

COMPORTAMIENTO DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO DE REACTOR Y DE REOLOGÍA CONTROLADA DURANTE LA CRYSTALIZACIÓN ISOTERMA EN PRESENCIA DE ÁCIDO PIMÉLICO

C. Marco¹, 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

Se ha estudiado el comportamiento de cristalización, en condiciones isotermas y posterior fusión de dos tipos de polipropileno isotáctico, nucleados con ácido pimélico, con peso molecular semejante y diferente distribución de pesos moleculares, uno obtenido vía reactor y previamente aditivado con estearato cálcico y otro procedente de la degradación en presencia de peróxido de otro polipropileno isotáctico de reactor. Cuando son aditivados posteriormente al 0,1% con ácido pimélico, se induce la formación de polimorfo trigonal en ambos polipropilenos, pero la velocidad global de cristalización isoterna y la fracción β desarrollada, asociadas al polipropileno de reactor, son mayores que las correspondientes al polipropileno obtenido vía escisión, a la misma temperatura de cristalización. Los cristales trigonales desarrollados en el propileno de reactor presentan un grado de perfección ligeramente superior, mayor largo espaciado y temperaturas de fusión ligeramente más altas, que los correspondientes cristales trigonales desarrollados en el polipropileno de reología controlada. En ningún caso han sido observados procesos de ordenamiento $\beta\beta'$ y de recristalización $\beta\alpha$, durante el calentamiento posterior a la cristalización isoterna.

INTRODUCCIÓN

Tanto la cinética como el mecanismo de la cristalización de un material polimérico semicristalino condicionan sus características microestructurales y morfológicas, las cuales a su vez controlan las propiedades finales del mismo. En cualquier circunstancia, la presencia

de polimorfismo cristalino en el material puede hacer necesaria la modificación de las variables de procesado y/o actuar en perjuicio de las posibles aplicaciones. De hecho, una transición sólido-sólido, además de variaciones importantes en las propiedades, puede generar problemas relacionados con la inestabilidad dimensional en el material. Por todo ello, la formación y las transiciones entre los diferentes polimorfos de un determinado material deber ser controlados para poder ser utilizados ventajosamente en el diseño de sus posibles aplicaciones.

En el caso del polipropileno isotáctico, el polimorfo α , donde las cadenas se disponen paralelamente empaquetadas en una celdilla monoclinica, alternándose capas de hélices con giro a derecha e izquierda, es la forma cristalina termodinámicamente más estable (1,2). El polimorfo β , donde los grupos de hélices se disponen con la misma dirección de giro en un empaquetamiento trigonal, tiene superior velocidad de crecimiento cristalino, estando determinada la fracción relativa de cada polimorfo por el tipo de agente nucleante y por la historia térmica (2-10).

Mientras que la nucleación homogénea, provocada por las propias fluctuaciones estadísticas de las cadenas en el estado fundido, tiene lugar a las más bajas temperaturas de cristalización, la nucleación heterogénea, cuando están presentes agentes extraños al propio fundido, tiene lugar en condiciones de cristalización relativamente próximas a la temperatura de fusión. Los agentes externos pueden ser cristalitos residuales del propio polímero que actúan como núcleos cristalinos, como ocurre en el caso de la autonucleación, o bien impurezas, restos de catalizador o compuestos específicos que actúan como agentes nucleantes. Estos agentes nucleantes acortan el tiempo de inducción para la cristalización, ya que proporcionan una superficie o núcleo que reduce la barrera de energía libre necesaria para el proceso de nucleación y, con ello, los ciclos térmicos con la consiguiente disminución de los costes de transformación.

En trabajos anteriores se ha descrito el proceso de degradación en disolución en presencia de peróxido, de un polipropileno isotáctico, obtenido vía reactor con catalizador Ziegler-Natta, con el fin de obtener diferentes series de polipropileno isotáctico de reología controlada RCPP (11,12). El análisis del comportamiento de cristalización a partir del fundido, y posterior fusión de una de estas series RCPP en condiciones dinámicas (13), ha demostrado que existen importantes diferencias entre los polipropilenos de reactor y los

obtenidos vía escisión, de peso molecular análogo pero distinta distribución. En los RCPP estas diferencias se manifiestan fundamentalmente, para las mismas velocidades de enfriamiento, en un aumento de la temperatura de cristalización y un mayor grado de perfección de los cristales monoclinicos desarrollados. En condiciones de cristalización isotérmica y en un intervalo de subenfriamiento correspondiente al régimen III, se manifiesta una reducción de la energía libre interfacial basal, en el caso de los polipropileno obtenidos vía escisión, como consecuencia de la variación de la interfase cristalina debido a la reducción de plegamientos de cadena en dicha interfase por la ausencia de las cadenas de mayor longitud molecular, en comparación con los polipropileno obtenidos vía reactor (14).

Por otro lado, se ha analizado la actividad nucleante del ácido pimélico, AP, incorporado a la matriz polipropilénica a partir de disolución, sobre la cristalización de dos tipos de polipropileno isotáctico, con peso molecular semejante y diferente distribución de pesos moleculares, en un caso obtenido vía reactor y aditivado con estearato cálcico y en otro de reología controlada (15). Se ha encontrado que la cristalización en condiciones dinámicas de los polipropileno en su polimorfo trigonal conduce, a igualdad de historia térmica y composición de AP, hasta un aumento relativo de la temperatura de cristalización respecto del correspondiente polipropileno sin nuclear y una fracción de polimorfo trigonal presente, mucho mayores en el caso del polipropileno de reactor debido a la posibilidad de formación de pimelato cálcico. Como es conocido, el ácido pimélico presenta una eficiencia de nucleación trigonal muy pobre sobre el polipropileno isotáctico y, por esta razón, se utilizan sus mezclas con estearato cálcico (16-18).

En la misma dirección, en este trabajo se describe el estudio, mediante calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y análisis termoóptico, del comportamiento de cristalización bajo condiciones isotérmicas, de los dos tipos de polipropileno mencionados anteriormente nucleados con ácido pimélico.

PARTE EXPERIMENTAL

Las características de los polipropileno isotácticos utilizados en este trabajo, tanto las del grado de reactor, PP3, como el obtenido vía degradación con peróxido, RCPP, han sido descritas anteriormente (11,12) y se detallan en la Tabla 1. El grado de reactor PP3, proporcionado por Repsol YPF está aditivado al 0,05%, 500 ppm, con estearato cálcico. El

ácido pimélico, fue añadido a ambos polímeros en forma de polvo, utilizando una disolución 0,25 M en cloroformo, a temperatura ambiente (15), siguiendo un método análogo al descrito por Wang y col. (19), hasta una concentración final de 0,1 % en peso, 1.000 ppm, en AP.

Tabla 1. Peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso y distribución de pesos moleculares del polipropileno PP, obtenido vía reactor, y del polipropileno RCPP, obtenido mediante degradación en disolución en presencia de peróxido DHBP.

| POLIMERO | M_v g/mol | M_w g/mol | DPM |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
| PP | 116.200 | 164.900 | 4,02 |
| RCPP | 100.000 | 129.600 | 2,61 |

El estudio de la cristalización en condiciones isotermas se realizó en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC 7/7700/UNIX. Para su calibración se utilizaron indio ($T_m = 156,6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$) y cinc ($T_m = 419,47^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_m = 108,37 \text{ J.g}^{-1}$) como patrones. Todos los análisis se realizaron con cápsulas de aluminio, utilizando pesos de muestra del orden de 10 mg en forma de polvo fino, bajo 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°C , en atmósfera de nitrógeno, con un tiempo de residencia a esta temperatura de 10 minutos. Las muestras fueron enfriadas a continuación, a una velocidad de $64^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ hasta cada una de las temperaturas de cristalización predeterminadas, T_C , registrándose la exoterma en función del tiempo hasta que se consideró concluida la cristalización. El criterio adoptado fue el de una variación en la línea base inferior a 10^{-2} mW . Despues del proceso de cristalización isotérmica, se realizó el calentamiento subsiguiente hasta 210°C a una velocidad de $10 \text{ grado}.\text{min}^{-1}$.

La integración de las exotermas de cristalización isotérmica permitió la determinación del valor del tiempo necesario para alcanzar el 10% de transformación cristalina, $\tau_{0,1}$, a cada temperatura de cristalización. 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 Perkin-Elmer DSC7/7700.

La temperatura de fusión, T_m , fue considerada como la correspondiente al máximo de la endoterma de fusión, obtenida en el barrido de calentamiento. 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. El nivel de cristalinidad, $(1 - \lambda)$, asociado a cada fase se determinó a partir de la expresión:

$$(1 - \lambda)_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{100}} \quad [1]$$

donde ΔH_i es la entalpía de transición asociada a cada fase e ΔH_{100} es la entalpía de fusión asociada a la fusión del polimorfo α ó β 100% cristalino, y que corresponde a los valores de 137,9 y 168,5 J.g⁻¹, respectivamente (20). La fracción de fase β presente mediante el análisis por DSC, X_β , se determinó mediante la expresión:

$$X_\beta = \frac{(1 - \lambda)_\beta}{[(1 - \lambda)_\beta + (1 - \lambda)_\alpha]} \quad [2]$$

El estudio de la morfología cristalina y el seguimiento de la velocidad de crecimiento cristalino se realizó mediante análisis termoóptico utilizando un microscopio Reichert Zetopan-Pol de luz polarizada, dotado de una célula de temperatura Mettler FP80 HT con capacidad de calentamiento y enfriamiento controlado hasta 375°C, fotomonitor para el seguimiento de la intensidad lumínica de la muestra en función de la temperatura y un sistema fotográfico Nikkon FX-35A. Las observaciones se realizaron sobre muestras preparadas en forma de película, con los ciclos térmicos descritos anteriormente.

El estudio por difracción de rayos X mediante Radiación de Sincrotrón se realizó en HASYLAB, en el Sincrotrón DESY de Hamburgo, obteniéndose medidas simultáneas de WAXS y SAXS en tiempo real, con célula de temperatura. Las muestras se prepararon previamente en forma de películas preparadas por compresión y cristalizadas en una célula de temperatura Mettler FP90/FP82 HT siguiendo los ciclos térmicos descritos anteriormente. La fracción de forma cristalina β se determinó a partir del índice de Turner-Jones, k_β , que viene dado por la expresión (21):

$$k_\beta = \frac{I_{16,2}}{[I_{16,2} + I_{14,2} + I_{17,2} + I_{18,8}]} \quad [3]$$

donde I_1 es la intensidad de las reflexiones en el ángulo de difracción 2θ indicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cristalización. El análisis comparativo de la cristalización en condiciones isotermas, se realizó en un intervalo de temperatura entre 125 y 136 °C, sobre las muestras PP3 y RCPP nucleadas con 1.000 ppm de AP. Este intervalo de cristalización está situado por debajo de la denominada $T_{\beta\alpha}$, 140°C, que representa la temperatura a la cual se produce la inversión en las velocidades de crecimiento de los polimorfos α monoclinico, y β trigonal, es decir, a esta temperatura ambas velocidades de crecimiento se igualan (10,23). Por encima de esta temperatura, la velocidad de crecimiento del polimorfo monoclinico es superior a la de los cristalitos con polimorfismo β (24,25).

Las exotermas de cristalización global obtenidas para las muestras nucleadas, mantienen el mismo hábito que el correspondiente a los polipropilenos sin nuclear, determinándose la velocidad de cristalización como el valor de $G = (\tau_{0,1})^{-1}$, para cada temperatura de cristalización.

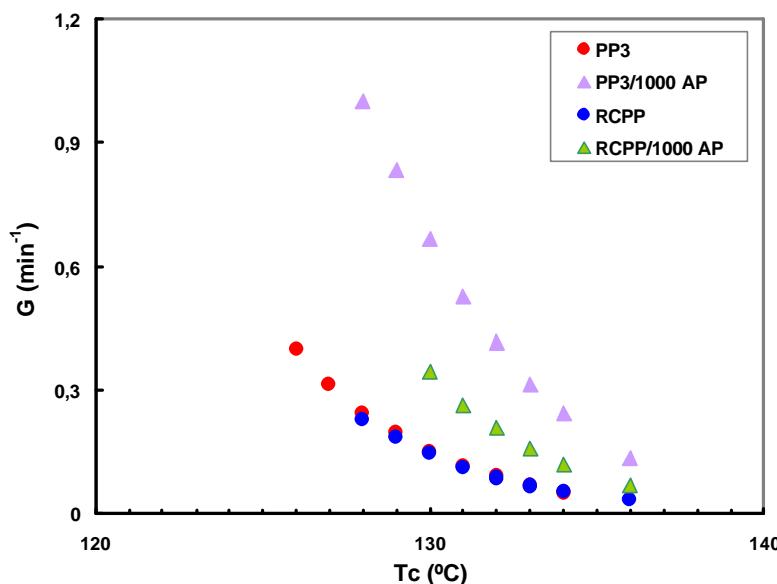


Figura 1. Evolución de la velocidad global de cristalización con la temperatura de cristalización para los polipropilenos PP3 y RCPP sin agente nucleante y nucleados con 1.000 ppm de AP.

En la Figura 1 puede verse la evolución de la velocidad de cristalización isotérmica con la temperatura de cristalización de los polipropilenos nucleados y sin nuclear. En un trabajo anterior (14) se ha analizado la cinética de cristalización isotérmica de los polipropilenos PP3 y

RCPP sin nuclear, habiéndose obtenido valores de la constante de velocidad en el régimen III, K_g (III), de $8,77 \cdot 10^5$ y $7,99 \cdot 10^5$, respectivamente, estando presente solo el polimorfo monoclínico en ambos polipropilenos. Dicho de otra forma, ambos polipropilenos presentan, en ausencia de agente nucleante, velocidades globales de cristalización isotérmica muy semejantes.

Por el contrario, es claramente observable, por un lado, el aumento de la velocidad de cristalización de los polipropilenos PP3 y RCPP nucleados respecto de los no nucleados y por otro, el superior aumento de velocidad en el caso del PP3/1000AP. Esto es coherente con un mayor desarrollo de la fase trigonal en dicho sistema, como corresponde al hecho de que la velocidad de cristalización del polimorfo trigonal sea mayor que la correspondiente al polimorfo monoclínico (25,26). Muy recientemente (15), hemos descrito que en la cristalización dinámica de estos sistemas nucleados con AP, el aumento experimentado por la temperatura de cristalización en el polipropileno de reactor PP3 es sensiblemente mayor que el experimentado por el polipropileno de reología controlada RCPP, a igualdad de historia térmica y concentración de AP. Este comportamiento se relaciona con la formación de pimelato cálcico en PP3 que incluye inicialmente estearato cálcico.

El seguimiento del proceso de cristalización en condiciones isotérmicas mediante difracción de rayos X a una temperatura de cristalización de 134 °C permitió comprobar la formación de cristales α y β en ambos casos, como se deduce de la presencia de las reflexiones a $2\theta = 14,2^\circ$ y 17° asociadas respectivamente a los planos (1,1,0) y (0,4,0) de la celdilla monoclínica y a $2\theta = 16,2^\circ$ y $21,2^\circ$ asociadas a los planos (3,0,0) y (3,0,1) de la celdilla trigonal, Figuras 2 y 3.

Es evidente que la fracción β presente en el polipropileno PP3/1000AP es considerablemente mayor que la desarrollada en el polipropileno RCPP/1000AP, en las mismas condiciones de cristalización, como confirman los valores de k_g de 0,93 y 0,60, respectivamente, determinados a un tiempo de cristalización de 60 minutos a la temperatura indicada de 134 °C.

Por otro lado, en concordancia con los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, el comienzo de la transformación fundido-cristal se produce antes en el polipropileno de síntesis PP3/1000AP, confirmando también un periodo de inducción

cristalina más corto y su mayor velocidad de cristalización.

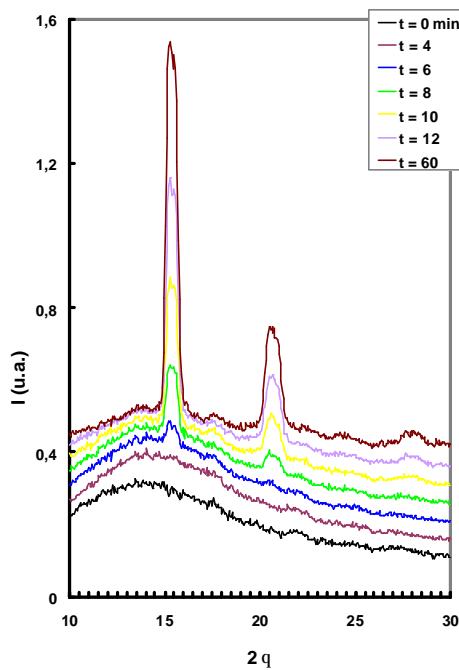


Figura 2. Difractogramas WAXS correspondientes a la cristalización isoterma a 134 °C del polipropileno PP3/1000AP.

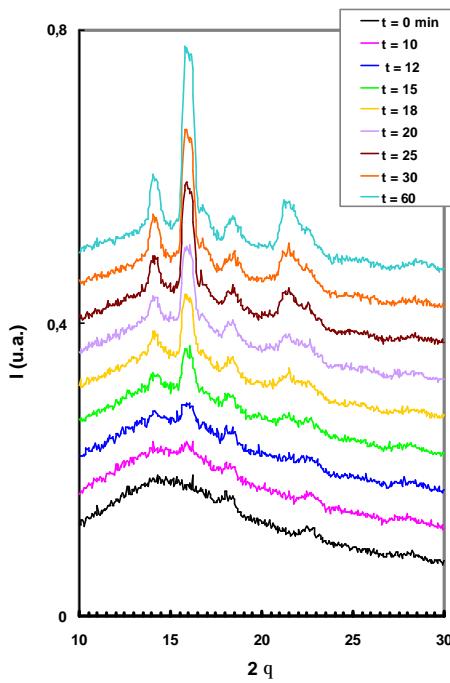


Figura 3. Difractogramas WAXS correspondientes a la cristalización isoterma a 134 °C del polipropileno RCPP/1000AP.

Es posible, seleccionando los difractogramas WAXS a tiempos cortos, el determinar claramente el tipo de reflexiones que se desarrollan antes, es decir, que polimorfo empieza antes a cristalizar. En una aproximación, aunque muy condicionada por la elevada proporción

de forma β presente, se podría apuntar que este polimorfo es el primero en formarse, en consonancia con algunos resultados descritos en la literatura (26), como puede verse en la Figura 2, donde solo las reflexiones asociadas a la forma trigonal se han empezado a desarrollar a los cuatro primeros minutos del inicio de la cristalización del sistema PP3/1000AP, no siendo detectables las reflexiones asociadas a la generación del polimorfo monoclinico. Por el contrario, en la cristalización del sistema RCPP/1000AP, Figura 3, puede verse como es a partir del minuto doce cuando empiezan a desarrollarse conjuntamente las reflexiones asociadas a ambos polimorfos.

El análisis de la velocidad de crecimiento esferulítico, confirma los anteriores resultados obtenidos a partir de la velocidad global, sobre la mayor velocidad observada en el caso del polipropileno de síntesis nucleado respecto del polipropileno obtenido vía peróxido nucleado con la misma concentración de AP, pudiendo separarse las componentes de velocidad debidas al crecimiento de los dos tipos de superestructuras, α y β , presentes en el sistema.

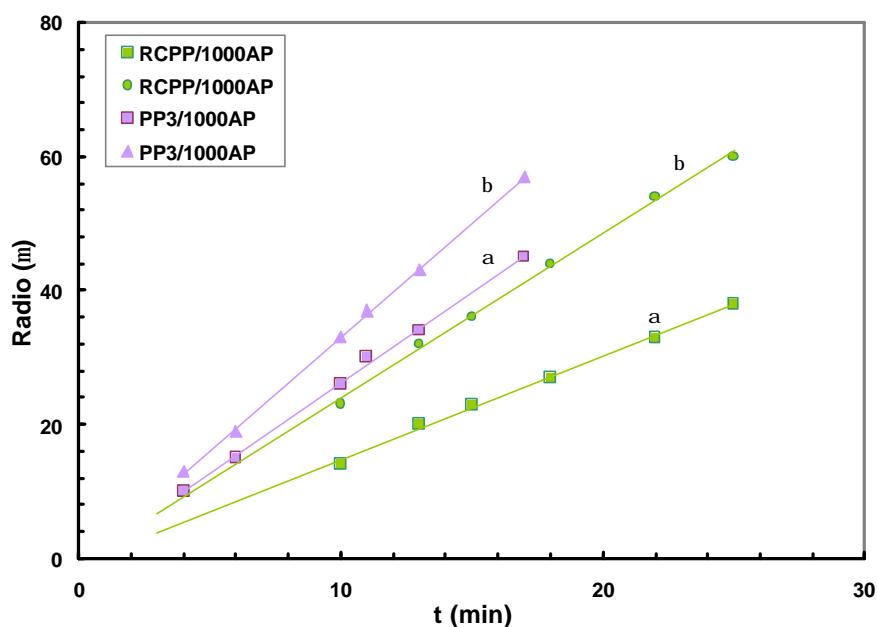


Figura 4. Evolución del radio esferulítico con el tiempo de cristalización a $T_C = 134^\circ\text{C}$, para los polipropilenos PP3 y RCPP nucleados con 1.000 ppm de AP.

En la Figura 4, puede verse la evolución del radio de ambos tipos de superestructuras, en condiciones isotermas, a una temperatura de cristalización de 134°C , siendo en ambos casos $G_\beta > G_\alpha$, como corresponde a la temperatura de cristalización utilizada, $T_C = 134^\circ\text{C} <$

$T_{\beta\alpha}$. Sin embargo y mostrando de nuevo las diferencias entre ambos tipos de polipropileno, ambas velocidades de crecimiento, G_β y G_α , dadas por las pendientes respectivas, son mayores en el caso del polipropileno de reactor nucleado PP3/1000AP, es decir, el que presenta como agente nucleante el sistema A. Pimélico/Pimelato cálcico.

En los primeros estadios del proceso de cristalización es visible el desarrollo de estructuras en forma de varilla o aguja, y de ovalitas, Figura 5, constituidas por laminillas trigonales (27). Las estructuras en forma de varilla corresponden a hedritas vistas de perfil, las cuales al crecer originan estructuras en forma de haz y posteriormente ovalitas, todas ellas con una fuerte birrefringencia negativa debido al hecho de que las cadenas poliméricas se disponen cuasiplanares con una orientación tangencial.

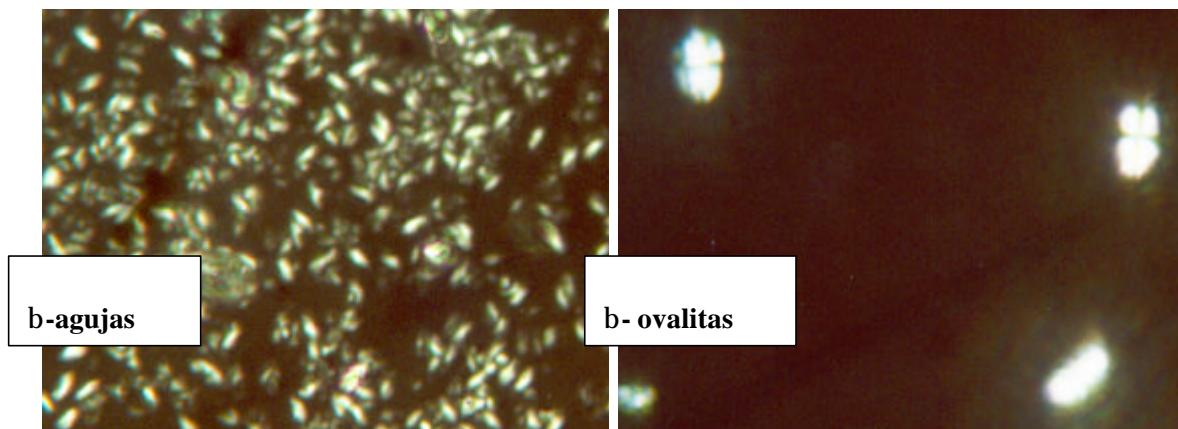


Figura 5. Estructuras crecidas en los primeros estadios de la cristalización isoterma de PP3/1000AP y RCPP/1000AP, a $T_C = 134$ °C.

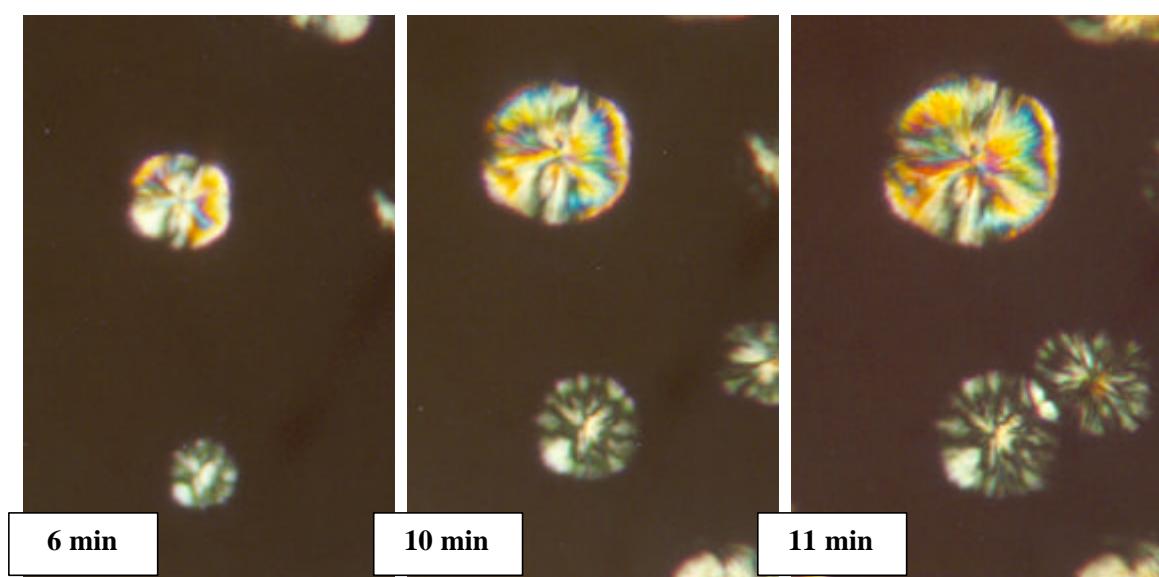


Figura 6. Estructuras crecidas en los estadios intermedios de la cristalización isoterma de PP3/1000 AP, a $T_C = 134$ °C. a los tiempos de cristalización indicados.

A tiempos mayores de cristalización es claramente visible el crecimiento de esferulitas constituidas por laminillas β , “ β -hexagonitas”, de muy alta birrefringencia, junto con esferulitas constituidas por laminillas monoclinicas, con una birrefringencia menor, siendo en ambos casos menor la velocidad de crecimiento cristalino de las esferulitas monoclinicas, Figuras 6 y 7.

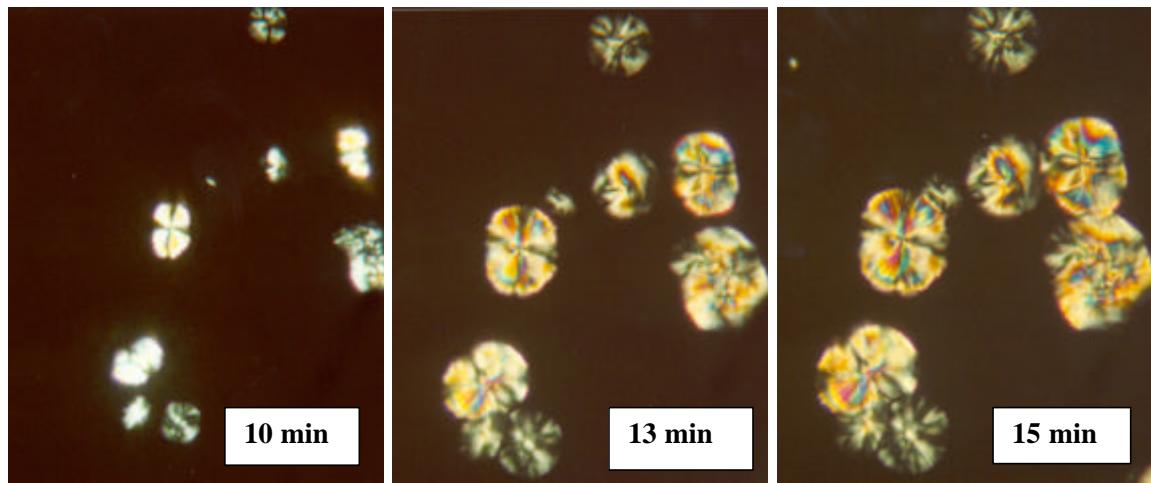


Figura 7. Estructuras crecidas en los primeros estadios de la cristalización isoterma de RCPP/1000AP, a $T_c = 134$ °C. a los tiempos de cristalización indicados.

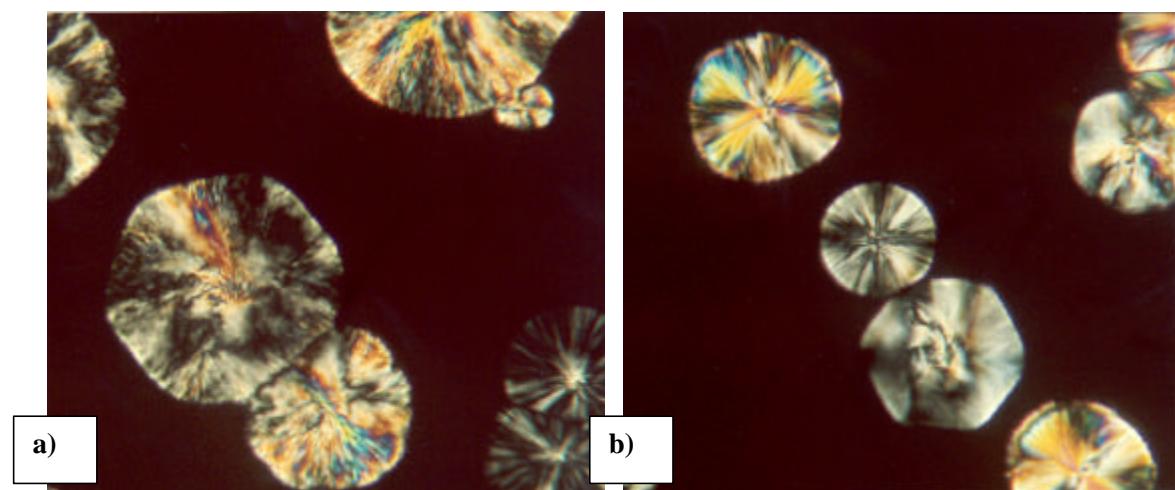


Figura 8. Crecimiento en hexagonitas (a) PP3/1000AP, (b) RCPP/1000AP, a $T_c = 134$ °C.

En ambos casos es posible observar a tiempos largos el crecimiento de β -hexagonitas, Figura 8, las cuales corresponden a una hedrita vista sobre el plano. Estas estructuras pueden alcanzar un tamaño de varios cientos de micras, a temperaturas de cristalización altas. A

temperaturas de cristalización bajas van creciendo con un suavizamiento de sus vértices hasta originar esferulitas de forma redondeada. Como puede verse, estas estructuras tienen una birrefringencia inferior a la de las β -esferulitas convencionales, debido al hecho de que las cadenas poliméricas son prácticamente perpendiculares al plano, aunque puede observarse un núcleo central con una birrefringencia superior. Varga y Ehrenstein (28) han demostrado, a partir de estudios de microscopía electrónica de barrido, que todas estas estructuras, varillas, agujas, ovalitas y hexagonitas, corresponden a la proyección con diferente orientación de los cristalitos laminares multicapa con polimorfismo trigonal, en las diferentes etapas del crecimiento, como precursores de las β -esferulitas.

Fusión. En el análisis de fusión posterior a la cristalización isoterma, las endotermas obtenidas en el calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ del polipropileno PP3/1000AP, presentan un máximo principal centrado entre 150 y $156\text{ }^{\circ}\text{C}$, junto con un segundo máximo de muy baja entalpía en el intervalo entre 162 y $167\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ambos máximos se desplazan a mayor temperatura a medida que aumenta la temperatura de cristalización. No es observable en ningún caso la existencia de transiciones tipo $\beta\beta'$ o tipo $\beta\alpha$. Este hecho parece indicar que tanto la alta fracción de cristales β junto con la menor fracción de cristalitos α , se han desarrollado durante la etapa de cristalización isoterma, Figura 9. Estos resultados confirman los hasta ahora publicados y descritos por Varga y cols., en el estudio de la fusión de un polipropileno de fluidez $3,9\text{ g}$ ($10\text{ min}/2,16\text{ K}/230\text{ }^{\circ}\text{C}$) nucleado con 1.000 ppm de pimelato cálcico, después de cristalización isoterma entre 125 y $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el que obtuvieron una endotermia de fusión principal correspondiente al polimorfo β , acompañada de una segunda endotermia a mayor temperatura, 160 - $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, de muy baja entalpía, cuyas temperaturas en los correspondientes máximos eran crecientes con la temperatura de cristalización, excluyendo, por tanto, la existencia para este intervalo de cristalización isoterma de procesos asociados a transiciones del tipo $\beta\beta'$ de perfeccionamiento trigonal, y del tipo $\beta\alpha$ o transición polimórfica trigonal-monoclínica.

En el caso del polipropileno RCPP/1000AP, donde las proporciones de cristales β y α son más semejantes y cuya velocidad de cristalización isoterma es menor que la del PP3/1000AP, aparecen claramente definidas dobles endotermas de fusión asociadas a la fracción cristalina β y a la fracción cristalina α en las mismas regiones ya descritas, Figura 10. Como en el caso del PP3/1000AP, los máximos de ambos tipos de endotermas se desplazan

también a mayor temperatura con el aumento de la temperatura de cristalización, lo que indica, de nuevo, que los cristalitos monoclinicos han sido desarrollados durante la cristalización isotérmica y no a partir de la fase trigonal.

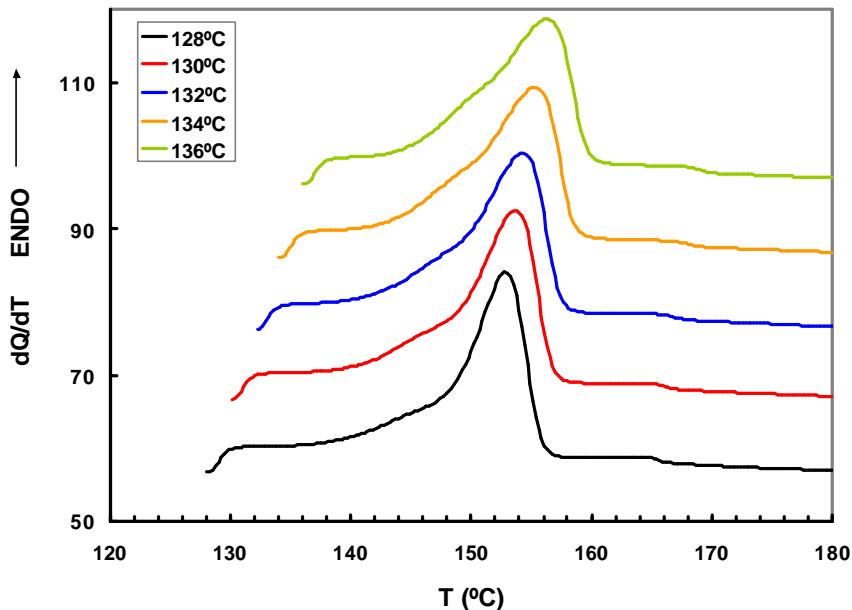


Figura 9. Termogramas de calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ del polipropileno PP3/1000AP tras cristalización isotérmica a las temperaturas de cristalización indicadas.

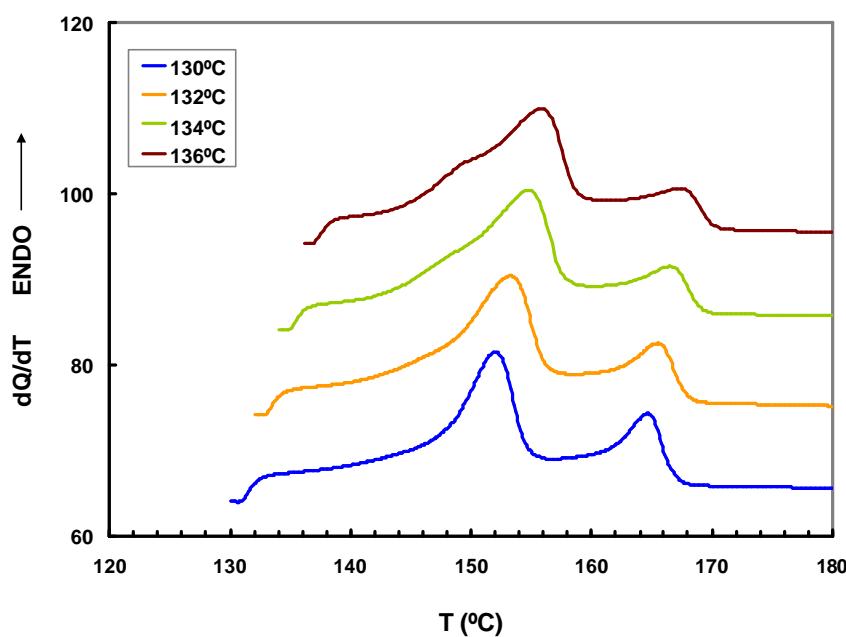


Figura 10. Termogramas de calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ del polipropileno RCPP/1000AP tras cristalización a las temperaturas indicadas.

La variación de las temperaturas de fusión de los cristales β y α con la temperatura de cristalización, para ambos polipropilenos nucleados, puede seguirse en la Tabla 2. Se observa una evolución semejante de la temperatura de fusión de la fase monoclinica en ambos polipropilenos, mientras que la fusión de la fase β desarrollada en el polipropileno RCPP nucleado parece mucho más dependiente de la temperatura de cristalización.

Tabla 2. Entalpías y temperaturas de cristalización y fusión, correspondientes a la cristalización isotérmica y posterior fusión a $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

| T_c ($^{\circ}\text{C}$) | PP3/1000 AP | | | | RCPP/1000 AP | | | |
|---------------------------------|--|--|--|---|--|--|--|---|
| | ΔH_c ($\text{J}.\text{g}^{-1}$) | ΔH_m ($\text{J}.\text{g}^{-1}$) | $T_{m\beta}$ ($^{\circ}\text{C}$) | $T_{m\alpha}$ ($^{\circ}\text{C}$) | ΔH_c ($\text{J}.\text{g}^{-1}$) | ΔH_m ($\text{J}.\text{g}^{-1}$) | $T^{m\beta}$ ($^{\circ}\text{C}$) | $T^{m\alpha}$ ($^{\circ}\text{C}$) |
| | | | | | | | | |
| 128 | 87,6 | 88,3 | 152,9 | 164,4 | - | - | - | - |
| 129 | 88,3 | 87,6 | 153 | 164,9 | - | - | - | - |
| 130 | 89,4 | 88,4 | 153,7 | 165,2 | 87,6 | 89,3 | 152 | 164,7 |
| 131 | 89,3 | 89,7 | 153,6 | 165,6 | 90,1 | 88,6 | 152,8 | 165,3 |
| 132 | 89,7 | 90,4 | 154,3 | 166,1 | 88,3 | 89,4 | 153,2 | 165,6 |
| 133 | 87,5 | 88,6 | 154,3 | 166,7 | 90,3 | 88,5 | 154,1 | 166,0 |
| 134 | 88,9 | 90,3 | 155,5 | 167 | 85,4 | 87,3 | 154,8 | 166,5 |
| 136 | 89,4 | 88,1 | 156,3 | 168,2 | 84,2 | 86,4 | 155,8 | 167,3 |

Aunque el grado de orden β desarrollado en ambos polipropilenos nucleados es prácticamente el mismo, por ejemplo presentan un valor del orden 0,22 a una temperatura de cristalización de $134\text{ }^{\circ}\text{C}$, el análisis de los difractogramas SAXS con el tiempo de cristalización, durante la cristalización isotérmica a $134\text{ }^{\circ}\text{C}$, además de confirmar la diferencia de velocidad entre ambos polipropilenos nucleados, mostró que el valor promedio del largo espaciado es mayor y que la población de tamaños de los cristalitos β crecidos en el caso del

polipropileno PP3/1000AP es más estrecha que en el caso del polipropileno RCPP1000AP, Figura 11, lo cual debe estar relacionado con las diferentes proporciones de fracciones cristalinas β y α desarrolladas en cada caso.

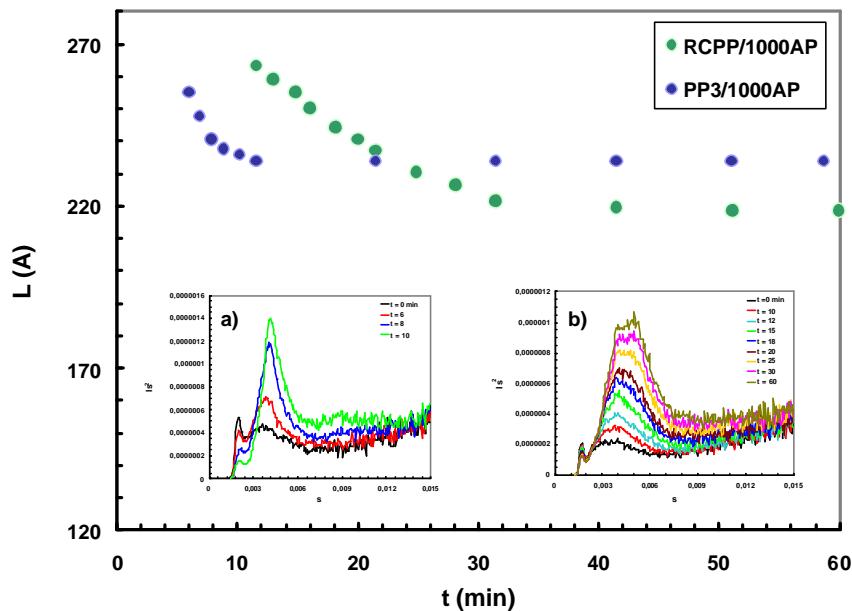


Figura 11. Variación del largo espaciado e Is^2 con el tiempo de cristalización a $T_c = 134$ °C.

De los resultados mostrados, se deduce claramente la similitud entre las entalpías de cristalización y las correspondientes entalpías de fusión. En principio, esta igualdad parece excluir la existencia de procesos de fusión-recristalización-fusión en la fase monoclinica original desarrollada durante el proceso de cristalización isotérmica, así como de transiciones del tipo $\beta\beta'$, en concordancia con el hábito general de sus endotermas de fusión, Figura 9 y 10. La deconvolución de los termogramas de fusión, permitió la determinación de las áreas individuales asociadas a cada tipo de polimorfo y con ello las entalpías de fusión parcial, Tabla 3. En la Figura 12 puede verse la evolución de las entalpías de fusión, tanto globales como asociadas a cada polimorfo. Mientras que para el polipropileno de síntesis PP3/1000AP, las entalpías de fusión asociadas a cada polimorfo se mantienen prácticamente constantes con la temperatura de cristalización, en el caso del polipropileno de reología RCPP/1000AP, la entalpía de fusión del polimorfo β aumenta con la T_c mientras que la correspondiente al polimorfo α disminuye.

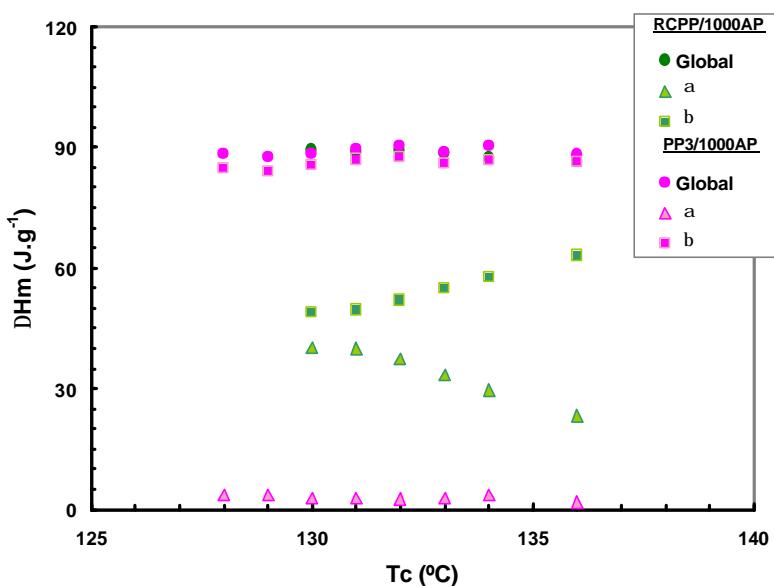


Figura 12. Variación de las entalpías de fusión globales y relativas a cada polimorfo con la temperatura de cristalización, en el calentamiento de PP3/1000AP y RCPP/1000AP a $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, después de cristalización isoterma.

Tabla 3. Entalpías de cristalización y entalpías de fusión globales y parciales correspondientes al calentamiento posterior a $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

| T _C (°C) | PP3/1000AP | | | | RCPP/1000AP | | | |
|------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|
| | ΔH _c (J.g ⁻¹) | ΔH _m (J.g ⁻¹) | ΔH _{mβ} (°C) | ΔH _{mα} (°C) | ΔH _c (J.g ⁻¹) | ΔH _m (J.g ⁻¹) | ΔH _{mβ} (°C) | ΔH _{mα} (°C) |
| | | | | | | | | |
| 128 | 87,6 | 88,3 | 84,8 | 3,5 | | | | |
| 129 | 88,3 | 87,6 | 84,1 | 3,5 | | | | |
| 130 | 89,4 | 88,4 | 85,7 | 2,7 | 87,6 | 89,3 | 49,1 | 40,2 |
| 131 | 89,3 | 89,7 | 86,9 | 2,8 | 90,1 | 88,6 | 49,6 | 40,0 |
| 132 | 89,7 | 90,4 | 87,7 | 2,6 | 88,3 | 89,4 | 51,9 | 37,5 |
| 133 | 87,5 | 88,6 | 85,9 | 2,7 | 90,3 | 88,5 | 54,9 | 33,6 |
| 134 | 88,9 | 90,3 | 86,6 | 3,7 | 85,4 | 87,3 | 57,6 | 29,7 |
| 136 | 89,4 | 88,1 | 86,3 | 1,8 | 84,2 | 86,4 | 63,1 | 23,3 |

Los valores de fracción β , obtenidos en fusión después de cristalización isoterma a 134 °C, obtenidos por DSC, corresponden a 0,96 y 0,67, para los polipropilenos PP3/1000AP y RCPP/100AP, respectivamente. La concordancia entre los valores obtenidos por WAXS, 0,93 y 0,60, después de 60 minutos en condiciones de cristalización isoterma a 134 °C y por DSC, en el calentamiento posterior, es muy alta, confirmando que en éste sólo se produce la fusión de los cristales, β y α , generados durante la cristalización isoterma, como se demuestra al analizar la evolución de los difractogramas WAXS durante el proceso de calentamiento, Figura 13.

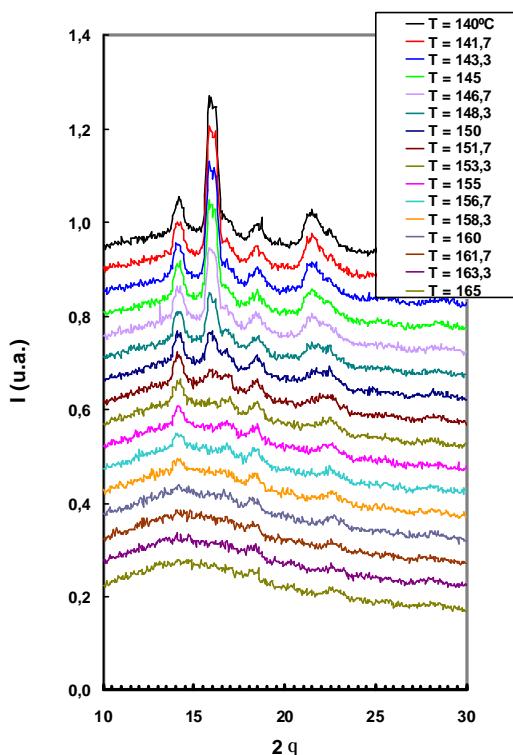


Figura 13. Difractogramas WAXS correspondientes al calentamiento a 10 grado.min⁻¹ del polipropileno PP3/1000AP después de cristalización isoterma a 134 °C.

En ambos casos se observa como hecho destacable la progresiva reducción con la temperatura de cristalización de las reflexiones cristalinas asociadas a los planos (3,0,0) y (3,0,1) de la celdilla trigonal y su práctica desaparición en el entorno de 153-155 °C, en concordancia con los resultados obtenidos por DSC. Por encima de este intervalo de temperatura, en el caso del polipropileno PP3/1000AP no se puede distinguir la evolución de

las reflexiones asociadas a los planos (1,1,0), (0,4,0), (1,3,0) y (0,4,1) de los cristales monoclínicos, en consonancia con la pequeña concentración de estos cristales y su pobre endoterma de fusión. Por el contrario, en el caso del polipropileno RCPP/1000AP, estas reflexiones monoclínicas persisten hasta fusión, pero no es observable ningún aumento de su intensidad que pudiera indicar la generación o perfección de los cristales monoclínicos durante esta fase de calentamiento, confirmándose en ambos casos la ausencia de formación de núcleos monoclínicos en el interior de la esferulitas trigonales debido a cristalización secundaria, que fueran inductores del desarrollo de nuevos y más perfectos cristales monoclínicos durante el calentamiento posterior (29,30).

En conclusión, el análisis de la cristalización isoterma de polipropilenos de peso molecular semejante y diferente distribución de pesos moleculares, sintetizado vía reactor y aditivado con estearato cálcico en un caso, o vía degradación en presencia de peróxido y sin estearato cálcico en el otro, ha puesto de manifiesto que, cuando ambos son aditivados posteriormente con ácido pimélico a la misma concentración, se induce la formación de cierta fracción de polimorfo trigonal en ambos polipropilenos. Sin embargo, tanto la velocidad global de cristalización isoterma como la fracción β desarrollada asociadas al polipropileno de reactor, son mayores que las correspondientes al polipropileno obtenido vía escisión, al mismo nivel de subenfriamiento

Los cristales trigonales desarrollados durante la cristalización del propileno nucleado de origen reactor presentan un grado de perfección ligeramente superior, mayor largo espaciado y temperaturas de fusión ligeramente más altas, que los correspondientes cristales trigonales desarrollados en el polipropileno nucleado de reología controlada y, en ambos casos, estos cristales trigonales no son susceptibles de experimentar, durante el calentamiento, procesos de ordenamiento $\beta\beta'$ y de recristalización $\beta\alpha$.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, **15**, 40 (1960)
2. Turner-Jones, A. J. Cobbold. Polym. Lett. **6**, 539 (1968)
3. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479 (1959)
4. H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., **30**, 1485 (1959)
5. R. Norton, A. Keller, Polymer **26**, 704 (1985)

6. J. Lovinger, O.C. Jaime, C.C. Gryte, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977)
7. B. Lotz, J.C. Wittman, A.J. Lovinger, *Polymer*, **37**, 4979 (1996)
8. J. Varga, G. Gabor, A. Ille, *Angew. Makromol. Chem.*, **142**, 171 (1986)
9. C. P. Passingham, J. Hendra, M. E. A. Cudby, V. Zichy, M. Weller, *Eur. Polym. J.*, **26**, 631 (1990)
10. A. Fillon, A. Thierry, J. C. Wittmann, B. Lotz, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **31**, 1407 (1993)
11. C. Marco, C. Blancas, *Rev. Plást. Mod.*, **554**, 176 (2002)
12. C. Marco, C. Blancas, *Rev. Iber. Polim.*, **4(1)**, 1 (2003)
13. C. Marco, C. Blancas, *Rev. Plást. Mod.*, **88(582)**, 569 (2004)
14. C. Marco, C. Blancas, *Rev. Iber. Polím.*, **6(2)**, 93 (2005)
15. C. Marco, C. Blancas, *Rev. Iber. Polím.*, Enviado (2005)
16. G. Shi, J. Zhang, *Therm. Acta*, **205**, 235 (1992)
17. X. Li, W.L. Cheung, *J. Vyn. Add. Tech.*, **3**, 151 (1997)
18. X. Li, W.L. Cheung, *Polymer* **40**, 2085 (1999)
19. K. Wang, K. Mai, H. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2547 (2000)
20. J.X. Li, W.L. Cheung, J. Demin, *Polymer* **40**, 1219 (1999)
21. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol. Chem.*, **75**, 134 (1964)
22. G. Zhou, Z. He, J. Yu, Z. Han, *Makromol. Chem.*, **187**, 633 (1986)
23. T. Asano, Y. Fujiwara, *Polymer* **19**, 99 (1978)
24. J. Varga, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2557 (1992)
25. G. Shi, X. Zhang, Z. Qiu, *Makromol. Chem.*, **193**, 583 (1992)
26. J. Garbarczyk, *J. Makromol. Chem.*, **186**, 145 (1985)
27. T. Sterzynsky, P. Calo, M. Lambla, M. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1917 (1997)
28. J. Varga, G.W. Ehrenstein, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 511 (1997)
29. J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein, *J. Therm. Anal. Cal.*, **56**, 1047 (1999)
30. J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2357 (1999)