

**ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN
CONDICIONES ISOTERMAS DE POLIPROPILENO DE REOLOGÍA
CONTROLADA Y DE REACTOR**

C. Marco¹ y C. Blancas²

¹⁾ Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid, Correo electrónico: cmarco@ictp.csic.es.

²⁾REPSOL-YPF A.O. Química. Centro Tecnológico/Asistencia Técnica y Desarrollo PP. Carretera Extremadura N-V, Km.18, 28931-Móstoles, Madrid. Correo electrónico: ablancas@repsolypf.com

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado el estudio del comportamiento de cristalización a partir del fundido, en condiciones isotermas, de una serie de polipropileno isotácticos de reología controlada, PP1RC, obtenidos a partir de un polipropileno isotáctico obtenido vía reactor con catalizador Ziegler-Natta, PP1, mediante degradación en disolución en presencia de peróxido. Los polipropileno PP1RC presentan, al contrario que los polipropileno de reactor, una evolución del modo de nucleación y crecimiento con la temperatura de cristalización. Su velocidad global de cristalización, analizada en el intervalo de temperaturas correspondiente al Régimen III es también mayor, mostrando la existencia de un máximo en función del peso molecular y la polidispersidad. El análisis del coeficiente de temperatura de la cristalización isotérmica condujo hasta valores de la energía libre interfacial basal del orden de un 17% inferior que el correspondiente al polipropileno precursor PP1 y también al de otros polipropileno ZN de análogo peso molecular y superior polidispersidad, como consecuencia de la modificación de la interfase cristalina por la ausencia de las poblaciones de especies moleculares de mayor longitud.

Palabras clave: Polipropileno, Reología Controlada, Cristalización isotérmica, Coeficiente de temperatura, Fusión.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento de cristalización desde el fundido del polipropileno isotáctico en su forma estable monoclinica ha sido ampliamente estudiada y descrita en la literatura, tanto en condiciones dinámicas como isotermas. Su estado sólido semicristalino se ha analizado tanto en fracciones de peso molecular como en función de la tacticidad, bajo la influencia de aditivos y cargas, en mezclas con otros componentes y en función de las condiciones de procesado (1).

Como es sabido, el diseño de su estructura y peso molecular, así como el conocimiento de su comportamiento reológico y su estado sólido semicristalino constituyen la base determinante de las características de aplicación del material. Algunas fundamentales como el moldeo por inyección de piezas con paredes delgadas, el recubrimiento de superficies o el hilado de fibras (2) están restringidas en el caso de los polipropilenos comerciales obtenidos con catalizadores tipo Ziegler-Natta, debido a la alta viscosidad en el fundido y límites de elasticidad impuestos por pesos moleculares altos y distribuciones de pesos molecular anchas. Por otro lado, los polipropilenos generados con catalizadores metallocénicos presentan isotacticidad constante, una distribución más estrecha, pero una concentración de defectos de cadena superior a la de los polipropilenos ZN, que les confieren un comportamiento reológico en el fundido y unas características de estado sólido diferentes y, por lo tanto, características de aplicación también distintas (3-5).

La obtención de polipropilenos con baja concentración de defectos y una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha ha sido viable mediante procesos de degradación utilizando polipropilenos de reactor generados con catalizadores ZN, dando lugar al desarrollo de los polipropilenos de reología controlada, PPRC (6). La información fundamental sobre este tipo de PPRC está especialmente dirigida al conocimiento del comportamiento reológico en el fundido (2, 7-9), mientras que otros aspectos directamente relacionados con su estado sólido son todavía muy discutidos (10-12), especialmente en relación a su comparación con el comportamiento de polipropilenos generados vía reactor (13-17).

En trabajos anteriores se ha descrito el proceso de degradación de polipropileno isotáctico, en disolución, en presencia de peróxido (18, 19), así como el análisis de la cristalización en condiciones dinámicas y posterior fusión de una serie de PPRC obtenidos bajo las condiciones mencionadas (20) y con

el fin de profundizar en el conocimiento del estado sólido semicristalino de este tipo de polipropilenos, en este trabajo se describe el análisis de su cristalización bajo condiciones isotermas.

PARTE EXPERIMENTAL

El estudio se ha realizado sobre tres polipropilenos homopolímeros isotácticos, PP1, PP2 y PP3, suministrados por la Compañía Repsol-YPF, con niveles de isotacticidad del 93%, y sobre una serie de polipropilenos obtenidos a partir de PP1 mediante reacción de degradación en disolución en presencia de peróxido orgánico, serie PP1RC, Tabla 1, donde los dígitos representan los tiempos de reacción con el peróxido. Se incluyen los valores de peso molecular viscosimétrico, M_v y la relación M_w/M_n , característicos de estos polipropilenos (20). Todas las muestras fueron aditivadas con Irganox 1010, a una concentración de 3.000 ppm.

Tabla 1. Peso molecular viscosimétrico y Distribución de peso molecular de Polipropilenos obtenidos vía reactor y vía RC.

POLIMERO	M_v (g/mol)	M_w/M_n
PP1	307.000	4,77
PP2	164.700	3,88
PP3	116.200	4,02
PP1RC5	276.270	3,33
PP1RC15	246.000	3,28
PP1RC20	200.400	3,05
PP1RC40	162.200	2,76
PP1RC60	100.000	2,61

El estudio de la cristalización en condiciones isotérmicas de las muestras se realizó en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC 7/7700/UNIX. Para su calibración se utilizaron indio ($T_m = 156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45\text{ J.g}^{-1}$) y cinc ($T_m = 419,47\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m = 108,37\text{ J.g}^{-1}$). Se utilizaron pesos de muestra del orden de 10 mg en forma de polvo fino, cápsulas de aluminio y atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 25 mL.min^{-1} .

El ciclo térmico aplicado en condiciones isotermas consistió en un calentamiento hasta $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de residencia a esta temperatura de 10 minutos. Las muestras fueron enfriadas a continuación,

con una velocidad de $64\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ hasta cada una de las temperaturas de cristalización, T_c , predeterminadas, registrándose la exoterma en función del tiempo hasta que se consideró concluida la cristalización. El criterio adoptado fué el de una variación en la línea base inferior a 10^{-5} w . Después del proceso de cristalización isotérmica, se realizó el calentamiento subsiguiente hasta $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

El nivel de transformación cristalina a cada temperatura de cristalización, se determinó mediante la integración parcial mediante un programa de cinética integrado en el calorímetro PE DSC7/7700, una vez establecida la línea base, entre el 5 y el 99% de la exoterma de cristalización previamente delimitada. La integración de las exotermas de cristalización isotérmica permitió la determinación del valor del tiempo necesario para alcanzar un $i\%$ de transformación cristalina, τ_i , a cada temperatura de cristalización.

La temperatura de fusión, T_m , fué considerada como la correspondiente al máximo de la endoterma de fusión, obtenida en el barrido de calentamiento. En el análisis de cristalización, se digió como temperatura de cristalización, T_c , la correspondiente al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento. La entalpía aparente de la transición, ΔH_{ap} , se determinó como el área bajo la curva de transformación, tomando los límites inferior y superior en las desviaciones correspondientes a la línea base. La conversión correspondiente de los valores aparentes de entalpía, tanto en los procesos de fusión como de cristalización, hasta valores de nivel cristalinidad, $(1 - \lambda)$, se realizó utilizando la ecuación:

$$(1 - \lambda) = 100 (\Delta H_{ap} / \Delta H_{100})$$

donde $\Delta H_{100} = 137,9\text{ J.g}^{-1}$, es la entalpía de fusión correspondiente al PP100% cristalino (21).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de la cristalización isotérmica

El intervalo de temperaturas de cristalización en el que se ha analizado el comportamiento de cristalización isotérmica del polipropileno de reactor PP1, fue de 121 a 136°C . En la Figura 1a pueden apreciarse algunas de las exotermas de cristalización de dicho polipropileno, obtenidas en condiciones isotérmicas, a diferentes temperaturas de cristalización. Estas exotermas se desplazan en el eje de tiempos y su anchura aumenta progresivamente conforme aumenta la temperatura de cristalización, lo que indica una menor velocidad de cristalización a medida que disminuye el subenfriamiento del sistema. El área bajo la exoterma está asociada directamente con el nivel de cristalinidad desarrollado en el material a cada una de las temperaturas de cristalización empleadas. Mediante la integración parcial del área en función del tiempo

se obtuvieron los valores de los niveles de transformación y, a partir de ellos, se construyeron las isotermas de cristalización para cada una de las temperaturas de cristalización, Figura 1b.

La forma sigmoidal de las isotermas refleja las características generales de la cristalización de los polímeros. La etapa inicial correspondiente al periodo de inducción, en el que no se observa cristalización, está directamente relacionado con el impedimento para la formación de núcleos cristalinos estables. Este periodo de inducción se reduce en el caso de subenfriamientos grandes, es decir, a bajas temperaturas de cristalización, como consecuencia de la disminución del tamaño crítico del núcleo cristalino cuanto menor es la temperatura de cristalización. En una segunda etapa se produce un gran desarrollo de la masa cristalina y como cabe esperar en cristalización de homopolímeros, las isotermas son superponibles en el eje de tiempos, indicando la existencia de un único mecanismo de cristalización (22).

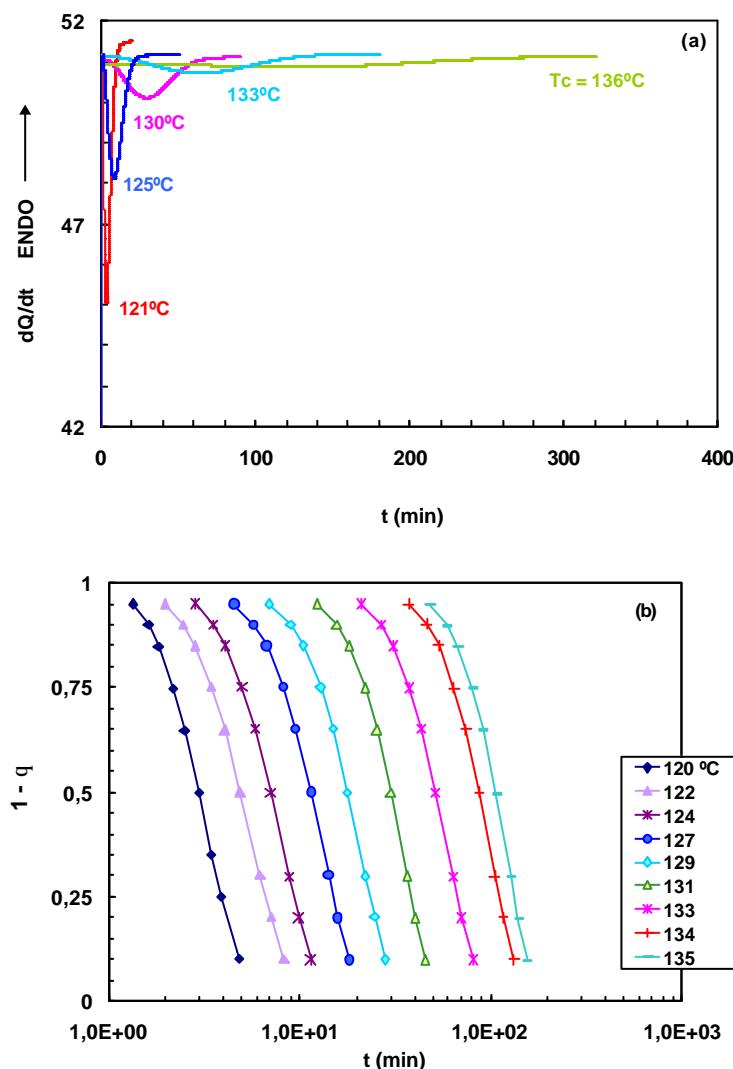


Figura 1. Exotermas (a) e Isotermas (b) de cristalización del polipropileno PP1 a las temperaturas de cristalización indicadas.

El análisis de la cinética de cristalización se ha realizado utilizando los modelos descritos por Avrami y Góler-Sachs (22). El primero tiene en cuenta el impedimento de unos núcleos cristalinos sobre otros, suponiendo que éstos están estadísticamente espaciados en la masa a transformar, por lo que parte de ellos no podrán desarrollarse, impedidos por la masa transformada. En este caso, el proceso de la cinética de la cristalización viene descrito por la ecuación de Avrami:

$$\ln(1 - \theta) = k t^n \quad [2]$$

donde θ es el grado transformación cristalina, k es una constante de velocidad y n es el exponente de Avrami que refleja el modo de nucleación y crecimiento.

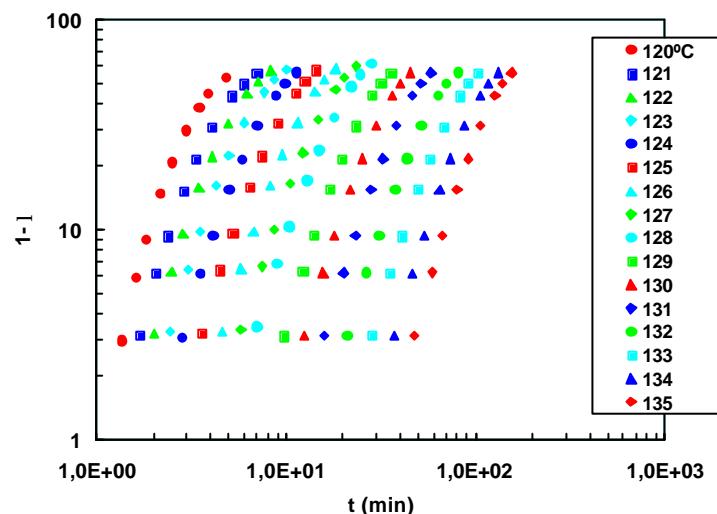


Figura 2. Representación de Góler-Sachs en el caso del polipropileno PP1 a las temperaturas de cristalización indicadas.

Para nucleación homogénea y crecimiento tridimensional el valor de n es 4, siendo 3 y 2 para crecimiento bi-monodimensional respectivamente. En el caso de nucleación heterogénea, bien debido a que la velocidad de nucleación siga una ley de primer orden respecto a la constante de velocidad o bien porque existan heterogeneidades en el sistema capaces de actuar como núcleos de cristalización, los valores de n están comprendidos entre 3-4, 2-3 y 1-2, para los tipos de crecimientos antes mencionados.

La cinética de cristalización descrita por Góler-Sachs supone un crecimiento libre de los cristales sin considerar los impedimentos de unos núcleos sobre otros y viene expresado mediante la sencilla ecuación:

$$1 - \lambda(t) = k t^n \quad [3]$$

donde $1 - \lambda(t)$ es el nivel de cristalinidad desarrollado en el tiempo t . Ambas aproximaciones son equivalentes para bajos niveles de transformación y para niveles de cristalinidad altos, la velocidad de cristalización real suele ser menor que la predicha por ambos modelos.

La representación del modelo de Avrami para cada temperatura de cristalización, en el intervalo de temperaturas de cristalización analizado, permitió determinar, considerando niveles de transformación cristalina inferiores al 15%, un valor del exponente de Avrami del orden de 3, Tabla 2, para el polipropileno de reactor PP1. En el mismo sentido, la aplicación de la aproximación de Göler-Sachs, Figura 2, condujo hasta valores de n también del orden de 3. A partir de estos resultados, puede considerarse que la cristalización del polipropileno PP1 transcurre mediante un proceso de nucleación mayoritariamente homogénea y crecimiento posterior bidimensional.

La cinética de la cristalización del polipropileno isotáctico ha sido analizada utilizando diferentes técnicas, habiéndose descrito valores del exponente n en un amplio intervalo de temperaturas de cristalización (23-30) con resultados contradictorios respecto de la influencia de la historia térmica previa a la cristalización isotérmica sobre el valor de dicho exponente (31,32). En la mayoría de los casos se han descritos valores de $n = 3$ y 4 , pero también se han publicado valores del orden de 2 , justificados mediante la existencia de cristalización secundaria, por crecimiento controlado por difusión de esferulitas nucleadas esporádicamente, o en términos de modificaciones en el mecanismo de nucleación (33).

En otros casos, en presencia de partículas sólidas residentes en el fundido, se han descrito valores entre $0,5$ y $1,6$ (27), aunque también se han descrito valores de n entre $1,0$ y $1,8$, atribuidos a un proceso de cristalización con nucleación heterogénea y crecimiento lineal monodimensional (34). Resumiendo, el aumento en el valor del exponente n está relacionado con varios factores como la disminución del subenfriamiento, cambios desde nucleación atérmica hasta nucleación térmica, y el comienzo de procesos de cristalización secundaria.

Las exotermas de cristalización correspondientes a los polipropilenos obtenidos por degradación en disolución por la acción del peróxido fueron obtenidas en un intervalo de temperaturas de cristalización entre 125 y 141°C y mantienen el mismo comportamiento de reducción de la velocidad de cristalización con el subenfriamiento ya descrito para el polipropileno precursor PP1, como puede verse en la Figura 3, a modo de ejemplo para el caso de la muestra PP1RC15.

Tabla 2. Valores de los exponentes de Avrami, n_A , y Göler-Sachs, n_G , en el intervalo de temperaturas de cristalización analizado.

Tc (°C)	PP1		PP2		PP3		PP1RC5		PP1RC15		PP1RC40		PP1RC60	
	n_A	n_G	n_A	n_G	n_A	n_G	n_A	n_G	n_A	n_G	n_A	n_G	n_A	n_G
120	3,3	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
121	3,2	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
122	3,1	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
123	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
124	3,0	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
125	2,9	2,8	3,1	2,9	-	-	4,0	3,8	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	3,7
126	2,9	2,7	2,9	2,8	2,7	2,1	3,8	3,5	4,1	3,9	4,0	4,0	3,8	3,5
127	2,9	2,7	2,9	2,7	2,7	1,9	3,6	3,4	4,0	3,7	3,9	3,7	3,6	3,4
128	2,8	2,6	2,8	2,6	2,7	2,0	3,5	3,3	3,8	3,6	4,1	3,8	3,5	3,3
129	3,1	2,7	2,8	2,6	2,6	2,0	3,4	3,2	3,6	3,4	3,9	3,7	3,5	3,2
130	3,0	2,8	2,8	2,5	2,6	2,0	3,4	3,1	3,5	3,3	3,8	3,6	3,4	3,2
131	3,0	2,8	2,7	2,5	2,6	2,0	3,3	3,1	3,4	3,2	3,8	3,6	3,4	3,2
132	3,0	2,8	3,0	2,8	2,6	2,0	3,4	3,1	3,4	3,1	3,7	3,5	3,4	3,2
133	3,0	2,8	3,0	2,8	2,5	1,9	3,3	3,0	3,3	3,1	3,7	3,4	3,4	3,2
134	3,1	2,9	3,0	2,8	2,7	2,1	3,2	3,0	3,4	3,2	3,6	3,4	3,3	3,1
135	3,1	2,9	3,2	3,0	3,2	2,4	3,2	3,0	3,1	3,0	3,5	3,3	3,5	3,2
136	-	-	3,3	3,1	2,8	2,1	3,2	3,0	3,3	3,1	3,6	3,3	3,3	3,1
137	-	-	3,3	3,1	3,0	2,3	3,3	3,1	3,4	3,2	3,5	3,3	3,1	2,9
138	-	-	3,2	3,0	3,1	2,4	3,4	3,2	3,3	3,1	3,4	3,2	3,1	2,9
139	-	-	3,3	3,3	3,2	2,5	3,3	3,2	3,4	3,1	3,6	3,3	3,4	3,2
140	-	-	-	-	-	-	3,2	3,0	3,5	3,2	3,5	3,3	3,3	3,1
141	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4	3,2	3,5	2,9	3,3	3,2
142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	-	-

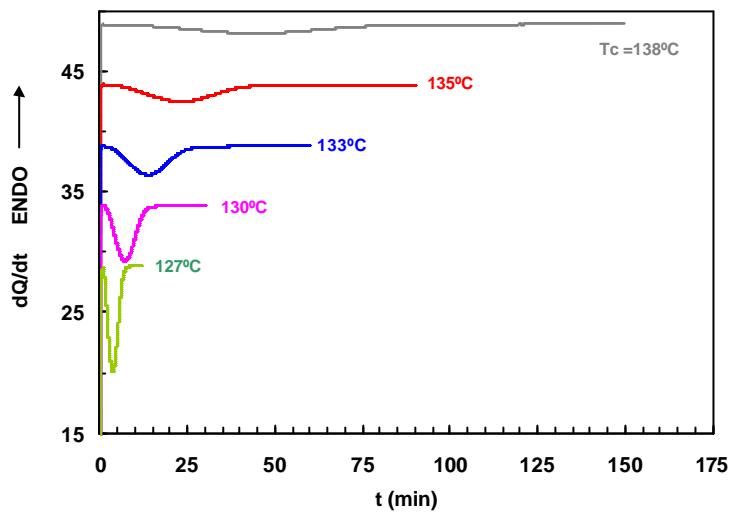
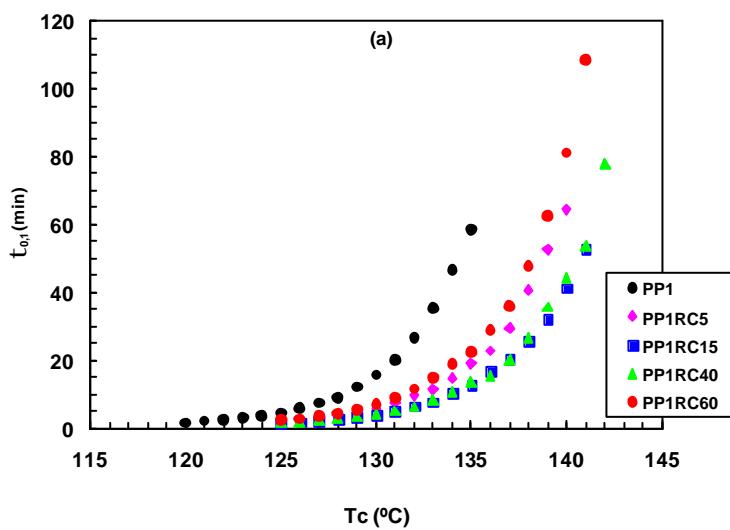


Figura 3. Exotermas de cristalización del polipropileno PP1RC15 a las temperaturas de cristalización indicadas.

El análisis de la cinética de cristalización de estos PP1RC, a través de las ecuaciones [3] y [4], condujo a valores para el exponente de n quevarían entre 3 y 4, a medida que disminuye la temperatura de cristalización, Tabla 2, lo que en principio podría asociarse a un cambio en el modo de nucleación y crecimiento cristalino.



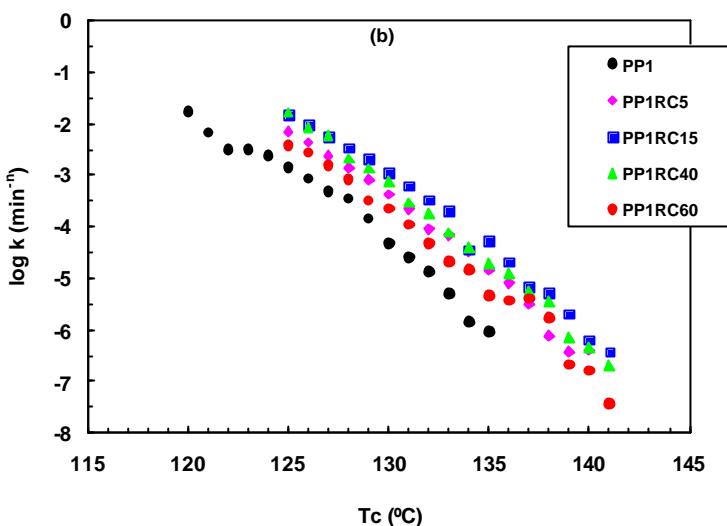


Figura 4. Variación de (a) $\tau_{0,1}$ y (b) k con la temperatura de cristalización de los polipropilenos de la serie RC y del precursor PP1.

El análisis de la velocidad de cristalización se efectuó a niveles de baja transformación cristalina, 10%, a partir de los valores de $\tau_{0,1}$. Este parámetro es representativo de la velocidad global del proceso para cada una de las temperaturas de cristalización y en la Figura 4a puede apreciarse el carácter pronunciado del cambio de velocidad cuanto mayor es la temperatura de cristalización, es decir, menor es el subenfriamiento. Puesto que la velocidad global del proceso de cristalización puede considerarse como una inversa del tiempo de cristalización, es evidente el gran aumento experimentado por este parámetro, para el mismo intervalo de cristalización, en el caso de los polipropilenos obtenidos vía degradación con peróxido, respecto del polipropileno de origen obtenido vía reactor. También puede observarse como parece existir una inversión de velocidades en la serie con el aumento del tiempo de reacción con peróxido, es decir, con la reducción del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares.

El análisis de velocidad puede hacerse también a partir de la constante de velocidad global del proceso, k , a cada temperatura de cristalización, y para ello, los correspondientes valores de k pueden ser determinados bien a partir de la ordenada en el origen de las representaciones de Avrami o Göler-Sachs, o bien a partir del tiempo necesario para alcanzar el 50% de transformación cristalina, $\tau_{0,5}$, a partir de la expresión (35):

$$k = \frac{\ln 2}{(t_{0,5})^n} \quad [4]$$

donde n sigue siendo el valor del exponente determinado a partir de las expresiones [2] y [3], asociado a cada temperatura de cristalización. Como puede verse en la Figura 5, la constante de velocidad aumenta rápidamente, en todos los casos, a medida que lo hace el subenfriamiento del sistema, siendo siempre mayor el valor de k en los polipropilenos PP1RC. De nuevo, se vuelve a observar el fenómeno de inversión de la velocidad ya descrito en la Figura 4b.

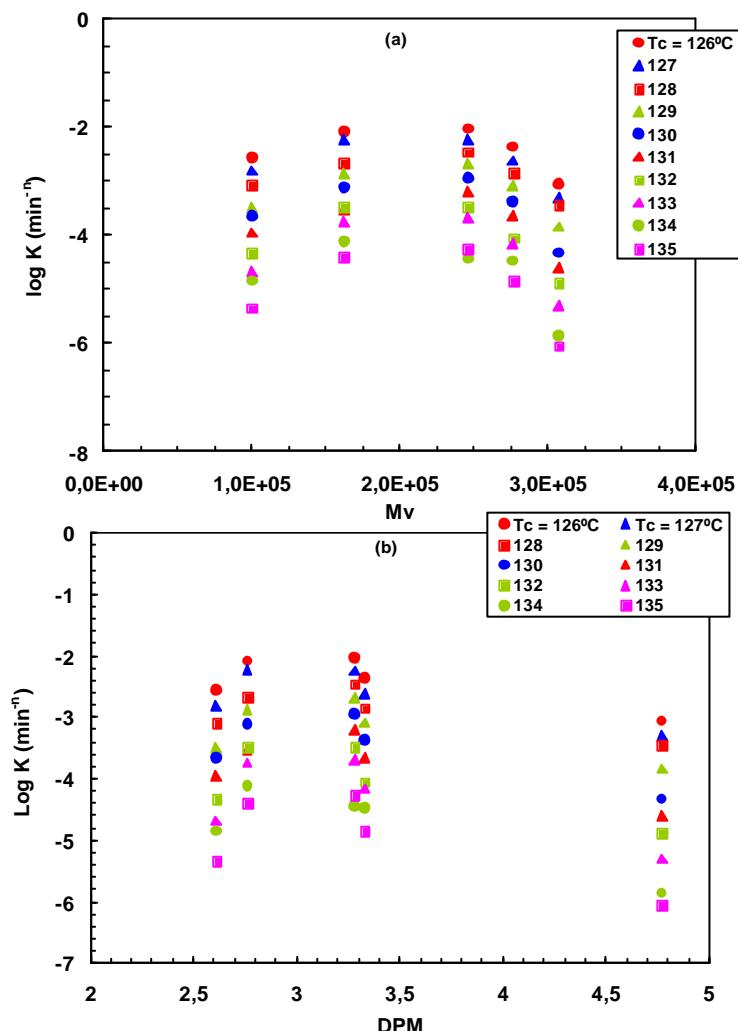


Figura 5. Variación de la constante de velocidad k con (a) Peso molecular promedio viscoso y (b) Distribución pesos moleculares.

Cuando se analiza la dependencia de la constante de velocidad con el peso molecular promedio viscoso de los polipropilenos obtenidos vía degradación con peróxido, Figura 5a, parece existir un máximo en la velocidad de cristalización localizado alrededor de un peso molecular viscosimétrico de 200.000

g/mol. Cuando se analiza la variación de la constante de velocidad con la distribución de pesos moleculares, Figura 5b, el máximo en la velocidad está localizado alrededor de un valor de distribución de 3. Por el contrario, Pospísil y Rybníkář (14) han analizado diferentes series de polipropilenos RC obtenidos vía extrusión, en los que manteniéndose constante la velocidad de crecimiento cristalino, se detecta la existencia de un mínimo en la velocidad global de cristalización en un intervalo de índice de fluidez entre 10-50 g/10 min (en las condiciones de 230°C y 21,16 N), lo que ha sido justificado por un proceso de nucleación heterogénea en el que la inversión de velocidades se produce por el balance entre dos procesos controlados por la longitud y la polaridad macromolecular.

Comportamiento de fusión tras cristalización isotérmica.

Una vez transcurrido el proceso de cristalización en condiciones isotermas, a las diferentes temperaturas de cristalización, y sin enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente, se procedió al calentamiento a una velocidad de 10°C·min⁻¹ de las diferentes muestras de polipropileno, con el objetivo de determinar tanto la temperatura como la entalpía asociadas a la transición de fase cristal-fundido. El comportamiento de fusión de los polipropilenos de Reología controlada puede verse, a modo de ejemplo en la Figura 6, para el caso de las muestras PP1RC5 y PP1RC60. Aunque las endotermas de fusión, a bajas temperaturas de cristalización, no presentan desdoblamiento, existe una asimetría importante en la endoterma en la región de baja temperatura de fusión.

El fenómeno de hombros o dobles endotermas en polímeros se ha atribuido a diferentes causas, como el polimorfismo cristalino (36), diferencias en tamaño cristalino y distribución de tamaños (37) o la existencia de procesos de fusión y recristalización con posterior fusión (31, 38-41). Cuando el polimorfismo no está presente, la asignación de endotermas múltiples puede relacionarse, en primer lugar, con la propia segregación cristalina derivada del fraccionamiento molecular que tiene lugar en polímeros polidispersos en peso molecular. La cocristalización de especies de diferentes tamaños se observa durante la cristalización a altas velocidades de enfriamiento e incluso durante la cristalización isotérmica, especialmente en polímeros con amplia dispersidad, mientras que este fenómeno está más restringido para las especies de peso molecular más bajo (42). También se consideran fenómenos de espesamiento laminar por templado (43) y diferenciaciones cristalinas asociadas a procesos de cristalización primaria y secundaria (34).

Recientemente se ha indicado que la fusión de las laminillas tangenciales, es la causa del pico endotérmico a baja temperatura, estando el pico a mayor temperatura asociado a la fusión de laminillas radiales y de las laminillas tangenciales reorganizadas (44). Muy recientemente, Zhu y col. (45), han descrito a partir de estudios de cristalización en condiciones isotermas, utilizando calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X a pequeños y grandes ángulos, que en el intervalo de $T_c < 117^\circ\text{C}$ las laminillas formadas son imperfectas y, por lo tanto, pueden experimentar durante el calentamiento procesos de fusión-recristalización-fusión, que dan origen al desdoblamiento endotérmico. Por el contrario, para $T_c > 136^\circ\text{C}$, se forman dos familias de laminillas que directamente generan el comportamiento citado. A temperaturas de cristalización intermedias, los autores justifican la formación de una única familia de laminillas cuya distribución de espesores es relativamente estrecho y que dan lugar a un sólo pico de fusión.

En nuestro caso, el intervalo de cristalización está localizado en una región de temperaturas donde, en principio y de acuerdo con los resultados descritos por Zhu y col. (45) debería observarse una sola endoterma de fusión. Sin embargo, y como claramente se observa en la Figura 6, la asimetría endotérmica existe. Los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras cristalizadas isotérmicamente a los subenfriamientos más altos muestran solamente las reflexiones asociadas a la estructura monoclinica del polipropileno, no estando presentes las reflexiones cristalinas a $2\theta = 16,2$ y $21,2^\circ$, asociadas respectivamente, a los planos (3,0,0) y (3,0,1) de la estructura trigonal.

Bajo este supuesto, y dado el doble desplazamiento de ambas endotermas con el aumento de la temperatura de cristalización y sus áreas relativas, puede establecerse la existencia de una importante segregación en los cristales formados tanto en perfección como en tamaño cristalino. Los cristales más imperfectos y/o de menor tamaño generan la endoterma o los hombros a baja temperatura, mientras que lógicamente, los de mayor tamaño y más perfectos funden bajo la endoterma a mayor temperatura, aunque no puede descartarse que bajo esta última endoterma también esté solapada la fusión de alguna fracción de cristales formados por recristalización después de la fusión de los más pequeños.

En la región de baja temperatura se produce la fusión de los cristales más pequeños y/o imperfectos, los cuales son susceptibles de experimentar un proceso de recristalización, generando cristales de mayor tamaño, ya que han sido generados a una mayor temperatura de cristalización, y que al fundir posteriormente generan la asimetría a mayor temperatura que se observa en la endoterma principal, la cual corresponde a la gran población de cristales desarrollados durante el proceso de cristalización isoterna,

siendo este fenómeno más observable en el polipropileno PP1RC60, es decir, cuanto menor es el peso molecular y la distribución de pesos moleculares.

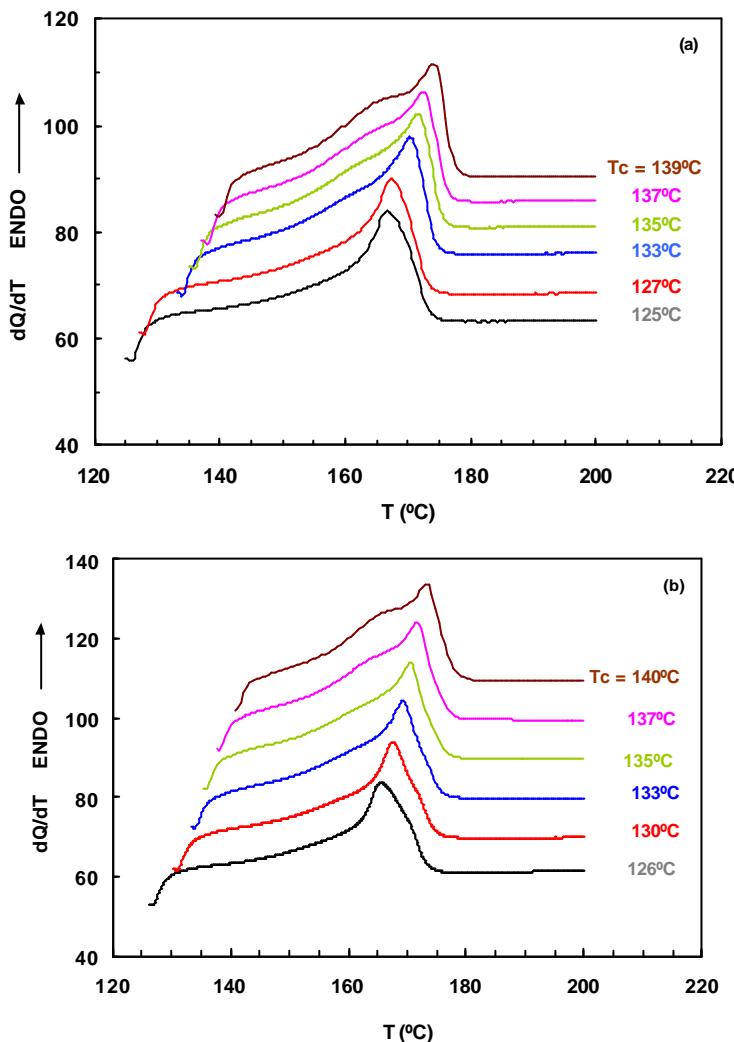


Figura 6. Termogramas de calentamiento a $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de los polipropilenos (a) PP1RC5; (b) PP1RC60, después de cristalización isoterma a partir del fundido a las temperaturas de cristalización indicadas.

Cuando la temperatura de cristalización aumenta, se hace más patente la fusión de los cristales desarrollados durante la cristalización isoterma y que originan el hombro diferenciado en la región de baja temperatura. En paralelo con esta fusión se produce la recristalización durante el calentamiento, que posteriormente funde cooperativamente originando el máximo de la endoterma principal.

Algunos estudios relativos a la fusión del polipropileno indican que la zona inicial de la endoterma representa la verdadera fusión de los cristales desarrollados en condiciones isotermas (46) mientras que el máximo principal está asociado a la fusión de los cristales que han crecido en el proceso de calentamiento.

De este modo, se considera que la mayor parte del material cristalino desarrollado durante el proceso de cristalización isoterma está involucrado en el proceso de recristalización o perfeccionamiento.

En todos los casos, el nivel de cristalinidad desarrollado en los diferentes polipropilenos, determinado a partir de la entalpía asociada al proceso de cristalización isoterma, varía muy ligeramente con el aumento de la temperatura de cristalización, de acuerdo con el comportamiento general descrito para la cristalización isoterma de materiales poliméricos. Por otro lado, los valores de cristalinidad determinados a partir de la entalpía asociada al proceso de fusión posterior, aumentan sensiblemente en relación con los determinados en el proceso de cristalización isoterma, Figura 7, mostrando la influencia del reordenamiento cristalino durante el calentamiento.

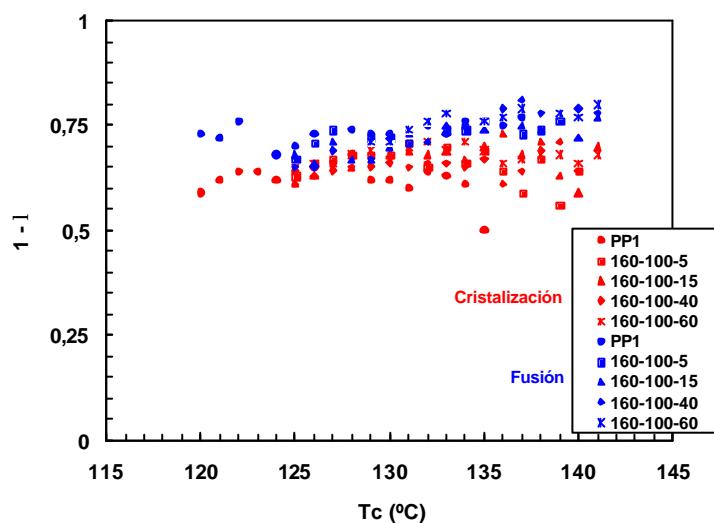


Figura 7. Variación del nivel de cristalinidad, a partir de cristalización y fusión, en función de la temperatura de cristalización.

La extrapolación de los valores aparentes de temperatura de fusión hasta la condición termodinámica $T_m = T_c$, permitió obtener un valor de temperatura de fusión correspondiente al equilibrio termodinámico, $T_m^0 = 210^\circ\text{C}$. Existen descritos en la literatura numerosos valores de T_m^0 del polipropileno, localizados en un intervalo entre 174°C y 220°C (21, 26, 33, 34, 36, 41, 47-49). Diferencias entre factores tales como microestructura, peso molecular y distribución de pesos moleculares, historia térmica del fundido, intervalo de cristalización y velocidad de calentamiento, pueden condicionar y justificar la existencia de tales discrepancias.

Coefficiente de temperatura de cristalización isotérmica.

Uno de los aspectos fundamentales en el análisis de la cristalización isotérmica de los materiales poliméricos, es el establecimiento del coeficiente de temperatura de la cristalización, puesto que una de las características básicas de la transición de fase fundido-cristal es el marcado efecto de la temperatura sobre la velocidad de cristalización. En condiciones de bajos subenfriamientos, es decir, a altas temperaturas de cristalización, el hecho de que la velocidad de cristalización sea mayor cuanto mayor es el subenfriamiento, implica que el proceso de cristalización está controlado por la etapa de nucleación (22), es decir, por la energía libre necesaria para la formación de un núcleo cristalino estable o energía libre de nucleación, ΔG^* . Para el caso de un modelo de núcleo cilíndrico, con ξ unidades que se repiten a lo largo de la longitud del cilindro y ρ unidades en la sección del mismo, la energía libre de nucleación para un sistema homogéneo de grado de polimerización x , puede expresarse por (50):

$$\Delta G^* = 2\xi\sigma_u (\pi\rho)^{1/2} + 2\rho\sigma_e - \xi\rho\Delta f_u \quad [5]$$

donde σ_e y σ_u son las energías libres interfaciales en las caras basal y lateral del cristalito, respectivamente, y Δf_u es la energía libre de fusión por unidad que se repite, parámetro que puede ser aproximado mediante la expresión:

$$\Delta f_u = \Delta H_m \Delta T / T_m^0 \quad [6]$$

donde ΔH_m es la entalpía de fusión del sistema 100% cristalino, la cual se supone que es independiente de la temperatura de cristalización a bajos subenfriamientos, T_m^0 es la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico y ΔT es el subenfriamiento e igual a la diferencia entre T_m^0 y la temperatura de cristalización, T_c . Las condiciones críticas, es decir, las correspondientes a un núcleo tridimensional estable susceptible de crecimiento vienen dadas por:

$$\rho^* = 4\pi\sigma_u(T_m^0/\Delta H_m \Delta T)^2 \quad [7]$$

$$\xi^* = 4\sigma_e T_m^0/\Delta H_m \Delta T \quad [8]$$

$$\Delta G^* = 8\pi\theta_u^2 \sigma_e (T_m^0/\Delta H_m \Delta T)^2 \quad [9]$$

De las anteriores expresiones [7-9] se deduce, que tanto la energía libre de nucleación como las dimensiones críticas, son dependientes del subenfriamiento del sistema, es decir, de la temperatura de cristalización. Cuando el subenfriamiento aumenta las dimensiones críticas se hacen cada vez más pequeñas, hasta que prácticamente se hacen insensibles a la temperatura de cristalización.

La expresión de la velocidad global del proceso de cristalización puede realizarse en función de los valores de τ_i , determinados a partir de las correspondientes isotermas de cristalización, mediante una ecuación del tipo:

$$\frac{1}{\log(t_i)} + \frac{U}{2,3R(T_c - T_a)} = \frac{1}{\log(t_i)_0} - \left[\frac{8ps_u^2 s_e}{2,3R\Delta H_m^2 T_c} \left(\frac{T_m^0}{\Delta T} \right)^2 \right] \quad [10]$$

en el caso de nucleación homogénea y crecimiento tridimensional, donde se considera el término de transporte, $U/2,3R(T_c - T_\infty)$, a través de la interfase líquido-cristal a la temperatura de cristalización T_c (51), donde T_μ es la temperatura a la cual la viscosidad del sistema es infinito y que se considera igual a la diferencia $T_g - 30 = 231,1$ K, y donde U es un parámetro variable, para el cual se adopta generalmente el valor de 1.500 cal.mol⁻¹.

La existencia del máximo en la velocidad de cristalización se puede discutir en términos de la ecuación [10], al existir un término referido a la energía libre y un término de transporte. A muy bajas temperaturas de cristalización, si bien la energía libre necesaria para la nucleación es grande, el término de transporte es predominante y la velocidad de cristalización es pequeña. A medida que la temperatura aumenta, el término de transporte va haciéndose menos importante, por lo que la velocidad de cristalización aumenta hasta el valor máximo, pasado el cual, si sigue aumentando la temperatura de cristalización el sistema va alcanzando las condiciones de equilibrio termodinámico, por lo que se hace preponderante el término de energía libre, disminuyendo de nuevo la velocidad del proceso.

En la aplicación de las anteriores expresiones es necesario considerar una serie de aspectos fundamentales. Como es sabido, en la cristalización del polipropileno isotáctico se ha detectado la existencia de tres regímenes de cristalización diferentes (24, 25, 32, 38, 41, 52-58) y que corresponden a discontinuidades en el coeficiente de temperatura y que han sido atribuidas a distintos modos de crecimiento, considerando dos casos extremos para el crecimiento cristalino sobre un sustrato en sistemas de bajo peso molecular (59).

En el Régimen I, la velocidad de crecimiento cristalino lateral es mayor que la velocidad de nucleación cristalina, es decir, el crecimiento cristalino lateral se completa antes de que comience la nucleación de la siguiente capa. En este caso, la velocidad de crecimiento perpendicular a las caras del cristal es proporcional solamente a la velocidad de nucleación. En el Régimen II, la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento lateral, ocurriendo nucleaciones múltiples y, por lo tanto,

nuevas capas empiezan a nuclear antes de que se complete el crecimiento de la anterior. En este caso, la velocidad de crecimiento depende tanto de la velocidad de nucleación como de la velocidad de crecimiento lateral. Posteriormente se ha postulado otra transición denominada Régimen III (60) que tiene lugar a los más bajos subenfriamientos, en la que se produce una nucleación múltiple sobre una misma capa, de manera que la cristalización tiene lugar a ambos lados de cada núcleo entre los nichos que quedan vacíos. Cuando estos nichos de crecimiento tienen una longitud comparable a la anchura molecular, la velocidad de crecimiento lateral y la velocidad de nucleación tienen la misma dependencia con la temperatura y, por lo tanto, la misma dependencia que en el Régimen I. Se ha demostrado que la existencia y delimitación de estos regímenes de cristalización es independiente de si el coeficiente de temperatura ha sido determinado bien a partir de medidas de crecimiento esferulítico o de velocidad de cristalización global (61-63).

Para el caso del polipropileno isotáctico la transición III-II se produce a una temperatura de cristalización de 135-137°C y entre 148 y 155°C para la transición II-I (25, 32, 52, 56). De acuerdo con valores, el intervalo de cristalización de los diferentes polipropilenos estudiados en esta investigación transcurre fundamentalmente en el régimen III. En este sentido, la representación del primer miembro de las expresiones dadas por la ecuación [10] en función $(T_m^0)^2 / 2,3 R T_c \Delta T^2$, considerando únicamente las temperaturas de cristalización dentro del régimen III, $T_c \leq 137^\circ\text{C}$, puede verse en la Figura 8, para la serie de los polipropilenos PP1RC, con la consideración de crecimiento tridimensional, teniendo en cuenta un valor de T_m^0 de 210°C.

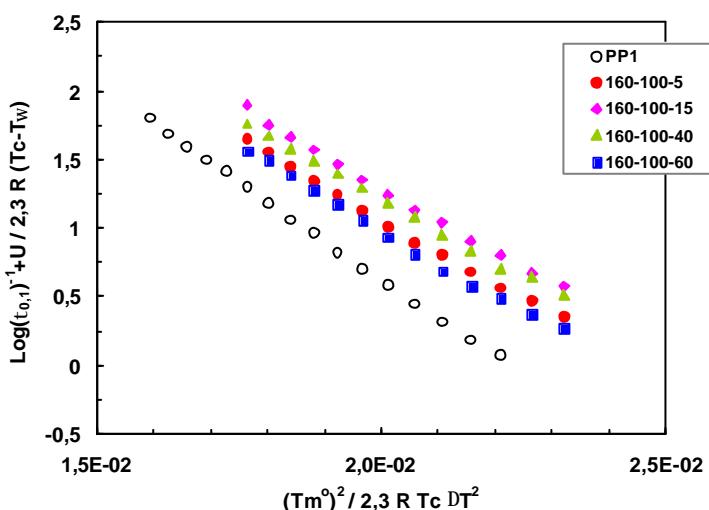


Figura 8. Coeficiente de temperatura de los polipropilenos PP1 y de la serie PP1RC.

Teniendo en cuenta la aproximación de que la energía libre interfacial lateral σ_u es constante e independiente del peso molecular y que puede considerarse igual a $0,1\Delta H_m$ (64) se obtuvieron los valores de energía libre interfacial lateral σ_e que se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de energía libre interfacial basal.

ANÁLISIS	BI	TRI
	σ_e (cal.mol ⁻¹)	σ_e (cal.mol ⁻¹)
PP1	9.430	1.128
PP2	9.190	1.062
PP3	9.080	1.044
160-100-5	8.080	933
160-100-15	8.090	935
160-100-40	7.810	902
160-100-60	8.270	955

A partir de estos valores se puede comprobar que la reducción de peso molecular, en la serie de los polipropilenos obtenidos vía reactor, sólo influye muy ligeramente sobre σ_e , lo que permite establecer que la disminución de la energía libre interfacial experimentada en la serie de los polipropilenos obtenidos por degradación con peróxido, es debida fundamentalmente a la reducción de la distribución de pesos moleculares, lo que está de acuerdo con la variación de la naturaleza de la interfase cristalina por la reducción del desorden en el plegamiento que introducen las cadenas de mayor peso molecular, eliminadas en los polipropilenos de esta serie mediante la escisión de cadena provocada por la presencia de peróxido.

Si se considera que la diferencia entre los tres regímenes en la cristalización de polímeros es una función del grado de subenfriamiento, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, y que depende de la relación entre la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento, la velocidad de cristalización G viene dada, independientemente del tipo de régimen, de acuerdo con la teoría cinética de la cristalización (55, 65, 66), por la expresión:

$$\log G = \log G_0 - U/2,3R(T_c - T_\infty) - K_g/2,3T_c \Delta T \quad [11]$$

donde $\log G$ puede considerarse como $(1/\tau_{0,1})^{-1}$ y $K_{g(III)} = 4 \sigma_u \sigma_e b_0 T_m^0 / k \Delta H_m$ para el Régimen III, k es la constante de Boltzmann, $138 \cdot 10^{-16}$ erg.K $^{-1}$ y $b_0 = 6,26 \text{ \AA}$ representa el espesor de la monocapa añadida en el crecimiento.

Tabla 4. Valores de energía libre interfacial basal.

	$K_{g(III)} \cdot 10^{-5}$	$S_e (\text{erg.cm}^{-2})$
PP1	9,11	177
PP2	8,88	173
PP3	8,77	171
160-100-5	7,81	152
160-100-15	7,80	152
160-100-40	7,54	147
160-100-60	7,99	156

Los valores de ΔH_m descritos en la literatura son, al igual que en el caso de la T_m^0 , muy variables y dispersos, dependiendo fundamentalmente del método de determinación (1, 67) por lo que para eliminar la influencia de este parámetro en el análisis comparativo de los valores de las energías interfaciales, puede utilizarse la aproximación de Hoffman, Davis y Lauritzen (65), que establece que la energía libre interfacial lateral viene dada por:

$$\sigma_u = \alpha \Delta H_m (a_0 b_0)^{1/2} \quad [12]$$

donde $\alpha \sim 0,1$ y $a_0 b_0 = 34,37 \text{ \AA}^2$ representa la sección normal de cadena, por lo que los valores de la energía libre interfacial basal σ_e pueden obtenerse a partir de la expresión:

$$\sigma_e = K_{g(III)} k / [4 b_0 T_m^0 \alpha (a_0 b_0)^{1/2}] \quad [13]$$

Mediante la aplicación de la ecuación [11], se determinaron los valores de σ_e que se detallan en la Tabla 4, confirmándose la disminución de la energía libre interfacial basal por la reducción tanto del peso molecular como de la distribución de pesos moleculares. Los valores de energía libre interfacial basal publicados en la literatura oscilan entre 40 y 230 erg.cm $^{-2}$, estando estas diferencias atribuidas

fundamentalmente a los valores de T_m^0 , tacticidad, o por presencia de irregularidades introducidas en el plegamiento por los defectos de cadena (32, 41, 52, 58, 60, 68).

En el caso de los polipropilenos de reactor donde la distribución de peso molecular es más ancha, existe un mayor número de especies de longitud molecular superior y, por lo tanto, la probabilidad de secuencias cristalizables de mayor longitud aumenta y con ello el número de plegamientos y reentradas en el cristal creciente también aumenta, originándose interfases cristalinas más distorsionadas, lo que implica una energía interfacial basal superior.

La reducción en la energía interfacial basal σ_e en el caso de los polipropilenos RC se traduce en una menor energía libre de nucleación, lo que contribuye junto con la reducción del término de transporte, por la ausencia de las cadenas de mayor longitud molecular, en el aumento observado en la velocidad global de cristalización respecto del polipropileno de reactor precursor PP1.

Por otro lado, la existencia aparente de un máximo en la velocidad global de cristalización de los polipropilenos RC, en el intervalo de M_v y distribución analizados, no parece que pueda ser atribuido exclusivamente a variaciones en la energía libre de nucleación, puesto que los valores de σ_e son muy semejantes, sino más bien a fluctuaciones en el término de transporte asociado a la interfase fundido-cristal, debido a la propia evolución de la distribución de poblaciones de longitud de cadena molecular, en función del tiempo de degradación en presencia del peróxido (18,19). A tiempos de reacción pequeños, prácticamente solo las especies de muy alto peso molecular experimentan la β -escisión por la acción de los radicales libres, aumentando muy sensiblemente las poblaciones de tamaño molecular intermedio y muy poco las poblaciones de bajo peso molecular (69). A medida que el proceso de degradación progresá y el promedio molecular es sucesivamente más bajo, la rotura de enlaces en la cadena de polipropileno es prácticamente aleatoria originando un mayor número de cadenas de muy bajo peso molecular, lo que favorece la inversión de velocidad de cristalización (70).

En conclusión, el análisis de la cristalización en condiciones isotermas ha mostrado la constancia del modo de nucleación y crecimiento con la temperatura de cristalización., en el caso de los polipropilenos de reactor. Por el contrario, en el caso de los polipropilenos obtenidos vía escisión se manifiesta una evolución de dicho mecanismo con el grado de subenfriamiento. En todo el intervalo de subenfriamiento analizado, correspondiente fundamentalmente al Régimen III, la velocidad global de cristalización es mayor en el caso de los polipropilenos obtenidos vía degradación, habiéndose detectado la existencia de un máximo de

velocidad en la región de $M \sim 2.10^5$ y $DPM \sim 3$. El análisis de todos los polipropilenos cristalizados en Régimen III, ha permitido establecer la existencia de una reducción de la energía libre interfacial basal, en el caso de los polipropilenos obtenidos vía escisión, como consecuencia de la variación de la interfase cristalina, atribuible a la disminución de plegamientos de cadena en dicha interfase por la ausencia de las cadenas de mayor longitud molecular.

BIBLIOGRAFÍA

1. "Polypropylene. Structure, blends and composites", J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & Hall, London, 1995
2. "Polypropylene Handbook", E. P. Moore Ed., Hanser, Munich, 1996
3. M.J. Brekner,"Proceedings of Metallocenes'96", Dusseldorf, 1996
4. E.B. Bond, J.E. Spruiell, SPE ANTEC'97, 1750 (1997)
5. R.G. Alamo, M. J. Galante, J.C. Lucas, L. Mandelkern, Polym. Prepr., **36**, 285 (1995)
6. K. Hammerschmid, M. Gahleitner, en "Polypropylene. An A to Z Reference", J. Karger-Kocsis Ed., Kluwer Academic, Dordrecht, 1999
7. W.J. Kissel, J.H. Han, J.A. Meyer, "Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Proceses and Applications" en "Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites", H. G. Karian Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1999
8. M. Fujiyama, H. Inata, J. Appl. Polym. Sci., **84**, 2111 (2002); **84**, 2128 (2002)
9. J. J. Baik, C. Tzoganakis, Polym. Eng. Sci., **38**, 274 (2004)
10. T. Ogawa, J. Appl. Polym. Sci., **44**, 1869 (1992)
11. T. S. Dziemianowicz, W. W. Cox , Proceedings SPE ANTEC'85, 31 (1985)
12. G. Hebert, Proceedings SPE ANTEC'94, 579 (1994)
13. H. Awaya, Polymer **29**, 591 (1988)
14. L. Pospisil, F. Rybníkář, Polymer **31**, 476 (1990)
15. S.H. Ryu, C.G. Gogos, M. Santos, Polymer, **32**, 2449 (1991)
16. C.Y. Kim, Y.C. Kim, S.C. Kim, Polym. Eng. Sci., **33**, 1445 (1993)
17. M. Gahleitner, C. Bachner, E. Ratajski, G. Rohaczek, W. Neibl., J. Appl. Polym. Sci., **73**, 2507 (1999); Polym. Testing, **14**, 173 (1995)

18. C. Marco, C. Blancas, Rev. Plást. Mod., **554**, 176 (2002)
19. C. Marco, C. Blancas, Rev. Iber. Polim, **4**(1), 1 (2003)
20. C. Marco, C. Blancas, Rev. Plást. Mod., **582**, 000 (2004)
21. G. Fatou, Eur. Polym. J., **7**, 1057 (1971)
22. L. Mandelkern, "Crystallization of polymers", Mc Graw Hill, New York (1964)
23. G. Bogoeva-Gaceva, A. Janevski, A. Grozdanov, J. Appl. Polym. Sci., **67**, 395 (1998)
24. A. Wlochowicz, M. Eder, Polymer, **22**, 1285 (1981)
25. A.O. Ihadon, J. Appl. Polym. Sci., **71**, 579 (1999)
26. B. Von Falkai, Makromol. Chem., **41**, 86, (1960)
27. C. Carfagna, C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, Polymer **25**, 1462 (1984)
28. E. Martuscelli, M. Pracella, G. D. Volpe, P. Greco, Makromol. Chem., **186**, 1041 (1984)
29. C.A. Hieber, Polymer, **36**, 1455 (1995)
30. H.J. Tai, W. Y. Chiu, L.W. Chen, L.H. Chu, J. Appl. Polym. Sci., **42**, 3111 (1991)
31. J. Janimak, S.Z.D. Cheng, A. Zhang, E.T. Hsieh, Polymer **33**, 728 (1992)
32. J.J. Janimak, S.Z.D. Cheng, J. Polym. Eng., **10**, 21 (1991)
33. Y. Godovskii, G.L. Slonimskii, J. Polym. Sci., **12**, 1053 (1974)
34. E. Martuscelli, M. Pracella, L. Crispino, Polymer **24**, 693 (1983); J. Therm. Anal., **28**, 237 (1983)
35. S.H. Kim, S.W. Park, W.S. Gil, J. Appl. Polym. Sci., **67**, 1383 (1998).
36. R.J. Samuels, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1417 (1975)
37. R.G. Snyder, J. R. Scherer, D.H. Reneker, J.P. Colson, Polymer, **23**, 1286 (1982)
38. A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **15**, 641 (1977)
39. J. Varga, J. Therm. Anal., **35**, 1891 (1989)
40. R. Paukkeri, A. Lehtinen, Polymer, **34**, 4083 (1993)
41. S.Z.D. Cheng, J.J. Janimag, A. Zhang, E.T. Hsieh, Polymer **32**, 648 (1991)
42. R. H. Glaser, L. Mandelkern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **26**, 221 (1988)
43. K. Mezghani, R. A. Campbell, P. J. Phillips, Macromolecules **27**, 997 (1994)
44. I.A. Al-Raheil, A. M. Qudah, M. Al-Share, J. Appl. Polym. Sci., **67**, 1267 (1998)
45. X. Zhu, D. Yan, S. Tan, T. Wang, D. Yan, E. Zhou, J. Appl. Polym. Sci. **77**, 163 (2000)
46. I. Ahmad, M. Al Raheil, Poym. Int., **35**, 1879 (1994)

47. H.S. Bu, S. Z. D. Chang, B. Wunderlich, Makromol. Chem. Rap. Commun., **9**, 76 (1988)
48. V. Petraccone, G. Guerra, C. De Rosa, A. Tuzi, Macromolecules, **18**, 813 (1985); Polym. Commun., **28**, 143 (1987)
- 49.- F. Danusso, G. Moraglio, E. Flores, S.Z.D. Cheng, J. J. Janimak, A. Zhang, H. N. Cheng, Macromolecules **23**, 298 (1990)
- 50.- L. Mandelkern, J.G. Fatou, C. Howard, J. Phys. Chem., **55**, 893 (1951); **68**, 3386 (1964)
51. T. Suzuki, A.J. Kovacs, Polym. J., **1**, 82 (1970)
52. B. Monasse, J.M. Haudin, Coll. Polym. Sci., **264**, 117 (1986); **266**, 679 (1988); **263**, 822 (1985)
53. Z. Bartczak, A. Galeski, Polymer, **31**, 2027 (1990)
54. E. Martuscelli, C. Silvestre, G. Abate, Polymer, **23**, 229 (1982)
55. E.J. Clark, J.D. Hoffman, Macromolecules, **17**, 878 (1984)
56. R.C. Allen, L. Mandelkern, Polymer Bull., **17**, 473 (1987)
57. Z. Ding, J.E. Spruiell, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **35**, 1077 (1997)
58. E.B. Bond, J. E. Spruiell, J.S. Lin, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **37**, 3050 (1999)
59. J.D. Hoffman, L.J. Frolen, G.S. Ross, J.I. Lauritzen, J. Res. Nat. Bur. Stand., **A79**, 671 (1975)
60. J.D. Hoffman, J. Chem. Phys., **29**, 1192 (1958)
61. E. Pérez, A. Bello, J. G. Fatou, Makromol. Chem., **186**, 439 (1985)
62. M.A. Gómez, J.G. Fatou, A. Bello, Eur. Polym. J., **22**, 661 (1986)
63. R. Alamo, J.G. Fatou, J. Guzmán, Polymer, **23**, 379 (1982)
64. E. Ergoz, J.M. Fatou, L. Mandelkern, Macromolecules **5**, 147 (1972)
65. J.D. Hoffman, G.T. Davies, J. J. Lauritzen, "Treatise on Solid State Chemistry", Vol.3, N.B. Hannay Ed., Plenum Press, New York (1976)
66. J.D. Hoffman, Polymer **24**, 3 (1983)
67. J.G. Fatou, "Melting of polyolefins" en "Handbook of Polyolefins", Cap. 9, C. Vasile, R.B. Seynour, Eds., Dekker, 1993
68. J. Varga, J. Menczel, A. Solti, Polymer Sci. USSR, **26A**, 2467 (1984)
69. V.A. González, G. Neira, J.L. Angulo, Polym. Deg. Stab., **60**, 33 (1998)
70. J.G. Fatou, C. Marco, L. Mandelkern, Polymer **31**, 890 (1990)