica comparativa

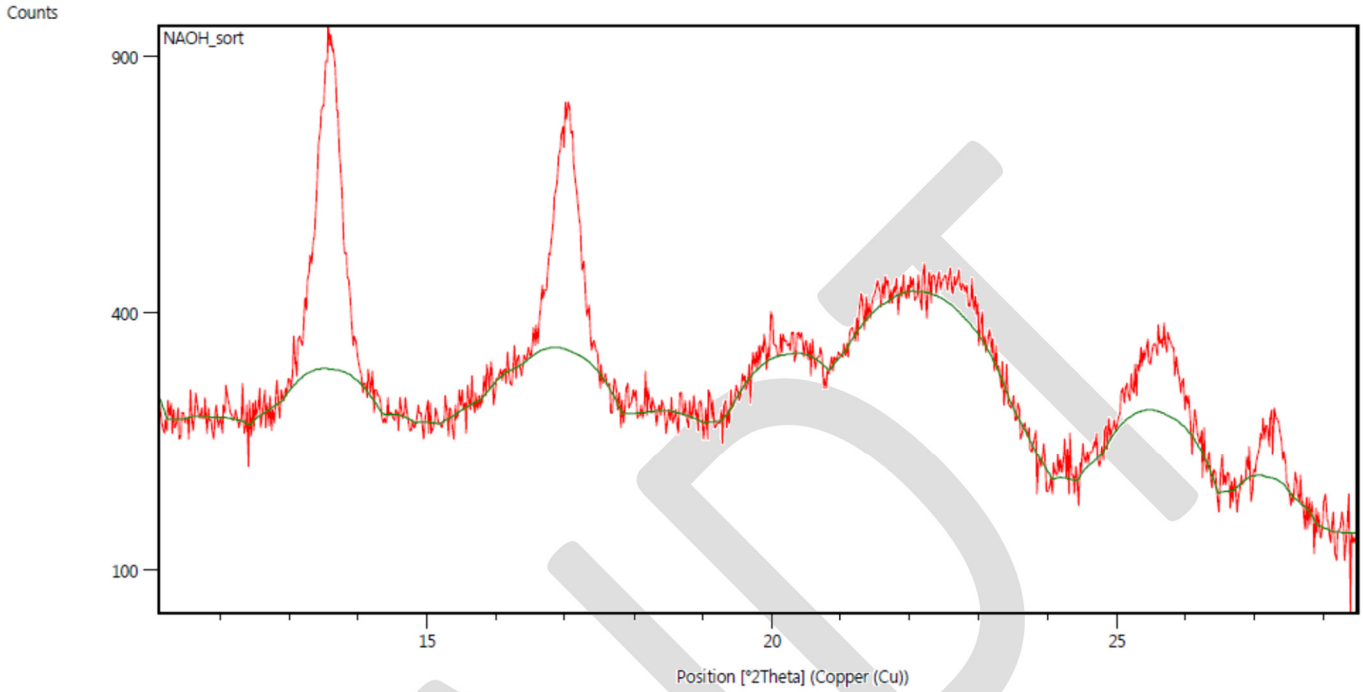


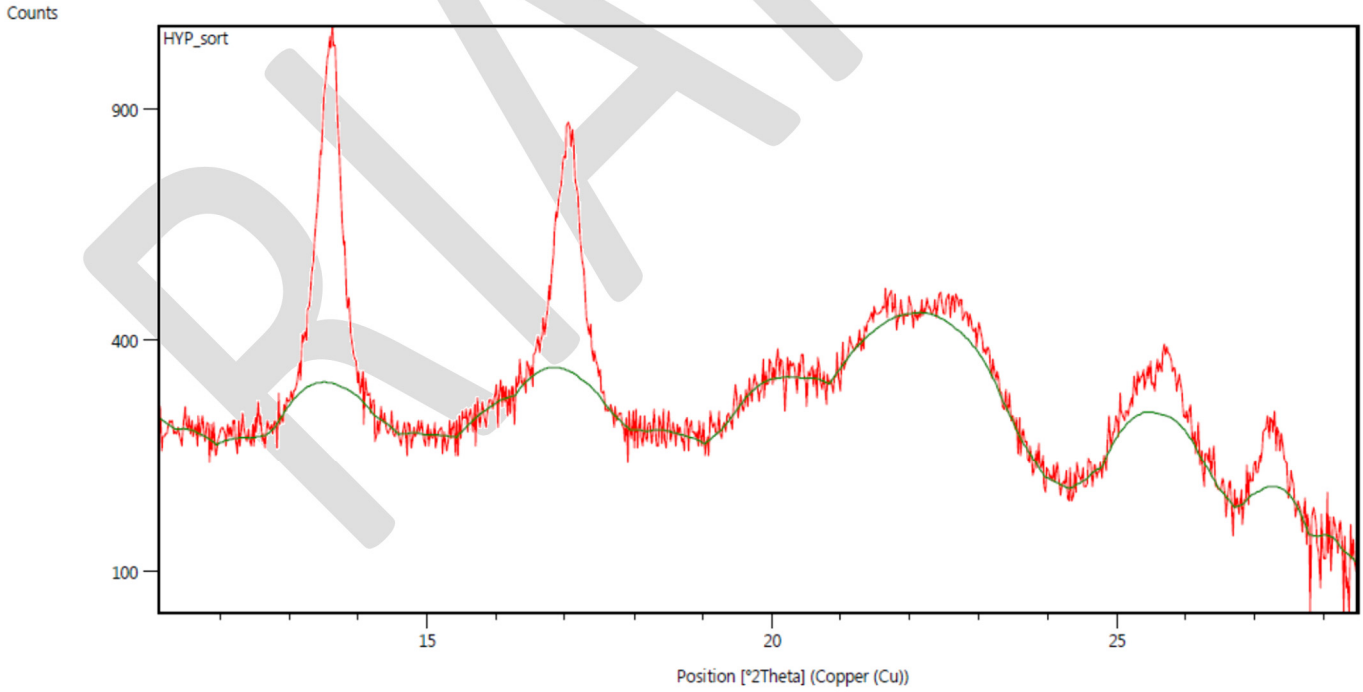
4.2. Análisis de las medidas

Como se puede observar, las muestras “¿?”, “¿??” y “¿???” dieron un difractograma prácticamente igual. En los cálculos, por tanto, esperamos porcentajes de cristalinidad análogos en este grupo. Por otro lado, es destacable que antes de 2theta=11 grados y después de 2theta=28.5 grados, no observamos que el difractograma deba de aportar información relevante, más que una contribución de ruido a los cálculos. Por ello se han limitado los mismos a la zona referida:

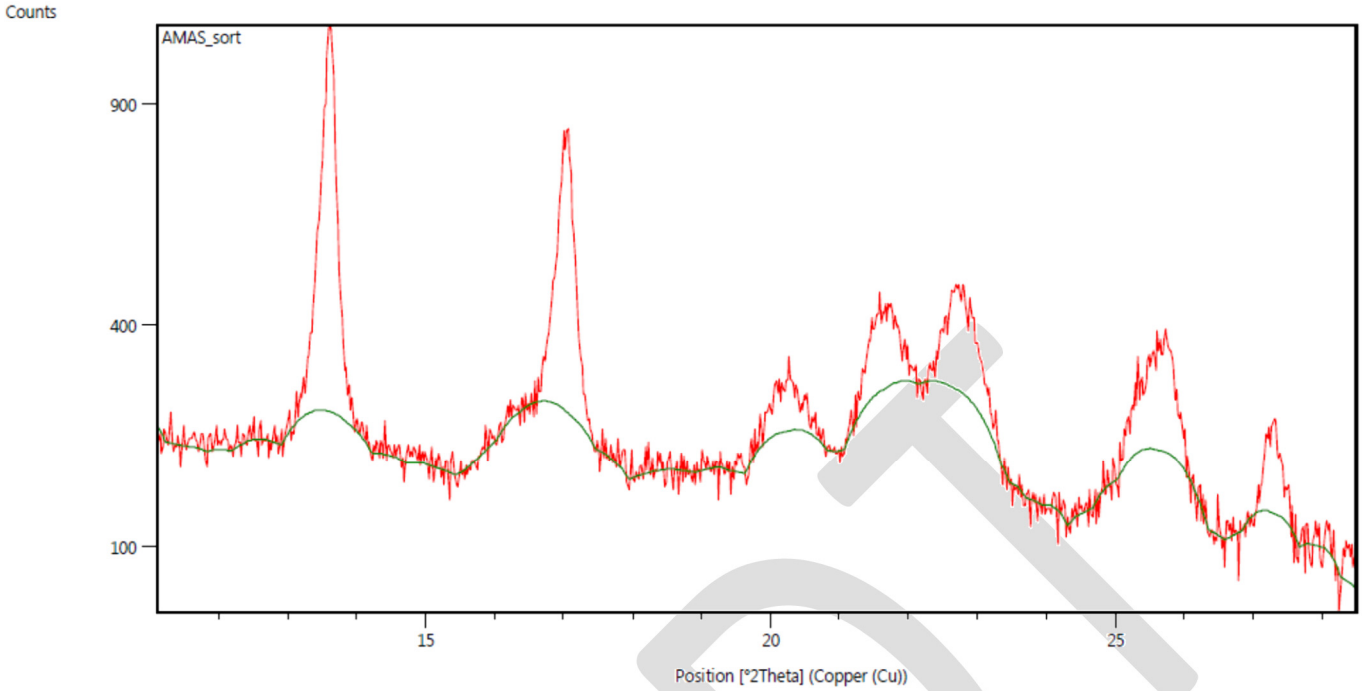


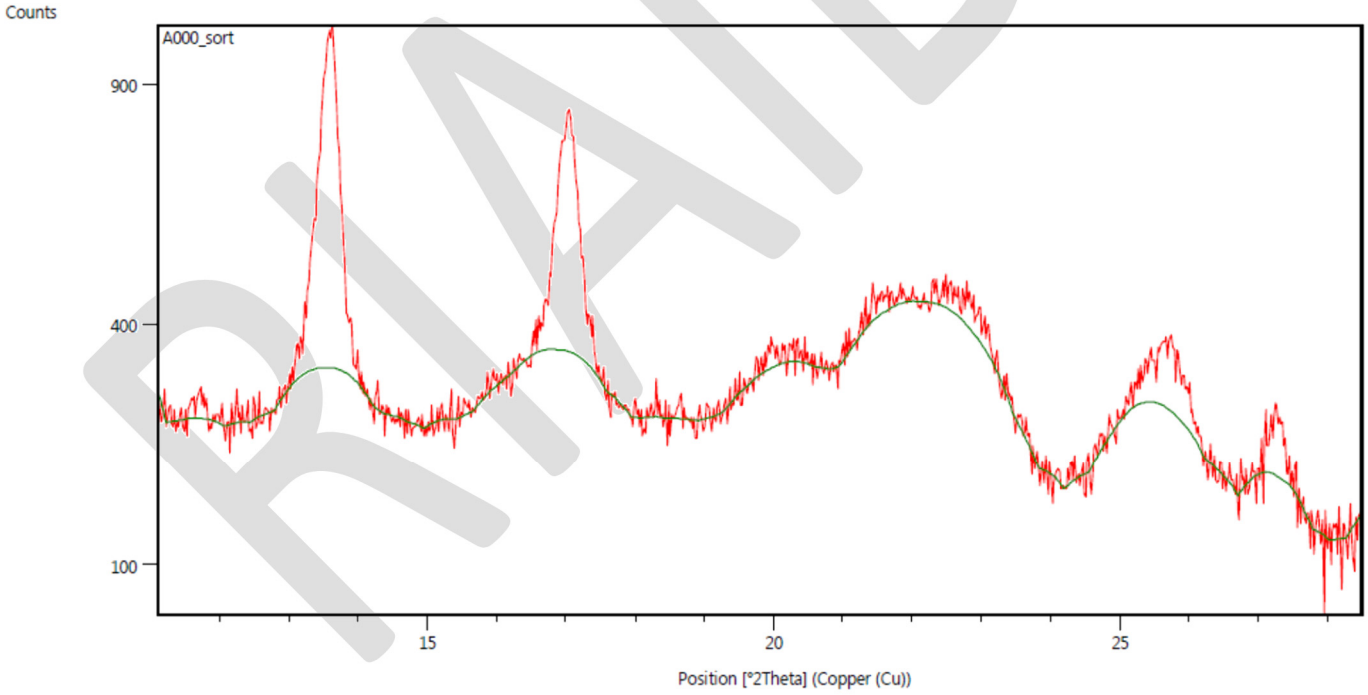
A continuación presentamos los difractogramas en la zona a comparar, junto con los fondos amorfos calculados con iguales parámetros matemáticos, para que la comparativa sea aceptable. Téngase en cuenta que los parámetros matemáticos determinan la naturaleza de la componente amorfa. Como se ha indicado, lo ideal no es obtener un "fondo matemático", sino sería obtener el fondo de una muestra "idealmente amorfa" del polímero a estudiar.





RIAIDT


Counts
AMAS_sort
900
400
100
15
20
25
Position [°2Theta] (Copper (Cu))


Counts
A000_sort
900
400
100
15
20
25
Position [°2Theta] (Copper (Cu))

RIAIDT

Partiendo de los valores de área debajo de la curva de amorfo en relación al área total hemos obtenido los siguientes resultados:

muestra	área total	área amorfo	% cristalinidad (areatot-areaamorfo/areatot)
¿?	201220.5	169514.4	15.76
¿??	150455.1	112793.4	25.03
¿???	200740.7	167184.6	16.72
¿????	198250.0	166965.5	15.78

5. CONCLUSIONES

- Parece que los valores obtenidos se corresponden con los valores esperables en función del aspecto de los difractogramas, ya que la muestra ¿???? presenta unos picos más estrechos y con una menor contribución del fondo amorfo sobre el difractograma total.
- Los datos de cristalinidad siempre hay que tomarlos como una buena aproximación comparativa entre muestras del mismo tipo. Para cuantificar de modo absoluto, conviene realizar una curva de calibrado partiendo del producto a analizar en estado amorfo puro.

6. STATEMENT OF OWNERSHIP

Este informe contiene un estudio realizado por “Unidade de Raios X” en la “Universidade de Santiago de Compostela”, en nombre del sponsor XXXXXXXXXXXXXX.

Todos los resultados e interpretaciones son propiedad del patrocinador. Bajo ninguna circunstancia se mencionará a cualquier dato sin conocimiento del patrocinador. Las muestras serán devueltas al propietario.

RIAIDT