

# **COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO**

**Influencia de la estructura molecular, las  
condiciones de cristalización y la adición de  
un  $\beta$ -nucleante en las propiedades  
macroscópicas**

**TESIS DOCTORAL 2012**

**SUSANA CAVEDA CEPAS**

Directores:

Dra. M<sup>a</sup> Rosario Benavente Castro

Dr. Rafael Van Grieken Salvador



# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVO..... 11

1.1.	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	11
1.1.1.	Las poliolefinas en la actualidad .....	11
1.1.2.	El polipropileno .....	12
1.1.3.	Aplicaciones del polipropileno .....	14
1.1.4.	Catalizadores.....	15
1.1.5.	Procesos de producción .....	17
1.2.	MORFOLOGÍA DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO .....	19
1.2.1.	Características moleculares .....	19
1.2.2.	Morfologías cristalinas .....	21
1.2.3.	Agregados lamelares.....	23
1.2.4.	Supraestructuras cristalinas .....	24
1.3.	COPOLIMERIZACIÓN EN EL POLIPROPILENO .....	27
1.3.1.	Influencia del tipo y concentración de comonómero en el estado cristalino .....	28
1.3.2.	Efecto de la copolimerización en la morfología cristalina .....	29
1.3.3.	Terpolímeros de polipropileno.....	31
1.4.	$\beta$ -NUCLEACIÓN EN EL POLIPROPILENO.....	32
1.4.1.	Nucleación heterogénea en el polipropileno .....	32
1.4.2.	Morfología $\beta$ en polipropileno .....	33
1.4.3.	Copolímero random de polipropileno $\beta$ -nucleado .....	36
1.4.4.	Influencia de la morfología $\beta$ en las propiedades mecánicas del polipropileno .....	37
1.4.5.	Aplicaciones del polipropileno $\beta$ -nucleado .....	40
1.5.	OBJETIVO DE TESIS .....	42
1.6.	REFERENCIAS.....	44

## CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... 57

2.1.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	57
2.1.1.	Síntesis de polímeros no nucleados .....	57
2.1.2.	Preparación de polímeros nucleados .....	58
2.1.3.	Preparación de películas o filmes .....	58
2.2.	CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y ESTRUCTURAL.....	60
2.2.1.	Cromatografía de permeación de gel .....	60
2.2.2.	Resonancia magnética nuclear.....	61
2.2.3.	Difracción de rayos X.....	68
2.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido.....	72
2.2.5.	Microscopía óptica de luz polarizada.....	75
2.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	75
2.4.	PROPIEDADES MECÁNICAS Y ÓPTICAS .....	77
2.4.1.	Ensayo de tracción .....	77
2.4.2.	Propiedades mecanodinámicas .....	78
2.4.3.	Microdureza .....	82
2.4.4.	Propiedades ópticas .....	83
2.5.	REFERENCIAS.....	86

**CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS..... 93**

3.1.	INTRODUCCIÓN .....	93
3.2.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS.....	94
3.2.1.	Efecto de la transformación en el peso molecular de las muestras .....	94
3.2.2.	Análisis de la secuencia de distribución de comonomero mediante <sup>13</sup> C-RMN .....	97
3.2.3.	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X .....	100
3.2.4.	Influencia del tipo de comonomero en las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido .....	109
3.2.6.	Comparación entre contenidos cristalinos medidos por DRX y DSC.....	117
3.3.	PROPIEDADES FÍSICAS DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS.....	119
3.3.1.	Ensayo de tracción .....	119
3.3.2.	Propiedades mecanodinámicas.....	124
3.3.3.	Microdureza .....	129
3.3.4.	Propiedades ópticas .....	132
3.5.	REFERENCIAS.....	135

**CAPÍTULO 4: INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UN β-NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS.....141**

4.1.	INTRODUCCIÓN .....	141
4.2.	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE UN β-NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS.....	143
4.2.1.	Estudio de la distribución del agente nucleante mediante SEM.....	143
4.2.3.	Estudio del estado cristalino mediante DRX .....	144
4.2.3.	Estudio del estado cristalino mediante DSC.....	153
4.2.4.	Ensayo de tracción .....	168
4.2.5.	Propiedades mecanodinámicas.....	172
4.2.6.	Microdureza .....	176
4.2.7.	Propiedades ópticas .....	178
4.3.	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN EN LA MORFOLOGÍA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS β-NUCLEADOS.....	182
4.3.1.	Influencia de la velocidad de cristalización en la morfología cristalina.....	183
4.3.2.	Influencia de la velocidad de cristalización en la microdureza .....	191
4.3.3.	Influencia de la temperatura de cristalización en la morfología cristalina .....	193
4.3.4.	Influencia de la temperatura de cristalización en los parámetros térmicos.....	200
4.3.5.	Microscopía óptica .....	205
4.4.	REFERENCIAS.....	210

**CAPÍTULO 5: CRISTALIZACIÓN A PARTIR DEL FUNDIDO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS.....217**

5.1. INTRODUCCIÓN ..... 217

5.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN..... 222

5.2.1. Cristalización isoterma..... 223

5.2.2. Fusiones después de cristalizaciones isotermas..... 238

5.2.3. Determinación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico..... 242

5.2.4. Cristalización no isoterma..... 246

5.2.5. Fusiones después de cristalizaciones no isotermas..... 261

5.3. REFERENCIAS..... 266

**RESUMEN Y CONCLUSIONES.....271**



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVO**





# CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 1

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVO.....</b>	<b>11</b>
1.1.	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	11
1.1.1.	Las poliolefinas en la actualidad .....	11
1.1.2.	El polipropileno .....	12
1.1.3.	Aplicaciones del polipropileno .....	14
1.1.4.	Catalizadores.....	15
1.1.5.	Procesos de producción .....	17
1.2.	MORFOLOGÍA DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO .....	19
1.2.1.	Características moleculares .....	19
1.2.2.	Morfologías cristalinas .....	21
1.2.3.	Agregados lamelares.....	23
1.2.4.	Supraestructuras cristalinas .....	24
1.3.	INFLUENCIA DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL POLIPORPILENO.....	27
1.3.1.	Influencia del tipo y concentración de comonómero en el estado cristalino .....	28
1.3.2.	Efecto de la copolimerización en la morfología cristalina .....	29
1.3.3.	Terpolímeros de polipropileno.....	31
1.4.	$\beta$ -NUCLEACIÓN EN EL POLIPROPILENO .....	32
1.4.1.	Nucleación heterogénea en el polipropileno .....	32
1.4.2.	Morfología $\beta$ en polipropileno .....	33
1.4.3.	Copolímero random de polipropileno $\beta$ -nucleado .....	36
1.4.4.	Influencia de la morfología $\beta$ en las propiedades mecánicas del polipropileno .....	37
1.4.5.	Aplicaciones del polipropileno $\beta$ -nucleado .....	40
1.5.	OBJETIVO DE TESIS.....	42
1.6.	REFERENCIAS.....	44



# 1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVO

## 1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1.1. Las poliolefinas en la actualidad

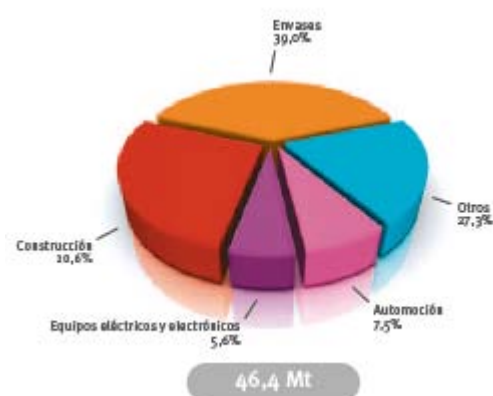
La producción y el consumo mundial de plásticos desde 1950 ha tenido un incremento anual acumulativo del 10%, debido a su proceso de innovación continua, como muestra la Figura 1.1. Estos productos petroquímicos han sustituido parcial, y a veces totalmente a muchos materiales como la madera, el algodón, el papel, la lana, el acero, etc. Como consecuencia de la crisis internacional que ha afectado prácticamente a todos los países y sectores, en 2008 la producción mundial se redujo hasta los 245 millones de toneladas desde las 270 producidas en 2007. Posteriormente el mercado ha experimentado una recuperación, alcanzando en el año 2010 una producción mundial de 265 millones de toneladas.



**Figura 1.1:** Evolución del Mercado de los plásticos desde 1950 a 2010.

Fuente: Plastics Europe Market Research Group.

Los mercados de Norte América y Europa Occidental presentan unas previsiones de crecimiento más reducidas, en comparación al resto de mercados, donde el consumo per cápita es menor. Los mayores crecimientos se esperan en las economías en desarrollo de Asia, donde el consumo per cápita se sitúa en torno a los 20 kg. Por sectores de demanda el mayor es el de envase y embalaje, de donde proviene el 39% de la demanda total, le siguen los sectores de construcción con un 21%, automoción con el 7% y componentes eléctricos y electrónicos con el 6%.



**Figura 1.2:** Demanda por sector final en Europa (2010).  
Fuente: Plastics Europe Market Research Group.

Las poliolefinas constituyen una importante familia de materiales dentro de los materiales plásticos, incluyen el Polietileno – Polietileno de baja densidad (LDPE), el Polietileno lineal de baja densidad LLDPE), y el Polietileno de alta densidad (HDPE) y el polipropileno (PP). Juntos suponen más de un 48% del consumo total de Europa Occidental.

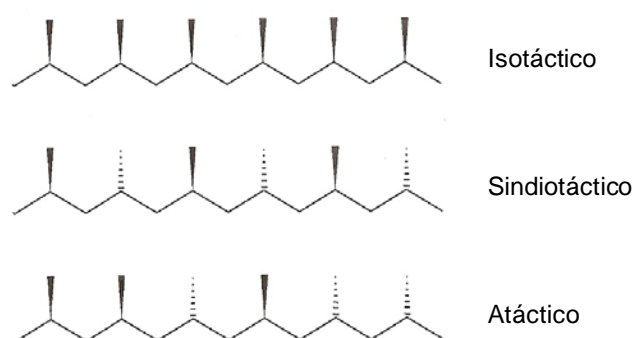


**Figura 1.3:** Demanda por tipo de plástico en Europa (2010).  
Fuente: Plastics Europe Market Research Group.

### 1.1.2. El polipropileno

El polipropileno isotáctico es un termoplástico semicristalino que se encuentra dentro de los materiales termoplásticos de mayor consumo, por su bajo coste y gran versatilidad, habiendo experimentado un notable crecimiento en los últimos años debido a la aparición de nuevas generaciones de catalizadores Ziegler-Natta y de los nuevos catalizadores metallocenos<sup>1</sup>. El polipropileno de uso industrial, puede dividirse en tres tipos:

- PP Atáctico (aPP): El grupo metilo tiene una ubicación espacial aleatoria dando lugar a un polímero totalmente amorfo y por tanto, blando y pegajoso, cuyas aplicaciones comerciales están en el campo de la modificación de asfaltos, impermeabilizaciones y adhesivos.
- PP Isotáctico (iPP): Los grupos metilo están situados en el mismo plano, por lo que las cadenas macromoleculares son capaces de cristalizar y este factor determina las propiedades mecánicas características de este material, como son: tenacidad, resiliencia, rigidez y resistencia al impacto.
- PP Sindiotáctico (sPP): Los grupos metilo adoptan disposiciones alternas a ambos lados del plano, formando una configuración regular que se repite a lo largo de la cadena. Debido a su peculiar estructura posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico, por lo que tiene menor rigidez pero mayor resistencia al impacto y transparencia.



**Figura 1.4:** Tipos de polipropileno en función de la disposición de los grupos metilo laterales.

Los trabajos de Natta<sup>2,3</sup> fueron decisivos para la relevancia industrial que hoy en día posee el polipropileno isotáctico. En 1954, Natta desarrolló, a partir de los catalizadores descritos por Ziegler en el año 1953, los catalizadores capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular, además de un alto control de la tacticidad. Ambos químicos fueron galardonados por sus descubrimientos con el premio nobel de química en 1963.

Es este elevado control del proceso el que suscita que sea el polipropileno isotáctico el grado de mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, debido a sus mejores propiedades mecánicas, que se derivan de una mayor cristalinidad. El polipropileno posee entre otras características una buena resistencia química, buen aislamiento eléctrico y una relativa facilidad de transformación. Es uno de los materiales más ligeros, con una densidad de  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , por lo que cualquier artículo fabricado con PP requiere menos masa de material que si es fabricado con otro polímero.

En comparación con otras poliolefinas posee una temperatura de fusión superior, una mejor resistencia al calor, aunque a bajas temperaturas se hace quebradizo, y su relación resistencia/peso es superior. Además, no sufre agrietamiento ambiental y posee una buena transparencia.

### 1.1.3. Aplicaciones del polipropileno

La estructura del polipropileno determina su gran versatilidad y permite que tenga múltiples aplicaciones. La aplicación final viene fundamentalmente condicionada por el tipo de polipropileno (homopolímero, copolímero azar y copolímero heterofásico), su índice de fluidez y su isotacticidad.

El homopolímero de polipropileno se forma cuando el único monómero presente es el propileno. Su alta proporción de fase cristalina y su temperatura de transición vítrea de 0 °C hacen que, mayoritariamente, sus aplicaciones se dirijan a los procesos de extrusión con y sin estirado posterior, donde se valora más la rigidez que la resistencia al impacto.

Los copolímeros azar se caracterizan por la presencia de unidades de comonómero insertadas de forma aleatoria, buscando la ruptura de la estructura cristalina. La gran ventaja que presentan es la transparencia y el descenso de la temperatura de fusión  $T_m$ , características deseables en la fabricación de filmes. La disminución de  $T_m$  se traduce directamente en una disminución de los ciclos de procesado ya que el film sella a menor temperatura y en menor tiempo. La transparencia que se consigue al interrumpir la estructura cristalina, permite el uso de polipropileno, tanto de extrusión –principalmente film– como en productos de inyección con requerimientos estéticos.

El copolímero heterofásico o de bloque está formado por una matriz o fase continua homopolímera y una segunda fase (entre el 5 y el 20% en peso), dispersa en la primera, y se obtiene mediante reactores en cascada. La segunda fase, de naturaleza elastomérica, crece dentro de la primera, resultando en su globalidad en una composición heterofásica que posee un excelente balance impacto-rigidez. Fundamentalmente, estos grados se orientan hacia el moldeo por inyección de piezas técnicas: automóvil, menaje, muebles, contenedores, etc.

#### 1.1.4. Catalizadores

Los catalizadores constituyen la clave de los procesos de polimerización, ya que son determinantes para las propiedades del producto y para el coste económico del proceso. Para que puedan ser utilizados en los procesos industriales de polimerización deben cumplir una serie de requisitos básicos: presentar una elevada actividad de polimerización y regular adecuadamente la isotacticidad, permitir una correcta y favorable incorporación de comonómero, generar polímeros con buena morfología, densidad y con una estrecha distribución de tamaños de partícula y además su coste debe ser bajo.

El gran crecimiento que han experimentado las poliolefinas tiene su origen, como se ha comentado, en el descubrimiento de los catalizadores organometálicos por Karl Ziegler y de las poliolefinas estereorregulares por Giulio Natta<sup>3</sup> en los años 1950, trabajos por los que fueron galardonados con el premio nobel de química en 1963. A partir de los trabajos iniciales de Ziegler y Natta, el desarrollo en el campo de los catalizadores ha sido continuo, permitiendo el desarrollo de la industria de las poliolefinas hasta convertirlas en los materiales poliméricos más usados actualmente. Estos sistemas catalíticos Ziegler-Natta son el resultado de la combinación de un compuesto de un metal de transición, generalmente en forma de haluro, de los grupos IV a VIII, tales como el titanio, vanadio, zirconio, etc., con un activador organometálico, que suele ser un alquilo, un arilo o un hidruro metálico de los grupos I a IV, denominado cocatalizador. Esta definición es demasiado amplia, ya que no todas las posibles combinaciones de estos compuestos dan lugar a catalizadores activos para polimerizar olefinas.

La Tabla 1.1 muestra los desarrollos que se han producido en los catalizadores Ziegler Natta a lo largo de la historia. Durante un primer periodo los estudios para el desarrollo de este tipo de sistemas catalíticos se centraron en los catalizadores basados en tricloruro de titanio, en los que la actividad y estereoespecificidad dependen en gran medida del tipo de cocatalizador utilizado. Estos catalizadores son conocidos como de primera generación. Posteriormente, se trabajó en mejorar la estereoespecificidad en la polimerización y en aumentar la actividad de estos sistemas. Así surgieron los catalizadores de tetracloruro de titanio modificados con donadores de electrones tipo éteres, ésteres, cetonas, aminas, etc. Estos sistemas catalíticos se conocen como catalizadores de segunda generación y se caracterizan por generar una superior estereoespecificidad.

Paralelamente al desarrollo de los catalizadores de segunda generación, se investigó sobre el uso de soportes en estos sistemas. Los catalizadores soportados, conocidos como de tercera generación, pueden ser divididos en dos grandes grupos: aquellos destinados a

la síntesis de polietileno y los destinados a la síntesis de polipropileno u otras  $\alpha$ -olefinas de cadena larga. Los sistemas utilizados para la síntesis de polipropileno que han resultado más prometedores son aquellos basados en  $MgCl_2$ . La mayoría de estos catalizadores soportados a base de  $TiCl_4/MgCl_2$  han resultado ser mucho más activos que los de segunda generación, y la introducción de un soporte ha permitido controlar la morfología del polímero sintetizado, controlando la morfología del sistema catalítico empleado. Posteriores avances dirigidos a la obtención industrial de polipropileno isotáctico llevaron a la introducción de donadores de electrones en el sistema catalítico, lo que ha permitido alcanzar rendimientos y estereoselectividades muy elevadas. El sistema catalítico soportado formado por  $TiCl_4/MgCl_2$  combinado con un donador de electrones de tipo ftalato se ha denominado cuarta generación de catalizadores Ziegler-Natta y constituyen la actual generación de catalizadores que se emplea en la industria del polipropileno.

Los avances más actuales en los catalizadores Ziegler-Natta se dirigen a la introducción de nuevos tipos de donadores de electrones, basados en succinatos<sup>4</sup> o diéteres<sup>5,6,7</sup>, que permitan obtener polipropilenos con distintas microestructuras, mayor isotacticidad y distribuciones de pesos moleculares variables, constituyendo la quinta y más innovadora generación de este tipo de catalizadores Ziegler-Natta.

Sistema catalítico	Fecha	Actividad (kgPP/gcat)	II (%)	Observaciones
1ª Generación $TiCl_3$ 0.33 $AlCl_3$ + DEAC	1954	3	92	Partículas irregulares. Baja actividad y estereoselectividad.
2ª Generación $TiCl_3$ + DEAC	1968	12	96	Partículas irregulares. Baja actividad y estereoselectividad mejorada.
3ª Generación $TiCl_4$ /Ester/ $MgCl_2$ + TEAl/Ester	1971	25	94	Partículas regulares. Actividad media y estereoselectividad.
4ª Generación $TiCl_4$ /Diester/ $MgCl_2$ + TEAl/Silane	1980	50	97	Partículas regulares y de tamaño ajustable. Actividad y estereoselectividad altas.
5ª Generación $TiCl_4$ /Diether/ $MgCl_2$ + TEAl	1988	120	98	Partículas regulares y de tamaño ajustable. Actividad y estereoselectividad muy altas.

**Tabla 1.1:** Desarrollos históricos de catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de polipropileno.

A pesar de las ventajas que presentan los catalizadores Ziegler-Natta, sus centros activos no son completamente uniformes, por lo que presentan distintas reactividades y por ello dan lugar a cadenas con longitudes diversas. Las distribuciones de pesos moleculares son relativamente anchas y el control de la microestructura, y por tanto de las propiedades macroscópicas, resultaba limitado en los catalizadores de cuarta generación, actualmente



considerados como “convencionales”<sup>8,9,10,11</sup>. En el caso de los copolímeros, la presencia de centros con diferente actividad conduce a una mayor concentración de comonómero en los pesos moleculares bajos y, por tanto, a materiales más heterogéneos en cuanto a composición<sup>12,13</sup>.

En un intento de resolver los inconvenientes de los catalizadores Ziegler-Natta de cuarta generación, se desarrolló en los años 1980 una nueva familia de catalizadores, denominados “metallocenos”, también llamados catalizadores de centro activo único y cuyo impulso se debe a Kaminsky, Sinn y colaboradores<sup>14,15,16,17,18,19,20</sup>. Este tipo de catalizadores presenta una alta eficacia catalítica con un único tipo de centros activos. Por ello, las características fundamentales y diferenciadoras de los polipropilenos obtenidos con metallocenos son una distribución estrecha de pesos moleculares, y una distribución homogénea de comonómero en el caso de introducir etileno en la cadena polimérica. Asimismo, debido a que son catalizadores con un único centro activo, dan lugar a cadenas poliméricas con una elevada estereorregularidad.

#### 1.1.5. Procesos de producción

Como ya se ha mencionado anteriormente, la evolución en el sistema de fabricación del PP ha estado determinada por la utilización de sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta de mayor estereoespecificidad lo cual ha llevado a alcanzar mayores rendimientos y mejor calidad en el producto final. Esto ha obligado a la reforma continua de los procesos industriales y a la aparición de muy diversos tipos de sistemas de producción. Los procesos más importantes para la fabricación de polipropileno son:

- Polimerización en solución: el propileno entra en contacto con el catalizador y un hidrocarburo inerte (hexano o heptano). Se requiere una temperatura y presión especialmente altas para mantener el polímero disuelto en el diluyente. Este proceso es poco frecuente y sólo es utilizado comercialmente por Eastman Chemicals en EEUU. Sin embargo, se ha especializado en productos de un alto valor añadido para aplicaciones específicas: copolímeros azar y bloque de alto contenido en etileno, terpolímeros, etc.
- Polimerización en suspensión: El polipropileno gas llega al reactor donde entra en contacto con un hidrocarburo (hexano o heptano) inerte que actúa como diluyente y a esta mezcla se inyecta catalizador. La presión y temperatura utilizadas son relativamente bajas (5-15 kg/cm<sup>2</sup> y 60-80 °C) y el polipropileno obtenido es una mezcla de isotáctico y atáctico, aunque éste último es soluble en el medio de reacción por lo

que no distorsiona las propiedades del primero. En este proceso, patentado por Montecatini, el polipropileno isotáctico producido hay que separarlo del disolvente, lavarlo, desgasificarlo y secarlo. El empleo de catalizadores de alto rendimiento ha permitido reducir algunas etapas como la eliminación de los residuos de catalizador, ya que éstos se han minimizado, y simplificar otras. Sin embargo, es un proceso caro puesto que hay que manejar un disolvente líquido y purificarlo.

- Polimerización en monómero líquido: El propileno llega en forma líquida (30-40 kg/cm<sup>2</sup> y 60-80 °C) al reactor de forma tubular donde entra en contacto con el catalizador. Aunque el polímero producido hay que desgasificarlo, el medio de reacción, a presión y temperatura normal, es un gas, por lo que de esta forma se elimina el principal inconveniente del proceso anterior. Este proceso es conocido como Spheripol, es una patente de Himont y permite obtener un producto muy versátil, barato, de alta calidad y fácilmente modificable en forma de copolímero o incluso de terpolímero, introduciendo otros monómeros en el mismo reactor o reactores posteriores (copolímeros heterofásicos) con el mismo catalizador.
- Polimerización con monómero gas: La reacción tiene lugar en un reactor de lecho fluido que está recibiendo continuamente catalizador y propileno gas, que sirve como agitador del lecho de polipropileno granular sólido y vehículo para eliminar el calor producido en la reacción. El polipropileno formado se extrae continuamente y se purifica para eliminar el gas atrapado en el interior, otros restos oligoméricos e hidrocarburos. En el caso de la fabricación de copolímeros, se hace necesaria la instalación de un segundo reactor en serie, que recibe el polímero con catalizador activo procedente del primero. Este proceso es conocido como Unipol y ha sido desarrollado por Unión Carbide. Sin embargo, admite muchas variantes dependiendo del tipo de catalizador (proceso Shell) o del reactor (proceso Basf). Es el segundo proceso en orden de importancia tras el Spheripol.
- Nuevos procesos: Actualmente las nuevas estructuras catalíticas y los nuevos procesos están permitiendo la creación de nuevas poliolefinas. El proceso Spherizone de Basell cuenta con un reactor que permite la producción de polipropileno con carácter bimodal en cuanto a peso molecular y, en el caso de los copolímeros, en cuanto a composición. Otro ejemplo es el proceso Catalloy, también propiedad de Basell, que está diseñado para permitir la introducción de diferentes monómeros durante la polimerización, generando polímeros multifase directamente desde el reactor. La partícula en crecimiento se convierte en el medio de la reacción de

polimerización y representa la máxima evolución de la tecnología de polimerización Ziegler-Natta para la producción de copolímeros desarrollada hasta la fecha<sup>21</sup>.

## 1.2. MORFOLOGÍA DEL POLIPROPILENO ISOTÁCTICO

Las características del estado sólido en el polipropileno tienen una gran importancia en esta industria pues determinan las propiedades y el comportamiento en la aplicación final del polímero. La estereorregularidad, el peso molecular y su distribución, la presencia y distribución de unidades de comonomero, las condiciones de procesado, la orientación y la adición de cargas o nucleantes son factores que condicionan su comportamiento en el estado sólido y, en definitiva, determinan el porcentaje de cristalinidad y la morfología cristalina del polipropileno. La comprensión de todos estos factores y su mecanismo de actuación es fundamental ya que es la vía más directa para controlar las propiedades del polímero.

En este capítulo se realiza una descripción del estado sólido del polipropileno isotáctico, detallando los distintos niveles morfológicos de su estructura. Comenzando en el primer nivel de estructura que correspondería a las cadenas macromoleculares, las cuales se agrupan tomando determinadas orientaciones, dando lugar a las formas cristalinas que constituyen el segundo nivel de estructural. El tercer nivel correspondería al empaquetamiento de dichas morfologías cristalinas en organizaciones superiores denominadas "lamelas cristalinas". Por último, se llega al cuarto nivel de estructura, de mayor complejidad, que se forma cuando las lamelas o cristales primarios se agregan formando supraestructuras cristalinas de tipo esferulítico.

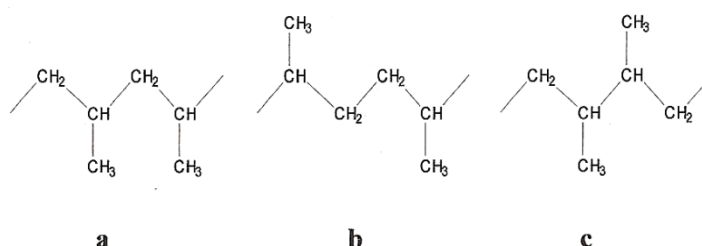
### 1.2.1. Características moleculares

El polipropileno isotáctico que se obtiene a través de catalizadores Ziegler Natta o metalocénicos se caracteriza por tres aspectos principales:

- Peso molecular, condicionado por el grado de polimerización, y distribución de pesos moleculares;
- Composición química, incluyendo defectos de cadena y copolimerización, tanto contenido como tipo de comonomero;
- Estereorregularidad de la secuencia homopolímera.

La polimerización de la molécula de propileno, de naturaleza asimétrica, da lugar a tres posibles secuencias, que se muestran en la Figura 1.5. El efecto estérico que introduce el

grupo metilo favorece la unión cabeza-cola, lo cual confiere una alta regularidad química a la cadena, mientras que las otras dos secuencias quedan incorporadas como defectos químicos a dicha cadena.



**Figura 1.5:** Isomería de posición en polipropileno, (a) cabeza-cola; (b) cabeza-cabeza; (c) cola-cola.

Las cadenas moleculares que resultan de la polimerización no son iguales ni en composición química ni en tamaño molecular. El tamaño molecular y su distribución se miden habitualmente mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) y se expresan a través del promedio molecular en número  $M_n$ , el promedio molecular en peso  $M_w$  y el promedio viscoso  $M_z$ .

La composición química de la cadena polipropileno, otro aspecto primordial para describir las características moleculares, se pueden analizar mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN, una técnica que permite cuantificar los grupos CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> y CH y determinar las secuencias químicas de la cadena; esto es, la distribución del comonomero en la cadena. La copolimerización se tratará en mayor detalle en el apartado 1.3 de este capítulo.

La estereorregularidad de la cadena viene determinada por la configuración de los estereocentros, y determina el grado de isotacticidad del polipropileno. El átomo de carbono que contiene el grupo CH<sub>3</sub> es un centro estereométrico y su posición respecto al siguiente grupo CH<sub>3</sub> determina la configuración *meso* (*m*) o *racemo* (*r*). El polipropileno isotáctico se caracteriza por poseer un alto contenido en grupos CH<sub>3</sub> con disposición *m*, mientras el polipropileno sindiotáctico posee una alta fracción en grupos CH<sub>3</sub> con disposición *r*. El polipropileno atáctico presenta una distribución aleatoria de posiciones *r* y *m*. Estas distribuciones pueden identificarse en el espectro de <sup>13</sup>C-RMN gracias al acoplamiento de los núcleos con los grupos CH<sub>3</sub> adyacentes, que permite detectar hasta el nivel de pentada, pudiendo identificarse diez pentadas distintas, [mmmm], [mmmr], [rmmr], [mmrr], [mrrm], [rmmr], [rmmr], [rrrr], [rrrm] y [mrrm].

Cada una de las configuraciones del polipropileno induce conformaciones estables de la cadena polimérica, que en el caso del PP isotáctico y PP sindiotáctico corresponde a las

hélices  $2 \times 3_1$  y  $4 \times 2_1$ , y de conformación al azar en el caso del polipropileno atáctico. En la siguiente sección trataremos el caso del polipropileno isotáctico, por ser aquél que nos ocupa y cuyas aplicaciones industriales son más amplias.

### 1.2.2. Morfologías cristalinas

Las cadenas de polipropileno isotáctico ó iPP, cuando cristalizan desde el estado fundido, adoptan una conformación helicoidal  $2 \times 3_1$ , es decir, intervienen tres unidades de monómero por cada vuelta de hélice con un periodo de  $6.5 \text{ \AA}$ <sup>22</sup>. Dicha conformación puede presentar distintas configuraciones, según la posición del grupo metilo sea iso-inclinada (por encima respecto al plano del enlace CH-CH<sub>2</sub>) o anti-inclinada (por debajo del plano).

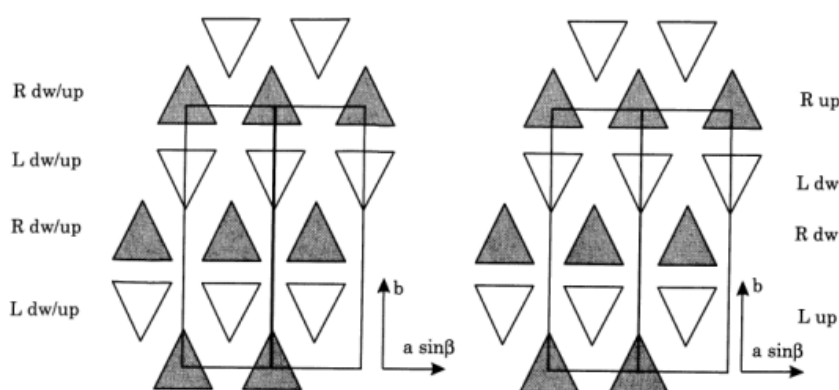
Las cadenas helicoidales de polipropileno se agrupan siguiendo diferentes geometrías de empaquetamiento dependiendo de las condiciones de cristalización, la utilización de agentes nucleantes específicos, etc. Así el polipropileno isotáctico, i-PP, generalmente se presenta en tres formas cristalinas<sup>23</sup> conocidas como monoclinica ó  $\alpha$ , trigonal ó  $\beta$  y ortorrómbica ó  $\gamma$ , en función de dicho empaquetamiento, las cuales se describen esquemáticamente en la Figura 1.6, Figura 1.7 y Figura 1.8, representando las hélices mediante barras triangulares<sup>24</sup>. Factores termodinámicos y cinéticos gobiernan la aparición de una forma u otra y la estabilidad relativa de éstas depende de su energía libre.

Adicionalmente, se ha encontrado que existe una cuarta forma, que tan sólo presenta un orden bidimensional y por tanto no puede ser considerada como cristalina sino como una forma intermedia entre el estado cristalino y el estado amorfo<sup>25</sup>, y que es conocida como mesomórfica, esméctica o subenfriada. La forma mesomórfica favorece sensiblemente la transparencia<sup>26,27</sup> y se ha estudiado su formación no solo en homopolímeros de polipropileno sino también en copolímeros de etileno y de 1-buteno<sup>28</sup>.

Recientemente se ha encontrado en copolímeros de 1-penteno y 1-hexeno<sup>29,30,31,32,33,34,35,36</sup>, así como copolímeros de  $\alpha$ -olefinas superiores<sup>37,38,39</sup>, con altos contenidos en comonómero, una nueva forma trigonal que surge cuando la cristalización se realiza a velocidades moderadas y se produce el templado a temperatura ambiente.

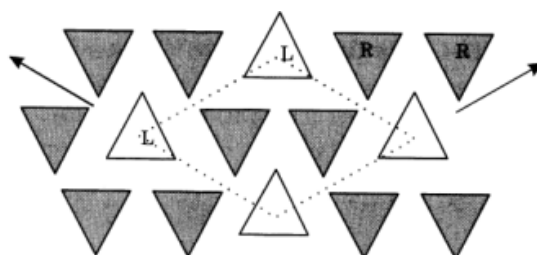
La fase monoclinica  $\alpha$  no es ni la más estable termodinámicamente ni la más favorecida cinéticamente, sin embargo es la morfología que presenta el mejor compromiso entre criterios cinéticos y termodinámicos<sup>40</sup>. Por esta razón es el estado cristalino más común en los polipropilenos comerciales y en las condiciones habituales de procesado. En esta estructura, las cadenas de i-PP, con un eje de fibra de  $6.5 \text{ \AA}$ , se disponen paralelamente y

se empaquetan en una celdilla monoclinica en las que se alternan capas de hélices con giro a derecha y capas de hélices con giro a izquierda. La posición del grupo  $\text{CH}_3$ , tanto en las hélices dextro como levo, puede ser iso-inclinada o anti-inclinada. Esta posibilidad permite la aparición de dos tipos de morfologías,  $\alpha_1$  (desordenada) y  $\alpha_2$  (ordenada). La morfología  $\alpha_2$  se obtiene a través de procesos de templado y recristalización. Natta y Corradini fueron los primeros en caracterizar la forma  $\alpha$  del polipropileno, cuya celdilla unidad tiene las siguientes dimensiones<sup>41</sup>,  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5 \text{ \AA}$  y  $\beta = 99.62^\circ$ , y su densidad global a temperatura ambiente es de  $0.946 \text{ g/mol}$ <sup>42</sup>. El valor de su temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ha sido estudiada por varios autores y se establece en el valor de  $T_m^0 = 186 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>22,43</sup>.



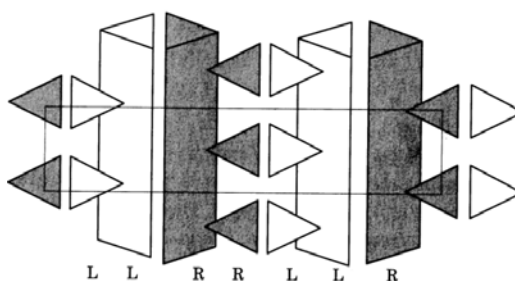
**Figura 1.6:** Forma cristalinas monoclinica  $\alpha_1$  (izquierda) y  $\alpha_2$  (derecha). El eje  $c$  es perpendicular al eje de las hélices<sup>24</sup>.

La forma trigonal  $\beta$  está constituida por grupos de hélices con la misma dirección de giro por lo que, a diferencia del polimorfo  $\alpha$ , tiene hélices dextro y levo alejadas  $6.36 \text{ \AA}$ , empaquetadas en una celdilla trigonal. Es termodinámicamente menos estable que la forma  $\alpha$ , pero tiene superior velocidad de crecimiento cristalino, por lo que la formación de los polimorfos y la relación cuantitativa entre ambos están influenciadas por la cinética de cristalización o por la historia térmica aplicada. La celdilla trigonal unidad tiene los siguientes parámetros,  $a = b = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5 \text{ \AA}$  y  $\beta = 120^\circ$ . El valor de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico es siempre inferior al correspondiente de la forma  $\alpha$  y se establece en  $T_m^0 = 177 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>22,43</sup>.



**Figura 1.7:** Forma cristalina  $\beta$  trigonal<sup>24</sup>.

La forma ortorrómbica  $\gamma$  se obtiene en materiales con bajo peso molecular, en condiciones de alta presión, a velocidades de cristalización lentas o en cadenas con defectos regulares<sup>44</sup>. Los catalizadores metalloceno<sup>45,46</sup> dan lugar a esta forma de cristalización más fácilmente que los Ziegler-Natta porque el polímero que forman presenta regioerrores que actúan como defectos de cadena. La estructura cristalina de esta forma fue inicialmente descrita como triclínica<sup>47,48</sup>. No obstante posteriormente se ha verificado la estructura ortorrómbica de su celdilla unidad con los siguientes parámetros,  $a = 8.54 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.93 \text{ \AA}$  y  $c = 42.41 \text{ \AA}$ <sup>49</sup>, presentando una sub-celda con estructura triclínica<sup>50</sup>. Esta morfología está compuesta de láminas de cadenas paralelas, donde las láminas adyacentes están inclinadas  $80^\circ$  entre sí. El eje  $c$  de la celdilla unidad en este caso no es paralelo al eje de la hélice. El valor de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico para la forma  $\gamma$  es de  $T_m^0 = 187.2 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>65,61</sup>.



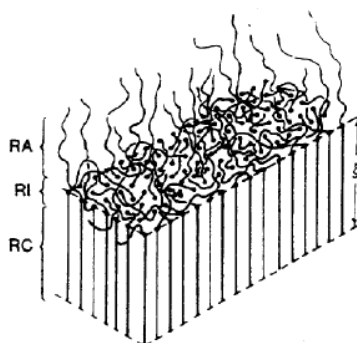
**Figura 1.8:** Forma cristalina  $\gamma$  ortorrómbica<sup>24</sup>.

### 1.2.3. Agregados lamelares

Las cadenas de polímero que entran a formar parte de la red cristalina, con independencia de la forma de esta red, se agrupan en laminillas cristalinas, también denominadas lamelas o monocristales. Son las estructuras básicas o cristales primarios del polipropileno isotáctico cristalizado desde el fundido. Las cadenas helicoidales dentro de la lamela están ordenadas en las celdillas cristalinas que se han descrito en la sección previa. En los polimorfos  $\alpha$  y  $\beta$  las cadenas de polipropileno se orientan perpendicularmente al plano basal de la lamela. En el caso de la fase  $\gamma$ , las cadenas se encuentran inclinadas un ángulo de  $40^\circ$  respecto al plano normal de la lamela. Los cristales  $\gamma$  crecen epitaxialmente sobre

crisales  $\alpha$ , por lo que bajo ciertas condiciones, las esferulitas  $\alpha$ , contienen también cristales  $\gamma$ .

El tamaño de dichas lamelas oscila entre 20 y 500 Å y es mucho menor que la longitud correspondiente a una macromolécula extendida. Este hecho sólo puede ser justificado si se asume un modelo cristalino de cadena plegada, donde las cadenas están dispuestas de forma perpendicular a las láminas. El modelo más aceptado para este plegamiento molecular en las laminillas cristalinas se representa en la Figura 1.9.



**Figura 1.9:** Representación de una laminilla cristalina<sup>51</sup>.

Las laminillas están interconectadas por las correspondientes regiones interfaciales y amorfas, formando agregados en forma de paquetes laminares con una morfología cristalina característica. La fase amorfa presenta un comportamiento viscoelástico por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g = 0$  °C en homopolímeros), mientras que por debajo de dicha temperatura se comporta como un sólido rígido. Las cadenas que forman parte de la interfase cristalina presentan movimientos restringidos por el orden cristalino adyacente. Varias lamelas o laminillas cristalinas pueden agruparse entre sí y formar agregados con estructura fibrilar.

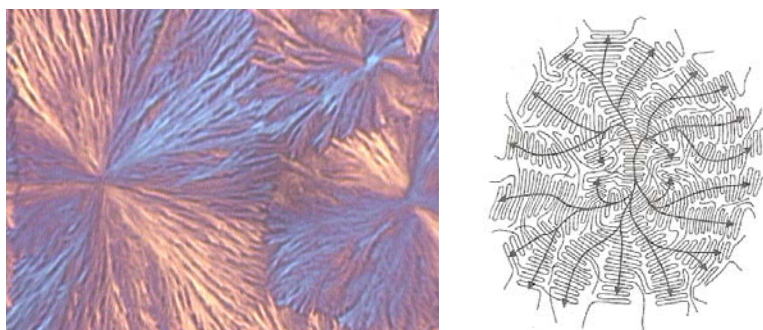
#### 1.2.4. Supraestructuras cristalinas

Dependiendo de las condiciones de cristalización, las condiciones de flujo, la constitución molecular, la presión y la presencia de nucleantes, los agregados cristalinos de estructura lamelar generan diferentes morfologías como esferulitas, cilindritos o estructuras trans-cristalinas. Cuando la cristalización se realiza a partir del fundido, las esferulitas son las organizaciones de cristales poliméricos más comúnmente observadas. Estas esferulitas son estructuras cuyo tamaño es del orden de 0,5 - 100  $\mu\text{m}$ , constituidas por lamelas de cadena plegada que se agregan desde un núcleo interno hacia el exterior formando una esfera. En resumen, la parte cristalina de una esferulita consiste en multitud de láminas delgadas que parten desde un punto central, ramificándose. El espacio entre las laminillas queda lleno por cadenas interconectantes y bucles de cadena entrelazados que están



recogidos en la fase amorfa. Este tipo de conexiones interlaminares, su proporción y dimensiones, condicionan propiedades tales como la ductilidad, la rigidez y la resistencia, así como la respuesta mecánica a la aplicación de un esfuerzo.

Estas esferulitas son fáciles de observar con ayuda de un microscopio óptico con luz polarizada. Como consecuencia de la interacción de la luz polarizada con la estructura real del cristal se produce, cuando la observación se hace entre polarizadores cruzados, la conocida cruz de Malta, señal característica de las esferulitas, que son entidades birrefringentes con simetría esférica (Figura 1.10); sin embargo, el medio que las rodea queda oscuro, como consecuencia de que el polímero que permanece en estado fundido es isótropo.



**Figura 1.10:** Izquierda: Esferulita de polipropileno homopolímero vista al microscopio óptico. Derecha: Imagen esquemática de una esferulita.

Padden y Keith fueron los primeros en descubrir la existencia de cinco tipos de esferulitas, que denominaron mediante números romanos y que se distinguen por su birrefringencia y la temperatura a la que se forman<sup>52</sup>. Las esferulitas de la fase  $\alpha$  se dividen en tres tipos, esferulita radial  $\alpha_I$  con birrefringencia positiva y esferulita radial  $\alpha_{II}$  con birrefringencia negativa. Su aparición depende de la temperatura de cristalización, las primeras se forman por debajo de 134°C y las segundas por encima de 137°C<sup>22</sup>. Existe una tercera forma  $\alpha_{III}$ , que constituye un tipo mixto con características intermedias. La presencia de estas formas  $\alpha$  se distingue en la típica cruz de malta, que revela una estructura lamelar primaria sobre la que crece, de forma epitaxial a los planos laterales de los agregados laminares, una estructura lamelar secundaria. El contenido relativo de lamelas radiales y tangenciales determina la birrefringencia y el tipo de esferulita  $\alpha$  que se forma. Cuando se incrementa la isotacticidad del polipropileno, disminuye el crecimiento lamelar tangencial y se obtiene casi predominantemente esferulitas de tipo  $\alpha_{II}$ .

Las esferulitas de la fase  $\beta$  también pueden ser de dos tipos,  $\beta_{III}$  y  $\beta_{IV}$ , las cuales aparecen en distintos intervalos de temperatura, la primera a  $T^a < 120$  °C y la segunda a  $T^a > 130$  °C

aproximadamente, tienen birrefringencia negativa y no presentan cruz de malta cuando se observan al microscopio óptico<sup>22,53</sup>. Estas características se deben a que las esferulitas  $\beta$  presentan una estructura radial simple sin crecimiento tangencial.

La fase  $\gamma$  normalmente aparece asociada a la fase  $\alpha$ <sup>54</sup>, por ello existen pocas esferulitas típicas de esta morfología, aunque también se pueden observar algunos cristales  $\gamma$  individuales<sup>55</sup>. Posteriormente nuevos tipos de esferulitas fueron encontrados. Awaya observó la presencia de esferulitas a designadas como pseudo-positivas, pseudo-negativas, nuevas mixtas, positivas de alta temperatura y tipo flor<sup>42</sup>.

Las esferulitas no constituyen el único modelo de organización de los cristales poliméricos. Otra morfología o superestructura típica de los polímeros son las hedritas que se corresponden a una estructura en capas crecidas a partir de una dislocación tipo inclinado. Estas estructuras corresponden a diferentes etapas de desarrollo de las esferulitas y están formadas por apilamientos de laminillas que exhiben formas poligonales y están carentes de textura fina radial.

Además de las estructuras típicas (esferulitas y hedritas) se han observado experimentalmente otras muchas formas de agregación que han sido clasificadas sistemáticamente y que incluyen agregados en varillas y estructuras no organizadas. Estas supraestructuras son menos perfectas y presentan menor tamaño por lo que su presencia aumenta la transmisión global de la luz visible.

Por último, la cristalización de polímeros bajo condiciones de deformación puede conducir hasta la formación de estructuras fibrosas. Este tipo de estructuras, conocidas como “shish kebab” están constituidas por un núcleo cristalino con apariencia de monofilamento, donde las cadenas están dispuestas de forma extendida en la dirección del eje de la fibra y de una serie de pisos o terrazas, constituidas por laminillas dispuestas perpendicularmente al núcleo, en las cuales las cadenas moleculares se disponen, con plegamiento de cadena, paralelamente al eje de la fibra<sup>56,57</sup>.

### 1.3. INFLUENCIA DE LA COPOLIMERIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO

Las propiedades del polipropileno pueden ser ampliamente modificadas a través de cambios en la cristalinidad por la presencia de unidades de comonomero distribuidas al azar en la cadena de polímero. En general, la presencia de un comonomero se considera como un defecto que es expulsado de la cadena del cristal en crecimiento, conduciendo a la obtención de polímeros con menor contenido en cristalinidad y menor tamaño de cristal, lo que conlleva a una menor temperatura de fusión.

Por otra parte, cuando el comonomero es una  $\alpha$ -olefina de pequeña longitud, puede entrar a formar parte de los cristales en mayor o menor grado, cocrystalizando con las unidades de polipropileno. Por ello disminuye siempre el tamaño de los cristales y, bajo ciertas condiciones, puede favorecer el desarrollo de la forma cristalina  $\gamma$ , que funde a temperatura más baja. Todo ello depende de muchos factores, como son el tipo y la concentración de comonomero así como su distribución en la cadena.

El contenido en comonomero que entra a formar parte de la red cristalina también está influenciado por la historia térmica aplicada, ya que el contenido de comonomero incorporado al cristal es mayor cuando el enfriamiento es rápido, produciéndose una expansión de celdilla cristalina superior a la que se observa cuando el enfriamiento es más lento<sup>62</sup>.

El efecto del tipo y la concentración de  $\alpha$ -olefina en la relación estructura-propiedades del polipropileno han sido ampliamente estudiados, existiendo una correlación lineal entre la proporción de forma  $\gamma$  y la longitud de secuencias de polipropileno cristalizables. Este resultado confirma que la interrupción de las secuencias isotácticas a medida que el comonomero se inserta en la cadena favorece el desarrollo de la forma  $\gamma$ <sup>58,59,60,61</sup>. La microestructura juega también un importante papel en las propiedades del material puesto que la  $T_m$  y el contenido en forma cristalina  $\gamma$  depende no sólo del contenido en comonomero, sino de su distribución a lo largo de la cadena.

Otro aspecto de gran interés y ampliamente estudiado en la bibliografía es el mayor o menor grado de inclusión o exclusión del comonomero en la red cristalina, un factor que influye notablemente en las propiedades mecánicas del copolímero<sup>62</sup>. Se resumen a continuación algunas conclusiones principales extraídas del estudio del estado del arte.

### 1.3.1. Influencia del tipo y concentración de comonomero en el estado cristalino

La estructura cristalina de los copolímeros de polipropileno depende en gran medida de la proporción de comonomero que entra a formar parte de la red cristalina y la proporción que queda en las zonas amorfas.

En los copolímeros de etileno, tanto la temperatura de fusión  $T_m$  como la temperatura de transición vítrea  $T_g$  disminuyen linealmente con el contenido en comonomero junto con una clara tendencia a disminuir la cristalinidad con el aumento del contenido en etileno. Además, la presencia de polimorfismo,  $\alpha$  y  $\gamma$ , y el contenido de forma  $\gamma$  es proporcional a la cantidad de etileno<sup>60</sup>. La observación de la forma  $\gamma$  junto a la disminución en la  $T_m$  queda justificada si se asume que existe una inclusión de las unidades de etileno en el cristal<sup>61</sup>.

En el caso de copolímeros propileno-1-buteno, el aumento en comonomero produce una disminución de la temperatura de fusión  $T_m$  y de la cristalinidad, siendo este efecto menor que en el caso del etileno. Ambos comonomeros introducen defectos estructurales que restringen la formación de regiones cristalinas, pero en el caso del 1-buteno se produce una expansión de la celda unidad ya que éste se incorpora más fácilmente a la estructura cristalina que el etileno<sup>59,63,64</sup>. Esta característica se atribuye a la similitud entre las conformaciones de las cadenas de i-PP y las secuencias de polibuteno -ambas contienen hélices  $3_1$ ,  $tg_3$  y  $c = 6.5 \text{ \AA}$ -, y se puede observar a través de varias técnicas de caracterización. Por ejemplo, mediante difracción de rayos X se produce un desplazamiento de los picos del difractograma, mediante imágenes de dichas lamelas tomadas por microscopía AFM<sup>65</sup>, mediante RMN de estado sólido<sup>66,67</sup> o bien por FTIR identificando cambios de intensidad en bandas que identifican zonas cristalinas asociadas a secuencias de hélices  $3_1$  con unidades de 1-buteno<sup>62</sup>.

La inclusión del 1-buteno en la celda unidad repercute a su vez en los órdenes superiores de empaquetamiento. El espesor de la lamela cristalina se ve afectado, aumentando a medida que se incrementa el contenido en comonomero y la estructura esferulítica resultante cambia respecto de la estructura compacta del i-PP de referencia a una estructura más holgada y abierta. Las esferulitas presentan un menor tamaño que en el caso del homopolímero, lo que sin duda tendrá su repercusión en una mayor transparencia<sup>68,69</sup>.

Otra diferencia remarcable entre los copolímeros de etileno y 1-buteno es el grado de incorporación de comonomero a la fracción amorfa. El etileno, gracias a su tamaño, en un

principio no se ve excluido del cristal, pero su efecto consiste en interrumpir las hélices de i-PP, acortando la secuencia cristalizable e incorporando esas secuencias distorsionadas a la fracción amorfa del polímero, de manera que el efecto final es que en la fracción amorfa hay mayor proporción de etileno que en el caso del 1-buteno<sup>70</sup>.

Los copolímeros de propileno con  $\alpha$ -olefinas superiores como 1-hexeno ó 1-octeno presentan una cinética de cristalización y una morfología muy diferentes respecto a los copolímeros de etileno y 1-buteno. Debido a su elevado tamaño molecular se ven en gran proporción excluidos del cristal, dados los problemas de impedimento estérico de la cadena lateral. Por ello, la incorporación de comonomero a la fracción amorfa es muy superior en el caso de los copolímeros de  $\alpha$ -olefinas de cadena larga<sup>70,71</sup>.

Además, a medida que aumenta el tamaño de la  $\alpha$ -olefina se produce una disminución de la  $T_m$  y de la cristalinidad<sup>72,73,74</sup>, disminución que se vuelve más drástica para comonomeros de mayor tamaño que el 1-penteno, debido a que el tamaño de estas unidades es excesivamente grande para ser incorporado a la celda unidad del polipropileno<sup>75</sup>. A concentraciones inferiores al 13% las unidades de 1-hexeno y 1-octeno no entran a formar parte del cristal de polipropileno. Cuando el contenido en comonomero es superior al 15 %, en el caso de los copolímeros de 1-hexeno se observa mayor cristalización que en el caso de los copolímeros de 1-octeno, debido a que los segmentos ricos en comonomero 1-hexeno encuentran una forma de empaquetarse<sup>76</sup>. Recientemente se ha encontrado una nueva forma trigonal en copolímeros de  $\alpha$ -olefinas superiores con contenidos en comonomero entre 5-10 % mol, cristalizados a una velocidad relativamente alta<sup>37,38,39</sup>.

El estudio de la cinética de cristalización ha permitido comprobar que la cristalización de los copolímeros de 1-buteno es más rápida que la de sus homólogos de etileno con similares contenidos en comonomeros, siendo ambas más rápidas que las de los copolímeros de 1-hexeno y 1-octeno<sup>76</sup>.

### 1.3.2. Efecto de la copolimerización en la morfología cristalina

El parámetro más importante que determina la formación de cristales  $\alpha$  o  $\gamma$ , es la longitud media de secuencias de polipropileno isotáctico<sup>77,78,79,80,81</sup>. La copolimerización, como se ha comentado previamente, interrumpe o modifica la capacidad de cristalización, dando lugar a secuencias cortas de polipropileno isotáctico, las cuales inducen la cristalización en la forma  $\gamma$ . No obstante el tipo de comonomero influye en la proporción de fase  $\gamma$  obtenida,

ya que no se distribuyen igual entre las fases amorfa y cristalina, lo que conduce a distintos valores de longitud media de secuencia capaz de cristalizar<sup>82</sup>. La morfología cristalina  $\gamma$  se ha encontrado tanto en los copolímeros de etileno como en los de 1-buteno, siendo mayor en los copolímeros de etileno e incrementándose a medida que aumenta el contenido en comonomero. Los trabajos publicados en la literatura atribuyen esta diferencia a que los defectos que se acomodan mejor en la celdilla cristalina dan lugar a contenidos inferiores de forma  $\gamma$  debido a que presentan secuencias cristalizables más largas<sup>78,82,83,84</sup>.

Se ha comprobado que la proporción de forma  $\gamma$  en copolímeros de 1-buteno disminuye a concentraciones de comonomero superiores al 10% mol y desaparece cuando se supera determinado nivel, próximo al 25% mol<sup>85</sup>. Esto significa que la aparición de la morfología  $\gamma$  no depende únicamente de la longitud media de secuencia cristizable sino también del grado de inclusión del defecto en el cristal. Se trata de dos efectos que, dependiendo del tipo y concentración de comonomero, contribuyen en mayor o menor grado, determinando la proporción de dicha forma  $\gamma$ .

El etileno se introduce más fácilmente en el cristal  $\gamma$ , mientras que el 1-buteno probablemente se introduzca más fácilmente en cristales  $\alpha$  a altas concentraciones, de ahí que a partir de un 25% mol desaparezca la forma  $\gamma$  en copolímeros de 1-buteno. A bajas concentraciones de 1-buteno, el efecto predominante es el acortamiento de la secuencia de polipropileno isotáctico, lo que determina la formación de cristales  $\gamma$ , mientras que a altas concentraciones predomina el efecto de inclusión del comonomero 1-buteno en los cristales  $\alpha$ <sup>85</sup>.

Varios autores mantienen que los copolímeros de 1-penteno<sup>36</sup> y 1-hexeno cristalizan en la forma  $\alpha$  cuando los contenidos en comonomero son bajos, y cristalizan en una nueva forma trigonal que funde a 50°C, similar a la forma I del polibuteno isotáctico, cuando la concentración de comonomero supera el 10% mol<sup>33,86,87,88</sup>. Las unidades de  $\alpha$ -olefina se incluyen parcialmente en ambos tipos de cristales,  $\alpha$  y trigonales, pero la cristalización trigonal, a elevados contenidos de  $\alpha$ -olefina, permite un mejor acomodamiento del comonomero en la estructura cristalina y el grado de inclusión en el cristal se incrementa notablemente. Esta forma trigonal nunca ha sido observada en polipropileno homopolímero, ya que sin la presencia de una ramificación voluminosa como la del 1-hexeno, la estructura tendría una densidad muy baja. Esta densidad es la que determina el tipo de cristalización de los distintos copolímeros de polipropileno.

### 1.3.3. Terpolímeros de polipropileno

Existe un interés reciente en una nueva familia de productos, los terpolímeros de etileno y 1-buteno. La comparación del comportamiento de los terpolímeros con los más comunes copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno, ha revelado que la presencia de forma  $\gamma$  en un terpolímero es mayor que en un copolímero de etileno o en un copolímero de 1-buteno, para un mismo contenido en comonómero y que ésta aumenta a medida que se incrementa el contenido en comonómero<sup>89,90</sup>. Parece ser que la aparición de mayor proporción de fase  $\gamma$  está asociada a una estructura con un desorden uniformemente distribuido durante la formación de cristales<sup>91</sup>. No obstante existen muy pocos trabajos en la literatura relativos a los terpolímeros, por lo que este tipo de polímeros despiertan un especial interés científico.

## 1.4. $\beta$ -NUCLEACIÓN EN EL POLIPROPILENO

### 1.4.1. Nucleación heterogénea en el polipropileno

La cristalización del polipropileno isotáctico es una transición de primer orden que se produce a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, a subenfriamientos relativamente grandes y que tiene lugar por la formación de núcleos cristalinos y su crecimiento posterior. El proceso de formación de núcleos estables es la etapa que controla la cristalización que puede ser homogénea o heterogénea. A grandes subenfriamientos, es decir, muy por debajo de la temperatura de fusión, la nucleación es homogénea y está provocada por la existencia de fluctuaciones estadísticas de la fase fundida. Por el contrario, en la región de alta temperatura el proceso de formación de núcleos cristalinos es difícil y puede acelerarse por la presencia de núcleos ajenos al propio polímero fundido como son los aditivos nucleantes, el proceso entonces se denomina heterogéneo. La nucleación heterogénea es un proceso habitual en la cristalización de polímeros comerciales, ya que reduce el tiempo de transformación del polímero y, además, le confiere propiedades mejoradas.

Los agentes nucleantes acortan el tiempo de cristalización y posibilitan la disminución del subenfriamiento, debido a que el polímero no tiene que formar sus propios núcleos para iniciar el proceso de cristalización. Es el propio agente quien proporciona el núcleo de crecimiento del cristal. Así se reduce la energía libre necesaria para el proceso, modificando la densidad y el tamaño de las esferulitas y, en consecuencia, se alteran las propiedades ópticas y mecánicas del polímero. Aunque los mecanismos de actuación de los agentes nucleantes no están totalmente descritos, se ha demostrado que existe una gran dependencia con el grado de dispersión del nucleante y con las interacciones polímero-nucleante, las cuales pueden ser de tipo químico o bien físico.

Los agentes nucleantes pueden clasificarse en dos tipos, dependiendo de la morfología cristalina que generan, tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$ . Existen multitud de  $\alpha$ -nucleantes entre los que se destacan como ejemplos más representativos las sales organofosfatadas<sup>92,93</sup>, los derivados del sorbitol<sup>93,94,95</sup>, el benzoato sódico<sup>93,96</sup> y el talco<sup>97</sup>. La adición de agentes nucleantes que inducen formas cristalinas de tipo  $\alpha$  provoca un aumento considerable de módulo de flexión, dependiente del tipo y concentración de agente nucleante<sup>97</sup>.

La forma cristalina  $\beta$  en el polipropileno isotáctico puede inducirse también mediante adición de agentes nucleantes específicos<sup>98,99,100</sup>. Las propiedades obtenidas mediante la  $\beta$ -nucleación del polipropileno da lugar a productos con menor rigidez que los  $\alpha$ -nucleados,



pero tienen otra serie de ventajas derivadas de las características de su estructura, como mejor resistencia al impacto y menor resistencia a la tracción en el punto de fluencia. El superior balance rigidez/impacto y la mayor ductilidad de estos productos los hace muy atractivos para algunas aplicaciones<sup>53</sup>.

#### 1.4.2. Morfología $\beta$ en polipropileno

La adición de aditivos  $\beta$ -nucleantes es la forma de obtención de polipropileno  $\beta$ -nucleado más fácilmente aplicable en la industria. El pigmento rojo  $\gamma$ -Quinacridona (E3B), inicialmente introducido por Leugering<sup>101</sup> y posteriormente estudiado por otros autores<sup>102,103,104,105,138,150</sup> fue el primer  $\beta$ -nucleante utilizado, presentando una elevada actividad a bajas concentraciones. La desventaja que presenta es la coloración rojiza que proporciona, no muy adecuada para algunas aplicaciones.

Shi *et al* propusieron otro tipo de agente  $\beta$ -nucleante basado en dos componentes, ácido pimélico y estearato cálcico<sup>106</sup>. Posteriormente Varga *et al*<sup>107</sup> encontraron que las sales pimelato y suberato de calcio eran suficientemente estables, resultando eficientes  $\beta$ -nucleantes. Este resultado ha sido corroborado por otros autores<sup>108</sup>.

Otro tipo de agente  $\beta$ -nucleante es N,N'-diciclohexil-2,6-naftaleno-dicarboxamida, actualmente fabricado por New Japan Chemicals y comercializado por Rika bajo la marca NU100. Este nucleante se caracteriza por ser parcialmente soluble en el fundido<sup>109,110,111,112,113,114,115,116</sup>.

En los últimos años se ha descubierto la actividad nucleante de una nueva familia, las trisamidas, resultando ser especies de alta estabilidad y alta actividad nucleante a bajas concentraciones. Así se ha podido desarrollar un agente clarificante de tipo trisamida, comercializado por Ciba desde 2006<sup>117</sup> y se ha descubierto que pequeñas variaciones en la estructura de dichas trisamidas pueden dar lugar a nucleantes que inducen eficientemente la morfología  $\beta$ <sup>118,119</sup>.

Otro tipo de  $\beta$ -nucleante que también es comercial denominado TMB-5 está basado en arilamidas, si bien su estructura química no ha sido revelada<sup>120</sup>. Se ha encontrado actividad  $\beta$ -nucleante en derivados de tereftalamida<sup>104,121</sup>, glutaramida<sup>122</sup>, succinamida<sup>123</sup> y adipamida<sup>124</sup>. Recientemente Zhang *et al*<sup>125</sup> y Yang *et al*<sup>126</sup> han encontrado que la mezcla de nano-CaCO<sub>3</sub> y ácido pimélico funciona como un agente nucleante bicomponente. Una

lista detallada de todos estos agente  $\beta$ -nucleantes así como otras especies con actividad  $\beta$ -nucleante moderada pueden encontrarse en la referencia de Varga<sup>98</sup>.

El tipo de  $\beta$ -nucleante utilizado condiciona la proporción de fase  $\beta$  obtenida y las propiedades que se obtienen tal y como han demostrado algunos estudios<sup>102,114,127</sup>. Grein ha comparado la proporción de fase  $\beta$  generada y la mejora de tenacidad obtenida por tres de los principales tipos de  $\beta$ -nucleantes mencionados,  $\gamma$ -quinacridona y NU100– sobre polipropileno homopolímero de distinta fluidez. Los resultados han mostrado que la generación de fase  $\beta$  es similar en los tres tipos de  $\beta$ -nucleantes, en torno al 80-86% para todo el rango de fluidez estudiado 0.2 – 40 g/10min<sup>127</sup>. No obstante no ocurre lo mismo con el comportamiento mecánico, el cual depende de la fluidez del homopolímero base, y dicha dependencia varía en función del tipo de  $\beta$ -nucleante. Mientras que el pimelato de calcio mejora la tenacidad del homopolímero en todo el rango de fluidez, NU100 resulta eficiente como mejorador de la tenacidad sólo hasta un IF = 2 g/10min. El agente  $\gamma$ -quinacridona presenta un comportamiento intermedio.

El crecimiento de la fase  $\beta$  está gobernado por el número de núcleos cristalinos presentes. Por tanto, si se incrementa la concentración del  $\beta$ -nucleante, es de esperar que se produzca un aumento de la cristalización  $\beta$ . La sensibilidad de la cristalización hexagonal a la concentración de agente nucleante ha sido comprobada, ya que la proporción de forma  $\beta$  aumenta hasta llegar a la dosificación crítica, a partir de la cual el incremento es menor<sup>128</sup>. Estos resultados indican que es necesario un número suficiente de núcleos cristalinos para que el polipropileno pueda cristalizar hexagonalmente de forma predominante, mientras que núcleos adicionales sólo producen un efecto menor<sup>111,112</sup>.

La concentración de  $\beta$ -nucleante adicionada condiciona además la perfección de los cristales  $\beta$  formados. Así se ha reportado la existencia de dos formas cristalinas,  $\beta_1$  y la más estable  $\beta_2$ . Cuando la concentración de  $\beta$ -nucleante es suficientemente grande se forman las estructuras  $\beta_2$  más estables. Sin embargo, si la concentración de  $\beta$ -nucleante es pobre, se forman estructuras  $\beta_1$ , las cuales, cuando son sometidas a fusión en un calorímetro, sufren procesos de recristalización  $\beta_1\beta_2$  y dan lugar a dos bandas de fusión solapadas<sup>129,130</sup>.

La formación de fase  $\beta$  –además de verse influenciada por el tipo de agente nucleante y su concentración– está gobernada por factores cinéticos y termodinámicos, los cuales vienen dados por las condiciones de cristalización a las que el polipropileno se vea sometido. Por

ello, cuando la cristalización se realiza en condiciones isoterma, la temperatura juega un papel determinante, tal y como han revelado diversos estudios.

Inicialmente algunos autores demostraron que la velocidad de crecimiento de la modificación  $\beta$  es más rápida que la  $\alpha$ <sup>131</sup>, y además que la relación  $G_{\beta}/G_{\alpha}$  es siempre superior a 1, si bien disminuye cuando se incrementa la temperatura de cristalización<sup>132</sup>. Varga establece posteriormente la existencia de una temperatura crítica, que denomina  $T_{\beta\alpha}$ , a partir de la cual  $G_{\alpha} > G_{\beta}$ , estableciendo el valor de dicha temperatura en 140 °C para el homopolímero<sup>133</sup>. Por encima de esta temperatura la formación de  $\beta$ -iPP está desfavorecida. La formación de  $\beta$ -iPP también presenta un límite inferior de temperatura, como demostró Lotz *et al*, alrededor de 110 °C<sup>134</sup>. Esta temperatura es más difícil de reconocer debido a la rapidez de la cristalización y al pequeño tamaño de las esferulitas. Adicionalmente a la variación de las velocidades de formación de cristales  $\alpha$  y  $\beta$  en función de la temperatura, algunos autores defienden que cuando la temperatura de cristalización está por encima de 140 °C se produce una transición  $\beta\alpha$ , mientras que por encima 105°C se favorece la transición  $\alpha\beta$ <sup>135</sup>.

Por tanto, la dependencia de la temperatura que presenta la fase  $\beta$  ha sido confirmada y está generalmente aceptado que, para el homopolímero, en el rango de temperatura 110-140 °C, la formación de cristales  $\beta$  está favorecida respecto a la cristalización  $\alpha$ <sup>136,137,138,139,140,141,142</sup>.

Para la formación de cristales  $\beta$  es necesario además que no existan en el polímero fundido otros agentes que induzcan la cristalización de tipo  $\alpha$ , ya que la presencia de  $\alpha$ -nucleantes inhibe por completo la formación de fase  $\beta$ <sup>143</sup>. También se ha observado que la aplicación de presión durante el proceso de cristalización no favorece la aparición del polimorfo  $\beta$ , debido a que la presión origina una energía cinética superior a la energía potencial de interacción entre el aditivo y el propio polímero, es decir, la presión reduce la interacción entre aditivo-polímero, facilita la movilidad de las cadenas y disminuye la barrera de energía de la transición  $\beta\alpha$ <sup>144</sup>.

En los procesos de transformación y la aplicación final es importante tener en cuenta los principales factores externos que afectan la formación de fase  $\beta$ , esto es, la velocidad de enfriamiento, la velocidad de cizalla que se produce en el proceso de transformación y el espesor de la pieza final. En procesos de transformación de film o fibras, donde el espesor del polipropileno transformado es pequeño y existe una gran sensibilidad a la temperatura

externa, se prefiere utilizar velocidades de enfriamiento moderadas, que favorezcan el desarrollo de la fase  $\beta$  frente a la fase  $\alpha$  que ocurre tanto a altas velocidades de enfriamiento (quenching), como a muy bajas velocidades. Para ello es necesario incrementar la temperatura del medio en el que el polímero cristaliza –rodillo de enfriamiento en cast film, aire de enfriamiento en fibras–, preferiblemente acercándose a la temperatura óptima para obtener el polimorfo  $\beta$ , 100-110 °C<sup>145</sup>. En el caso de las fibras, su temperatura de estabilización debe mantenerse en el rango de 110-160 °C, y su relación de estirado lo más baja posible, para disminuir la transformación  $\beta\alpha$  inducida<sup>146</sup>.

Cuando el espesor de la pieza es elevado, como ocurre en piezas de inyección, el desarrollo de cristalización  $\alpha$ , favorecido a temperaturas superiores a 140°C, se puede evitar disminuyendo la temperatura de enfriamiento. Se ha comprobado este efecto sobre polipropileno homopolímero  $\beta$ -nucleado, demostrando que a mayores velocidades de enfriamiento se obtiene un menor tamaño de superestructura cristalina y un mejor comportamiento frente al impacto<sup>127,102</sup>. No obstante este efecto es limitado, ya que la falta de conductividad térmica característica del polipropileno hace que la parte interna de la pieza sea prácticamente insensible a la temperatura externa.

### 1.4.3. Copolímero random de polipropileno $\beta$ -nucleado

La mayoría de los trabajos de la literatura hacen referencia al polipropileno isotático sintetizado con catalizadores Ziegler-Natta convencionales y algunos más recientes a iPP sintetizado con catalizadores metallocénicos<sup>147</sup>. Con estos últimos se ha encontrado que existe una competencia entre los diferentes polimorfos del iPP según la temperatura de cristalización. Mientras con homopolímeros Ziegler-Natta la formación de cristales  $\beta$  es mayor cuando la velocidad de cristalización es lenta, con catalizadores metalloceno las velocidades lentas de cristalización favorecen la formación de la fase  $\gamma$ , por lo que la presencia de un  $\beta$ -nucleante origina una competencia entre ambas formas. Así en m-PP la fase  $\beta$  se favorece a velocidades rápidas de cristalización o a bajas temperaturas de cristalización.

Adicionalmente a los primeros estudios realizados sobre iPP homopolímero  $\beta$ -nucleado, algunos autores han reportado las características de copolímeros random de polipropileno con bajo contenido de etileno  $\beta$ -nucleados<sup>127,148,149,150</sup>. Los primeros estudios realizados revelaron que la presencia de un comonomero reducía la aparición de cristales  $\beta$ , y se observaban disminuciones en el grado de cristalinidad, la temperatura de fusión y de cristalización, igualmente que para los mismos polímeros sin nuclear<sup>148,149,150</sup>. Estudios

posteriores sobre una serie de copolímeros random de etileno con distinta concentración de comonómero han confirmado que los polímeros  $\beta$ -nucleados sin comonómero y con bajo contenido en comonómero mantienen una buena resistencia al impacto frente a sus equivalentes sin nuclear, mientras que cuando el contenido en etileno es elevado, el incremento de la tenacidad en las muestras  $\beta$ -nucleadas es muy débil<sup>127</sup>. Estos resultados se explican debido a una disminución de la temperatura límite, por debajo de la cual  $G_\beta$  es menor que  $G_\alpha$  para los copolímeros, de tal manera que la temperatura a la que  $G_\beta > G_\alpha$  se traslada a valores inferiores a medida que aumenta el contenido en comonómero<sup>98</sup>.

El estudio de cómo afecta la concentración de otras  $\alpha$ -olefinas en la cristalización y fusión de copolímeros Ziegler-Natta  $\beta$ -nucleados ha sido muy poco tratado en la literatura. Varga *et al* han desarrollado trabajos centrados en copolímeros de 1-penteno, que han revelado que la modificación  $\beta$  se ve reducida a medida que se incrementa la concentración de  $\alpha$ -olefina, si bien la relación de formas  $\alpha$  y  $\gamma$  no se ve afectada por la presencia de un  $\beta$ -nucleante<sup>151</sup>. Por tanto los autores concluyen que la fase  $\beta$  cristaliza de forma independiente que las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ . Al igual que ocurría en el homopolímero, se reporta también en los copolímeros una temperatura crítica a partir de la cual la formación de cristales  $\beta$  disminuye. Si bien en el caso del homopolímero esta temperatura se había determinado alrededor de 140°C, en los copolímeros de 1-penteno es inferior y disminuye a medida que aumenta la concentración de comonómero. Este resultado coincide con los trabajos previamente descritos en base a copolímeros de etileno<sup>98</sup>.

#### 1.4.4. Influencia de la morfología $\beta$ en las propiedades mecánicas del polipropileno

En cuanto a las propiedades mecánicas del  $\beta$ -iPP se han publicado algunos trabajos. Las propiedades mecanodinámicas de homopolímeros orientados fueron inicialmente estudiadas por *Crissman*<sup>152</sup> y *Mimami*<sup>153</sup>. Posteriormente otros autores abordaron cómo influye la forma  $\beta$  sobre las propiedades mecanodinámicas, la resistencia al impacto y el comportamiento frente a la tracción y la flexión del polipropileno homopolímero<sup>98</sup>.

En el estudio de las propiedades mecanodinámicas todos observan un incremento de intensidad tanto en la relajación  $\alpha$  como en la  $\beta$ , asociado a una mayor movilidad de las cadenas, a medida que aumenta la concentración de estructura trigonal  $\beta$ <sup>98,154</sup>. También se ha reportado un desplazamiento de la transición  $\alpha$ , asociada a la fase cristalina a temperaturas inferiores, al aumentar la concentración de fase trigonal  $\beta$ , sugiriendo una mayor facilidad para la activación de movimientos en la fase cristalina. Adicionalmente se

produce una traslación de la transición  $\beta$ , asociada a la fase amorfa, a temperaturas superiores respecto al polipropileno no nucleado. Este fenómeno se ha atribuido a una ligera inmovilización de la fracción amorfa en  $\beta$ -iPP debido a un mayor número de “tie moléculas”<sup>154</sup>.

En cuanto al comportamiento frente a la flexión y la tracción se han publicado menores valores de módulo y resistencia en el punto de fluencia en muestras con cristalización tipo  $\beta$ , mientras que el alargamiento presenta valores superiores. Este comportamiento se atribuye a una mayor ductilidad y facilidad de deformación de los cristales  $\beta$ , la cual incrementa a medida que aumenta la concentración de esta morfología<sup>98</sup>.

La concentración de  $\beta$ -nucleante, resulta crucial no sólo para obtener la máxima proporción de cristalización  $\beta$ , sino también para optimizar las propiedades del producto. Se ha comprobado que pequeños cambios en la dosificación del agente provoca dramáticas disminuciones de ductilidad, ya que existe una proporción de contenido en morfologías  $\beta$  y  $\alpha$  que optimiza el comportamiento mecánico<sup>155</sup>. Dicho de otra manera, las propiedades mecánicas dan lugar a valores extremos a una concentración crítica de  $\beta$ -nucleante. El módulo de Young y la resistencia a la tracción en el punto de fluencia muestran valores mínimos mientras que el alargamiento en el punto de fluencia, el alargamiento a rotura y la resistencia a tracción en el punto de rotura alcanzan valores máximos<sup>111</sup>.

Además, el efecto de la concentración de  $\beta$ -nucleante depende a su vez de la naturaleza del agente. Mientras el pimelato de calcio encuentra su máxima concentración de cristalización  $\beta$  a la dosificación de 500 ppm, niveles superiores mantienen los mismos grados de cristalización  $\beta$ , de forma que parece existir una concentración “plateau”<sup>127</sup>. Por el contrario  $\gamma$ -quinacridona y N,N-dicyclohexyl-2,6-naphtaleno dicarboxamida (NU100) dan lugar a un máximo en el contenido en cristales  $\beta$ , a la concentración de 100 y 300-500 ppm respectivamente, así como a un máximo en la tenacidad<sup>102,103,112,156</sup>. Se ha atribuido la presencia de este máximo en el caso del agente NU100 a la presencia de una estructura empaquetada que presenta mayor plasticidad y tenacidad que una estructura esferulítica bien formada. Adicionalmente se asocia a la existencia de un máximo de espesor en la interfase amorfa de las lamelas cristalinas y a un mínimo en la cara lateral de crecimiento del cristal ( $L_{300}$ )<sup>112</sup>. Una explicación alternativa a este máximo de tenacidad que muestra el agente NU100 a la concentración de 300-500 ppm se basa en los contenidos relativos de morfologías  $\beta_1$  y  $\beta_2$  frente al espesor de la muestra. Mientras la piel de la pieza es rica en cristales  $\beta_2$ , en el centro predominan los cristales  $\beta_1$ . El máximo de resistencia al impacto

con entalla se ha asociado a un espesor crítico en el que  $\beta_2 > \beta_1$ <sup>156</sup>. Estos autores declaran que la formación de  $\beta_2$  se produce gracias a la relajación de cadenas elongadas, y no a una transformación de la estructura  $\beta_1$  más inestable, en la más estable  $\beta_2$ , previamente reportada.

En cuanto a las razones que explican el comportamiento mecánico del polipropileno con cristalización  $\beta$ , existen diversas teorías, si bien es probable que la razón se encuentre en la contribución de varios factores. Algunos autores alegan que se debe a las diferencias que existen en la estructura esferulítica con respecto a la forma  $\alpha$ <sup>157</sup>. Mientras que las esferulitas de polipropileno  $\beta$  tienen un crecimiento lamelar radial relativamente sencillo, las esferulitas de polipropileno  $\alpha$  son más complejas y presentan un crecimiento lamelar radial y tangencial que origina un empaquetamiento superior y de mayor densidad<sup>155</sup>. Por ello la deformación de las estructuras  $\beta$  es más fácil y su comportamiento más dúctil.

Otra explicación a la mejora de la ductilidad y la tenacidad de la cristalización  $\beta$  se basa en la existencia de una mayor continuidad de la fase amorfa cuando tiene lugar la cristalización  $\beta$  de forma que aumenta el espesor de la interfase amorfa, que actúa de puente de unión entre los cristales formados. Esta continuidad estructural se refleja a nivel macroscópico en una ductilidad y tenacidad superiores<sup>112</sup>.

Por último, se ha hablado de la característica transformación  $\beta\alpha$  que tiene lugar en sistemas  $\beta$ -nucleados, cuya existencia ha sido descrita en la literatura. No obstante existe discusión sobre si la transformación  $\beta\alpha$  es causa de la elevada tenacidad de los sistemas  $\beta$ -PP o su consecuencia. Algunos autores defienden que la transformación tiene lugar cuando el sistema es deformado pasado su punto de fluencia, o bien cuando se produce una deformación rápida como un impacto. El cambio de una cristalización  $\beta$  menos densa a una estructura más empaquetada como la cristalización  $\alpha$  provoca la aparición de "microhuecos" estructurales, lo que va acompañado de una absorción de energía, contribuyendo a la tenacidad del sistema<sup>23,158,159,160</sup>. La formación de estos microhuecos o microporos está ampliamente demostrada y se ha utilizado comercialmente para la fabricación de filmes y membranas respirables<sup>98,161,162</sup>.

Otros autores defienden que la transición  $\beta\alpha$  es una consecuencia de la mayor tenacidad de la estructura cristalina  $\beta$ , ya que un impacto o una deformación de suficiente magnitud produce un incremento local de temperatura como consecuencia de la transformación de la energía plástica en calor, lo que induce la transición  $\beta\alpha$ <sup>154</sup>. Apoyando este argumento se ha

publicado que cuando la relación de estirado es inferior a 1.2 a 23 °C ó 1.6 a 100 °C no se detecta conversión de  $\beta$  a  $\alpha$ <sup>110,159</sup>, es decir, si no se produce una deformación lo suficientemente grande para producir la energía requerida para la transición  $\beta\alpha$ , ésta no tiene lugar. Parece que una transformación estructural de esa naturaleza implicaría una reordenación de las cadenas de iPP tan importante que hace dudar que pueda ocurrir debido a un incremento local de la temperatura producido por una pequeña deformación.

#### 1.4.5. Aplicaciones del polipropileno $\beta$ -nucleado

A nivel de procesos de transformación la nucleación  $\beta$  presenta algunas ventajas que han potenciado el desarrollo de aplicaciones de polipropileno  $\beta$ -nucleado. Por ejemplo en termoformado el polipropileno tiene que ser calentado hasta alcanzar una temperatura próxima a su fusión para poder reblandecer la pieza y darle forma mediante presión y vacío. Este intervalo de temperatura de procesado en un material  $\alpha$ -nucleado es estrecho y, si se calienta en exceso, la pieza puede combarse. Con polipropileno  $\beta$ -nucleado, la dualidad de temperaturas de fusión ensancha la ventana de procesado, disminuyendo el riesgo de combado. Además, la menor resistencia a la tracción en el punto de fluencia permite dar forma a la lámina con menor esfuerzo, reducir las tensiones internas de la pieza final y disminuir el tiempo de ciclo.

En aplicaciones de film biorientado o cast film la formación de microhuecos, que se consigue mediante la orientación, permite fabricar un film respirable con una estructura de celdilla abierta que, siendo impermeable al agua líquida, es altamente permeable al vapor<sup>161,162</sup>. También mejora la printabilidad en filmes, debido a que la tinta queda atrapada en los microporos. En esta línea otra aplicación interesante en polipropileno  $\beta$ -nucleado es el film biorientado con un alto grado de rugosidad superficial que se utiliza en capacitadores dieléctricos. La rugosidad superficial que se obtiene tras el estirado permite una mejor impregnación de aceites aislantes<sup>163</sup>. Estas características aplicadas a las fibras han permitido el desarrollo de tejidos protectores y membranas para aislamiento de tejados<sup>164,165</sup>.

Recientemente se ha patentado una nueva solución basada en una matriz  $\beta$ -nucleada de polipropileno combinada con fibras  $\alpha$ -cristalinas. La diferencia de temperaturas de fusión entre ambas formas cristalinas permite que se mantenga la estructura fibrilar a la vez que se consigue una excelente compatibilidad entre fibra y matriz, compitiendo en propiedades con PP reforzado con fibra de vidrio<sup>166</sup>.



En la aplicación de tubería, la tecnología de la  $\beta$ -nucleación permite mejorar las propiedades de resistencia –resistencia a la presión, resistencia al envejecimiento, propiedades de creep–, combinando una buena procesabilidad<sup>167</sup>.

## 1.5. OBJETIVO DE TESIS

El polipropileno es un polímero en continuo desarrollo y uno de sus potenciales se encuentra en la capacidad de modificación de su estructura mediante la copolimerización con otros comonómeros, lo que le confiere propiedades especiales. El comonómero actúa como defecto dando lugar a cristales más imperfectos y disminuyendo el grado de cristalinidad, siendo esta disminución dependiente del tipo y concentración de comonómero. Los copolímeros azar de polipropileno se utilizan en múltiples aplicaciones industriales, desde productos de inyección, tuberías, fibras y filmes.

Los copolímeros azar más comunes a nivel comercial son los copolímeros de etileno. El bajo precio del monómero y su elevada reactividad es la razón que justifica su elevada implantación industrial. Los copolímeros azar de 1-buteno poseen propiedades de interés para algunas aplicaciones donde se requieren copolímeros con buen comportamiento mecánico, como por ejemplo filmes con buena resistencia a la tracción y productos de inyección transparentes con buenas propiedades mecánicas. Otros tipos de copolímeros azar, como los copolímeros de 1-penteno y 1-hexeno, aunque tienen propiedades muy interesantes, tienen un interés comercial mucho más reducido, debido principalmente al elevado coste del monómero. Los terpolímeros son una familia de polipropilenos demandados en algunos segmentos del mercado de film donde que requiere un excelente comportamiento frente al sellado, aventajando a otros productos como los copolímeros de alto contenido en etileno y los copolímeros de 1-buteno.

Existen algunos trabajos en la literatura sobre los copolímeros de etileno y 1-buteno. No es así en el caso de los terpolímeros cuyo comportamiento es menos conocido. Dado el interés comercial que presentan y la falta de referencias bibliográficas, este trabajo pretende estudiar qué diferencias estructurales presentan los terpolímeros frente a los convencionales copolímeros de etileno y los menos convencionales copolímeros de 1-buteno, abordando diferentes metodologías de caracterización. Una vez analizada su estructura y cómo influye la naturaleza y la concentración de comonómero en ella, se ha relacionado dicha estructura con las propiedades macroscópicas de los polímeros. Los resultados se han recogido en el tercer capítulo de esta memoria.

Como se ha introducido en este capítulo, la presencia de un comonómero en la cadena de polipropileno facilita la aparición de la morfología cristalina  $\gamma$ . La presencia de esta morfología es responsable de las características y propiedades del material. Por ello se ha considerado de interés el estudio de copolímeros y terpolímeros que presenten, además de

las establecidas morfologías  $\alpha$  y  $\gamma$ , la tercera forma cristalina  $\beta$ , la cual se obtiene mediante nucleación heterogénea. En la literatura existen muy pocos trabajos que estudien la modificación  $\beta$  de copolímeros y ninguno sobre terpolímeros. Por ello, se ha dedicado el capítulo cuarto de esta tesis a explorar cómo evoluciona la morfología  $\beta$ , conseguida mediante la adición de un  $\beta$ -nucleante, en la gama de terpolímeros, comparándolos con copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno que tengan en mismo contenido global en comonomero. Para completar este capítulo se ha profundizado en el análisis del efecto de la velocidad y de la temperatura de cristalización sobre la estructura cristalina, debido a la importancia que tienen las condiciones de cristalización en la aparición de las distintas morfologías cristalinas.

Por último, dado que el comportamiento del polipropileno en la aplicación depende, no sólo de su naturaleza, sino también de las condiciones en las que ha sido transformado, en el quinto y último capítulo se ha realizado un estudio de cristalización en condiciones isotermas y dinámicas de los terpolímeros frente a los copolímeros y el homopolímero de referencia. El estudio de cristalización en condiciones isotermas está fundamentalmente dirigido al conocimiento del propio proceso de cristalización y a analizar qué diferencias existen entre los tres tipos de polímeros de polipropileno, mientras que el estudio de cristalización no isoterma, más próximo a las condiciones de procesado de los polímeros, tiene como objetivo predecir el nivel de cristalinidad y el tiempo asociado a dicho desarrollo.

## 1.6. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> C. Paolo. *J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem.* **2004**, *42*, (3), 396.
- <sup>2</sup> G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento Suppl.* **1960**, *15*, 40.
- <sup>3</sup> G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 399.
- <sup>4</sup> J. Tao, C. Wei, Z. Feng, L. Yuexiang. *Chinese J. Chem. Eng.* **2005**, *13*, (5), 604.
- <sup>5</sup> M.C. Sacchi, F. Forlini, I. Tritto, P. Locatelli, G. Morini, L. Noristi, E. Albizzati. *Macromolecules* **1996**, *29*, (10), 3341.
- <sup>6</sup> E. Albizzati, M. Galimberti. *Catalysis Today* **1998**, *41*, (1), 159.
- <sup>7</sup> J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Mingozi, E. Albizzati, O. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, (4), 1181.
- <sup>8</sup> P.C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi. *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *81*, 1.
- <sup>9</sup> F.J. Karol. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 563.
- <sup>10</sup> P. Locatelli. *Trends in Polymer Science.* **1992**, *2*, 87.
- <sup>11</sup> M.C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli. *Progress in Polymer Science.* **1990**, *16*, 331.
- <sup>12</sup> E. Pérez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña. *Polymer.* **1997**, *38*, 5411.
- <sup>13</sup> E. Pérez, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña, C. Aguilar, M.C. Martínez. *Polymer Eng. Sci.* **1991**, *31*, 1189.
- <sup>14</sup> A. Andersen, HG Cordes, J. Herwig, W. Kaminski, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, HJ Volmer. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- <sup>15</sup> H. Sinn, W. Kaminski. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- <sup>16</sup> H. Sinn, W. Kaminski, HJ Vollmer, R. Woldt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
- <sup>17</sup> W. Kaminsky, K. Kuper, HH Brintzinger, FRWP Wild. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- <sup>18</sup> J.A. Ewen, RL Jones, A. Racazi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.
- <sup>19</sup> W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, *4*, 417.
- <sup>20</sup> J. Herwing, W. Kaminsky. *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 464.
- <sup>21</sup> Polypropylene. *PERP Report.* Nexant Chem Systems. **2007**.
- <sup>22</sup> J. Varga. *J. Mat. Sci.* **1992**, *27*, 2557.
- <sup>23</sup> A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134.

- <sup>24</sup> "Structure-properties relationships in isotactic polypropylene. The influence of chain architecture and nucleation on crystallization, morphology and mechanical properties". D.W. van der Meer. *Tesis doctoral*. Twente University **2003**.
- <sup>25</sup> G. Natta, P. Corradini. *Nuovo Cimento Suppl.* **1960**, *15*, 40.
- <sup>26</sup> J. Arranz-Andrés, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Polymer J.* **2003**, *35*, 766.
- <sup>27</sup> D. Mileva, R. Androsch, H.J. Radusch. *Polym. Bull.* **2009**, *62*, 561.
- <sup>28</sup> D. Mileva, D. Cavallo, L. Gardella, G.C. Alfonso, G. Portale, L. Balzano, R. Androsch. *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 497.
- <sup>29</sup> M.L. Cerrada, M.J. Polo-Corpa, R. Benavente, E. Pérez, T. Velilla, and R. Quijada. *Macromolecules*, **2009**, *42*, (3), 702.
- <sup>30</sup> M.J. Polo-Corpa, R. Benavente, T. Velilla, R. Quijada, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1345.
- <sup>31</sup> B. Poon, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, S.P. Chum, A. Galeski. *Macromolecules* **2005** *38*, 1232.
- <sup>32</sup> B. Lotz, J. Ruan, A. Thierry, G.C. Alfonso, A. Hiltner, E. Baer. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5777.
- <sup>33</sup> C. De Rosa, S. Dello Iacono, F. Auriemma, E. Ciaccia, L. Resconi. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6098.
- <sup>34</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, P. Corradini, O. Tarallo, S. Dello Iacono, E. Ciaccia. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 80.
- <sup>35</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, D. De Luca, L. Resconi. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2172.
- <sup>36</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, G. Talarico, O. Ruiz de Ballesteros. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8531.
- <sup>37</sup> H. Palza, J.M. López-Majada, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1221.
- <sup>38</sup> J.M. López-Majada, H. Palza, J.L. Guevara, R. Quijada, M.C. Martínez, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **2006**, *44*, 1253.
- <sup>39</sup> H. Palza, J.M. López-Majada, R. Quijada, J.M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2259.
- <sup>40</sup> S.V. Meille, D.R. Ferro, S. Brückner. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 499.
- <sup>41</sup> P. Corradini, V. Petraccone, B. Dirozzi. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 299.
- <sup>42</sup> H. Awaya. *Polymer* **1988**, *26*, 591.
- <sup>43</sup> P. Juhasz, J. Varga, K. Belina, H. Marand. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69*, 561.

- <sup>44</sup> C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. **2004**, II, 41.
- <sup>45</sup> D. Fischer, R. Mulhaupt. *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195, 1433.
- <sup>46</sup> J. Suhm. *J. Mat. Chem.* **1998**, 8, 553.
- <sup>47</sup> E. Pérez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello. *Polymer* **1999**, 41, 341.
- <sup>48</sup> A.J. Lovinger. *J. Polym. Phys.* **1983**, 21, (1), 97.
- <sup>49</sup> R.A. Campbell, P.J. Phillips. *Polymer* **1993**, 34, 4809.
- <sup>50</sup> J. Suhm. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 553.
- <sup>51</sup> L. Mandelkern, *Farad. Disc. Chem. Soc.* **1979**, 68, 310.
- <sup>52</sup> F.J. Padden y H.D. Keith. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 1479.
- <sup>53</sup> T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, M. Thomas. *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, 37, (12), 1917.
- <sup>54</sup> B. Lotz, S. Graff, JC Wittmann. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1986**, 24, 2017.
- <sup>55</sup> R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, R. Mulhaupt. *Macromolecules* **1996**, 29, 8425.
- <sup>56</sup> J.M. Schultz. "Polymer crystallization. The development of crystalline order in thermoplastic polymers". Oxford University Press. *American Chemical Society*. Washington DC, **2001**.
- <sup>57</sup> "On the performance of Polypropylene. Between synthesis and end-use properties. Claudia Stern. *Tesis doctoral*. Universidad de Twente **2005**.
- <sup>58</sup> G. Guidetti, P. Busi, I. Giulianelli, R. Zanetti. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 757.
- <sup>59</sup> C. Marega, A. Marigo. *Mat. Eng.* **2002**, 13, (3), 337.
- <sup>60</sup> S. Laihonon, U.W. Gedde, P.E. Werner, J. Martínez-Salazar. *Polymer* **1997**, 3, 361.
- <sup>61</sup> K. Mezghani, P.J. Philips. *Polymer* **1998**, 39, 3735.
- <sup>62</sup> C. Ruiz-Orta, R. G. Alamo, *Polymer* **2012**, 53, 810.
- <sup>63</sup> D. Mileva, R. Androsch, S.S. Furani, B. Wunderlich. *Polymer* **2010**, 51, 5212.
- <sup>64</sup> S. Bruckner, S.V. Meille. *Nature* **1989**, 340, 455.
- <sup>65</sup> D. Mileva, R. Androsch, H.J. Radosch. *Polymer Bull.* **2008**, 61, 643.
- <sup>66</sup> R.G. Alamo, K. Jeon, R.L. Smith, E. Boz, K.B. Wagener, M.R. Bockstaller. *Macromolecules* **2008**, 41, 7141.
- <sup>67</sup> E. Boz, K.B. Wagener, A. Ghosal, R.Q. Fu, R.G. Alamo. *Macromolecules* **2006**, 39, 4437.
- <sup>68</sup> Z. Bartczak, V. Chiono, M. Pracella. *Polymer* **2004**, 45, 7549.
- <sup>69</sup> D. Mileva, R. Androsch, H.J. Radosch. *Polymer Bull.* **2009**, 62, 561.

- <sup>70</sup> S. Hosoda, H. Hori, K. Yada, S. Nakahara, M. Tsuji. *Polymer* **2002**, *43*, 7451.
- <sup>71</sup> Polypropylene: Structure, Blends and Composites. Vol I". J. Varga. Karger-Kocsis Ed. *Chapman & Hall*, London **1995**.
- <sup>72</sup> R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, P. Locatelli, Z. Fan, D. Zucchi. *Polym. Bull.* **1996**, *36*, 249.
- <sup>73</sup> J. Arranz-Andrés, J.L. Guevara, T. Velilla, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Polymer* **2005**, *46*, 12287.
- <sup>74</sup> M. Arnold, O. Henschke, J. Knorr. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 563.
- <sup>75</sup> L. Halasz, O.C. Vorster, K. Belina, P. Juhasz. *Plast. Rubber Compos.* **2004**, *33*, (5), 205.
- <sup>76</sup> K. Jeon, H. Palza, R. Quijada, R.G. Alamo. *Polymer* **2009**, *50*, 832.
- <sup>77</sup> R.G. Alamo, M.H. Kim, M.J. Galante, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4050.
- <sup>78</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, T. Circelli, R.M. Wymouth. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3622.
- <sup>79</sup> C. De Rosa, F. Auriemma. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9057.
- <sup>80</sup> A. Turner-Jones. *Polymer* **1966**, *7*, 23.
- <sup>81</sup> A. Turner-Jones. *Polymer* **1971**, *12*, 487.
- <sup>82</sup> L.I. Hosier, R.G. Alamo, P. Estesio, G.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5623.
- <sup>83</sup> K. Jeon, H. Palza, R. Quijada, R.G. Alamo. *Polymer* **2009**, *50*, 832.
- <sup>84</sup> R.G. Alamo, M.H. Kim, M.J. Galante, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4050.
- <sup>85</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, L. Resconni, I. Camurati. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6600.
- <sup>86</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, P. Corradini, O. Tarallo, S. Dello Iacono, E. Ciaccia, L. Resconi. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 80.
- <sup>87</sup> B. Poon, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, S.P. Chum, A. Galeski, E. Piorkowska. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1232.
- <sup>88</sup> B. Lotz, J. Ruan, A. Thierry, G.C. Alfonso, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A. Galeski. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5777.
- <sup>89</sup> G.P. Guidetti, P. Busi, I. Giulianelli. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, (9), 757.
- <sup>90</sup> C. Marega, A. Marigo. *Mater. Eng.* **2002**, *10*, (3), 337.
- <sup>91</sup> S. M. Hong, Y. Seo. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, (14), 3571.
- <sup>92</sup> C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1669.

- 
- <sup>93</sup> S. Nagasawa, A. Fujimori, T. Masuko, M. Iguchi. *Polymer* **2005**, *46*, 5241.
- <sup>94</sup> C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas. *J. Therm. Anal. and Cal.* **2002**, *68*, 61.
- <sup>95</sup> C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 2440.
- <sup>96</sup> G.S. Jang, W.J. Cho, C.S. Ha, W. Kim, H.K. Kim. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 424.
- <sup>97</sup> C. Marco, G. Ellis, M. Gómez, JM. Arribas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *1*, 587.
- <sup>98</sup> J. Varga. *J. Macromol. Sci. Phys.* **2002**, *41*, 1121.
- <sup>99</sup> P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith. *J. Polym. Sci. B, Pol. Phys.*, **1986**, *24*, 461.
- <sup>100</sup> Y. Mubarak, P. J. Martin, E. Harkin-Jones. *Plast. Rubber Compos.* **2000**, *29*, (7), 307.
- <sup>101</sup> H. I. Leugering. *Makromol. Chem.* **1967**, *109*, 204.
- <sup>102</sup> M. Fujiyama. *Intern. Polym. Process.* **1996**, *11*, 271.
- <sup>103</sup> M. Fujiyama. *Intern. Polym. Process.* **1995**, *10*, 172.
- <sup>104</sup> C. Mathieu, A. Thierry, I.C. Wittmann, B. Lotz. *J. Polym. Sci., Part B. Pol. Phys.* **2002**, *40*, 2504.
- <sup>105</sup> S. Rhadhakrisnan, M. Tapale, N. Shah, E. Rairkar, V. Shirodkar, H.P. Natu. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 1247.
- <sup>106</sup> G.Y. Shi, X.D. Zhang, Z.X. Qiu. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 583.
- <sup>107</sup> J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehreinstejn. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 2357.
- <sup>108</sup> T. Sterzynski, H. Oysaed. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 2004.
- <sup>109</sup> N. Ikeda, T. Kobayashi, L. Killough, Polypropylene '96. World Congress, Zürich, Switzerland, **1996**.
- <sup>110</sup> J. Scudla, M. Raab, J.K. Eichhorn, A. Strachota. *Polymer* **2003**, *44*, 4655.
- <sup>111</sup> C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas. *Tour. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 531.
- <sup>112</sup> J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1174.
- <sup>113</sup> R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, A. Lengalova. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1838.
- <sup>114</sup> A. Menyhárd, J. Varga, G. Molnár. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*, 625.
- <sup>115</sup> J. Varga, A. Menyhárd. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2422.
- <sup>116</sup> N. Behrendt, N. Mohmeyer, J. Hillenbrand, M. Klaiber, X.Q. Zhang, G.M. Sessler, H.W. Schmidt, V. Altstadt. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 650.



- 
- <sup>117</sup> Patente WO 04/072168.
- <sup>118</sup> Patente WO 03/102069.
- <sup>119</sup> J. Varga, K. Stoll, A. Menyhárd, Z. Horváth. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1469.
- <sup>120</sup> M. Dong, Z. Guo, J. Yu, Z. Su. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **2008**, 46, 1725.
- <sup>121</sup> N. Mohmeyer, H.W. Schmidt, P.M. Kristiansen, V. Altstadt. *Macromolecules* **2006**, 39, 5760.
- <sup>122</sup> Q. Lu, Q. Dou. *e-Polymers* **2008**, 076.
- <sup>123</sup> Q. Lu, Q. Dou. *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* **2008**, 47, 463.
- <sup>124</sup> Q. Dou. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111, 17.
- <sup>125</sup> Z. Zhang, C. Wang, Z. Yang, C. Chen, K. Mai. *Polymer* **2008**, 49, 5137.
- <sup>126</sup> Z. Yang, Z. Zhang, Y. Tao, K. Mai. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 3754.
- <sup>127</sup> C. Grein. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 118, (43), 104.
- <sup>128</sup> A. Duswalt, W.W. Cox, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.*, **1970**, 30, 93.
- <sup>129</sup> J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 56, 1047.
- <sup>130</sup> M. Dong, Z. Guo, Z. Su, J. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1374.
- <sup>131</sup> F.J. Padden, H.D. Keith. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 1439.
- <sup>132</sup> A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1977**, 15, 641.
- <sup>133</sup> J. Varga. *Ang. Makromol. Chem.*, **1982**, 104, 79.
- <sup>134</sup> B. Lotz, B. Fillon, A. Thierry and J.C. Whittmann, *Polym. Bull.* **1991**, 25, 101.
- <sup>135</sup> J. Varga. Polypropylene: Structure, Blends and Composites; Karger-Kocsis. Ed. Chapman and Hall. London **1995**; Vol 1.
- <sup>136</sup> J. Varga. *J. Therm. Anal.* **1989**, 35, 1891.
- <sup>137</sup> P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.*, **1986**, 24, 461.
- <sup>138</sup> Y. Mubarak, P. J. Martin, E. Harkin-Jones. *Plast. Rubber Compos.* **2000**, 29, (7), 307.
- <sup>139</sup> G. Shi, X. Zhang, Z. Qiu. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 583.
- <sup>140</sup> J. Varga, G. Garzó; *Acta Chim. Hung.* **1991**, 128, (3), 303.
- <sup>141</sup> J. Varga, Y. Fujiwara, A. Ille. *Period. Polytech. Chem.* **1990**, 34, 256.
- <sup>142</sup> J. Varga. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 2557.

- 
- <sup>143</sup> P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith. *J. Poly. Sci. B, Pol. Phys.*, **1986**, *24*, 461.
- <sup>144</sup> J. Garbarczyk, D. Paukszta. *Fibres and Textiles*, **2003**, *11*, (5), 50.
- <sup>145</sup> X. Chen, Y. Wang, X. Wang, Z. Wu. *Int. Polym. Process.* **1991**, *6*, 337.
- <sup>146</sup> J. Broda. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 1413.
- <sup>147</sup> R. Krache, R. Benavente, J.M. López-Majada, J.M. Pereña, M.L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6871.
- <sup>148</sup> J. Varga, F.J. Schulek-Toth. *Therm. Anal.* **1996**, *47*, 941.
- <sup>149</sup> X. Zhang, G. Shi. *Thermochim. Acta.* **1994**, *235*, 49.
- <sup>150</sup> M. Fujiyama. *Intern. Polym. Process.* **1998**, *13*, 291.
- <sup>151</sup> P. Juhasz, J. Varga, K. Belina. *J. Macromol. Sci., Phys. B* **2002**, *41*, 1173.
- <sup>152</sup> J.M. Crissman, *J. Polym. Sci. A-2*, **1969**, *7*, 389.
- <sup>153</sup> S. Mimami, Y. Tanone, M. Takayanagi, *Kozyo Kagaku Zasshi*, **1965**, *68*, 830.
- <sup>154</sup> T. Labour, C. Gauthier, R. Seguela, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange. *Polymer* **2001**, *42*, 7127.
- <sup>155</sup> T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, M. Thomas. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, (12), 1917.
- <sup>156</sup> Obadal, M.; Cermak, R.; Stoklasa, M. Petruchova. K. *Annu. Tech. Conf.- Soc. Plast. Eng.* **2003**, *61*, 1479.
- <sup>157</sup> G. Grein. *Adv. Polym Sci.* **2005**, *188*, 43.
- <sup>158</sup> R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, J. Heckova. *J. Eur. Polym J* **2006**, *42*, 2185.
- <sup>159</sup> J.X. Li, W.L. Cheung. *Polymer* **1998**, *39*, 6935.
- <sup>160</sup> E. Lezak, Z. Bartzak, A. Galeski. *Polymer* **2006**, *47*, 8562.
- <sup>161</sup> P. Jacoby, R.E. Lee. *SPE ANTEC Proceedings, Boston* **2005**.
- <sup>162</sup> S. Kim, E.B. Townsend. *SPE ANTEC Proceedings, Boston* **2005**.
- <sup>163</sup> M. Fujiyama. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 985.
- <sup>164</sup> Patentes US5594070, US5317035, US5236963, US5176953, US4975469.
- <sup>165</sup> Patentes EP0632095 B1, EP1291380 B1, EP1369221 A1.
- <sup>166</sup> Patente DE10237803.
- <sup>167</sup> Patente EP1312623 A1.

# **CAPÍTULO 2**

**METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**



# CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 2

<b>2.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>57</b>
2.1.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	57
2.1.1.	Síntesis de polímeros no nucleados.....	57
2.1.2.	Preparación de polímeros nucleados.....	58
2.1.3.	Preparación de películas o filmes.....	58
2.2.	CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y ESTRUCTURAL.....	60
2.2.1.	Cromatografía de permeación de gel.....	60
2.2.2.	Resonancia magnética nuclear.....	61
2.2.3.	Difracción de rayos X.....	68
2.2.4.	Calorimetría diferencial de barrido.....	72
2.2.5.	Microscopía óptica de luz polarizada.....	75
2.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	75
2.4.	PROPIEDADES MECÁNICAS Y ÓPTICAS.....	77
2.4.1.	Ensayo de tracción.....	77
2.4.2.	Propiedades mecanodinámicas.....	78
2.4.3.	Microdureza.....	82
2.4.4.	Propiedades ópticas.....	83
2.5.	REFERENCIAS.....	86



## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### 2.1.1. Síntesis de polímeros no nucleados

Todos los polímeros estudiados se han fabricado con un catalizador Ziegler Natta de 4ª generación en un reactor Büchi con un volumen de 1 litro, que trabaja a baja presión (5 barg) y a una temperatura de 70 °C. El reactor cuenta con un cromatógrafo que mide y controla la entrada del comonomero etileno, asegurando una relación de monómeros etileno/propileno constante durante la polimerización. La alimentación de 1-buteno se realiza al inicio de la reacción desplazando con propileno el contenido de una bureta de dosificación, que se utiliza para medir el volumen de 1-buteno que se requiere en la reacción.

En las Tablas 2.1 – 2.4 se recogen los materiales estudiados, con el código correspondiente y el contenido en comonomero, determinado mediante <sup>13</sup>C-RMN en el laboratorio de Analítica del Centro Tecnológico Repsol. La nomenclatura utilizada para nombrar a cada producto consiste en las siglas PR, que definen el tipo de polímero “Polipropileno Random (Azar)”, seguidas de las letras E ó B, para denominar el tipo de comonomero, etileno ó 1-buteno, y de la incorporación molar de comonomero.

CÓDIGO	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
HOMO	543,500	82,500	6,6

*Tabla 2.1: Homopolímero de referencia.*

CÓDIGO	% mol C <sub>2</sub>	% wt C <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
PRE2.5	2.5	1.7	323,000	90,000	3.6
PRE4.8	4.8	3.3	385,000	87,500	4.4
PRE8.9	8.9	6.1	617,000	124,500	5.0

*Tabla 2.2: Gama de copolímeros de etileno.*

CÓDIGO	% mol C <sub>4</sub>	% wt C <sub>4</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
PRB1.6	1.6	2.1	717,000	135,500	5.3
PRB5.0	5.0	6.6	523,000	122,000	4.3
PRB8.8	8.8	11.4	629,500	147,000	4.3

*Tabla 2.3: Gama de copolímeros de 1-buteno.*

CÓDIGO	% mol C <sub>2</sub>	% mol C <sub>4</sub>	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PI (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
PRE1.0B1.0	1.0	1.0	261,500	89,000	2.9
PRE1.5B3.0	1.5	3.0	249,000	59,000	4.2
PRE4.2B5.6	4.2	5.6	638,000	173,000	3.7

**Tabla 2.4:** Gama de terpolímeros.

### 2.1.2. Preparación de polímeros nucleados

Con el objetivo de profundizar en el estudio de las morfologías cristalinas, se ha seleccionado una muestra de cada gama de productos y se han mezclado con un agente  $\beta$ -nucleante para inducir la aparición de forma  $\beta$ . La mezcla y homogeneización de polímeros y aditivos se ha realizado en una extrusora Haake de tornillos corrotantes, a una temperatura de 190 °C, con una velocidad de tornillo de 40 rpm y un tiempo de mezclado de 4 minutos.

Como agente  $\beta$ -nucleante se ha utilizado N,N-dicyclohexyl-2,6-naphtaleno dicarboxamida, comercializado por RiKA con el nombre comercial de NU100. La concentración utilizada ha sido de 500 ppm. Adicionalmente todas las mezclas contienen 2000 ppm de un agente estabilizante, consistente en una mezcla binaria de Irganox 1010 e Irgafos 168 en proporción 1:1.

Los productos seleccionados se recogen en la Tabla 2.5, junto con sus pesos moleculares medidos mediante cromatografía de permeación de gel.

Código	% mol comonomero	% wt comonomero	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PI
HOMONU005	0	0	543,500	82,500	6.6
PRE4.8NU005	4.8 % C <sub>2</sub>	3.3 % C <sub>2</sub>	385,000	88,000	4.4
PRB5.0NU005	5.0 % C <sub>4</sub>	6.6 % C <sub>4</sub>	523,000	122,000	4.3
PRE1.5B3.0NU005	4.5 % C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub>	5.0 % C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub>	249,000	59,000	4.2

**Tabla 2.5:** Gama de polímeros nucleados.

### 2.1.3. Preparación de películas o filmes

Con dichas muestras se han fabricado películas fundiendo el polímero a 200 °C, bajo presión de 20 barg entre platos de acero y poliimida, en una prensa Collin de temperatura



programable en ambos platos. Los filmes han sido enfriados mediante dos tipos de tratamiento:

- Tratamiento Q: Enfriamiento rápido desde el fundido a temperatura ambiente mediante el uso de platos refrigerados con agua. La velocidad de enfriamiento es aproximadamente de 200 °C/min.
- Tratamiento S: Enfriamiento lento desde el fundido a temperatura ambiente. La velocidad de enfriamiento es aproximadamente de 2 °C/min.

Todas las películas se mantuvieron a temperatura ambiente al menos 24 horas tras su moldeo por compresión, antes de iniciar su caracterización y estudio.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR Y ESTRUCTURAL

### 2.2.1. Cromatografía de permeación de gel

La determinación de los pesos moleculares ( $M_w$  y  $M_n$ ) así como de la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) ha sido realizada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) o cromatografía de exclusión por tamaño molecular (SEC). Esta técnica consiste en la elución del polímero en disolución a través de una columna rellena de un gel microporoso que retiene los solutos en función de su tamaño, de manera que las macromoléculas del polímero se separan de acuerdo a su tamaño molecular. Las cadenas de mayor tamaño se retienen menos en el gel y eluyen primero, mientras que las de menor tamaño molecular quedarán retenidas en la columna. Si se considera que el tamaño de la macromolécula es función de su peso molecular, el orden o el tiempo de elución se puede relacionar con el peso molecular. De este modo, cuanto menor sea el tiempo de elución, mayor será el peso molecular de la macromolécula.

A la salida de la columna se registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción eluída, que determina la concentración de dicha fracción. Mediante dos detectores, (un refractómetro diferencial y un viscosímetro multicapilar), se determina la concentración de polímero que eluye. De manera que se establece una correlación concentración-peso molecular, que permite determinar la distribución de pesos moleculares. Mediante el uso de cálculos estadísticos es posible obtener parámetros como pesos moleculares promedio o el índice de polidispersidad.

Peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ): Este promedio se basa en el hecho de que cuanto mayor sea la macromolécula, mayor será la fracción en peso total que representa. Corresponde a los resultados obtenidos por técnicas que dependen del tamaño de la macromolécula, como por ejemplo, en medidas de la viscosidad de soluciones diluidas o en medidas de difusión de la luz.

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} = \frac{\sum_i M_i \cdot W_i}{\sum_i W_i} = \sum M_i \cdot w_i$$

**Ecuación 2.1**

Donde  $N_i$  es el número de moléculas,  $W_i$  es el peso de la especie y  $M_i$  y  $w_i$  son el peso molecular y la fracción en peso de la especie  $i$  respectivamente.

Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ): Se refiere al número de moléculas, grupos funcionales o partículas, que se hallan en un peso determinado de muestra. Se expresa como el peso de todas las macromoléculas dividido por el número de macromoléculas:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \sum M_i \cdot x_i$$

**Ecuación 2.2**

Siendo  $M_i$  el peso molecular de la especie  $i$  que depende del grado de polimerización,  $W_i$  el peso total de la especie  $i$  y  $x_i$  la fracción en número de dicha especie.

El índice de polidispersidad ( $IP$ ) es la relación existente entre  $M_w$  y  $M_n$  e indica la anchura de la distribución de los pesos moleculares:

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

**Ecuación 2.3**

Las distribuciones de pesos moleculares fueron determinadas mediante un equipo GPC-PL-220 de la marca Polymer Lab, con detector de índice de refracción acoplado en línea con un detector viscosímetro multicapilar, para la determinación de valores de viscosidad. El procedimiento de calibración universal se lleva a cabo con una serie de poliestirenos patrón. Como disolvente se utiliza TCB (triclorobenceno) a 145°C a un caudal de 1.0 ml/min. El error experimental de la técnica se estima en un 15%.

### 2.2.2. Resonancia magnética nuclear

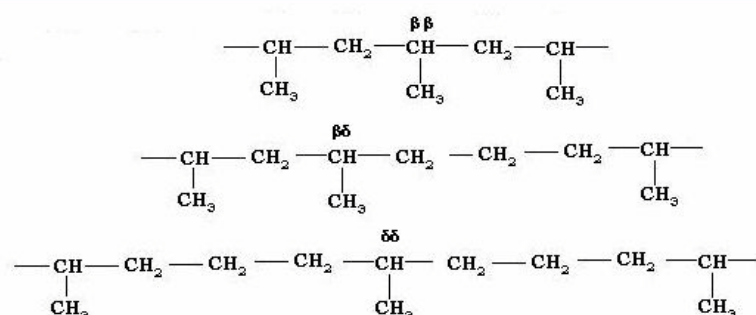
La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica de absorción que se basa en registrar la intensidad de una radiación electromagnética que emerge de la muestra, después de la interacción con ella, en función de la longitud de onda, frecuencia o energía de la radiación. Las frecuencias que se utilizan están en el rango de las ondas de la radio y la interacción se produce aplicando un campo electromagnético al sistema de

espines nucleares, lo que conduce a un desdoblamiento de los niveles de energía. A continuación se inducen transiciones entre ellos mediante la aplicación de una radiofrecuencia (campo magnético variable). La resonancia que se produce y los posteriores fenómenos de relajación hacia el equilibrio, que dependen de la estructura del material, se presentan en forma de espectro de ondas sinusoidales (F.I.D.), el cual, mediante la transformada de Laplace, se convierte en un espectro característico de RMN.

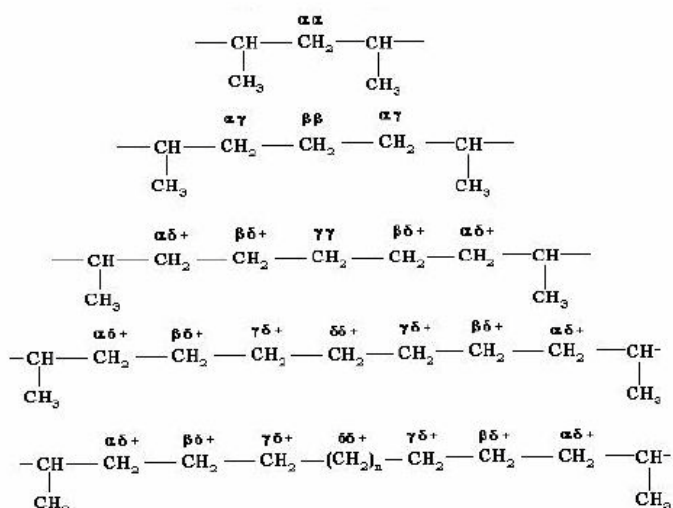
Los únicos núcleos que pueden absorber radiación electromagnética son aquellos que tienen un número cuántico de spin diferente de cero ya que poseen momento magnético dipolar y pueden desarrollar diferentes estados cuánticos.

### Caracterización de copolímeros propileno/etileno por $^{13}\text{C}$ -RMN

A continuación se describe el procedimiento para la interpretación de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de un copolímero propileno/etileno, fundamental para conocer cuáles son los porcentajes de cada una de las triadas así como los contenidos finales de etileno y propileno en la muestra. Estos valores de las triadas permitirán posteriormente determinar por distintos métodos cuales son las relaciones de reactividad y los tipos de copolímeros obtenidos. En la Figura 2.1 y Figura 2.2 se presentan la nomenclatura y secuencia de los grupos cuya asignación posterior permitirá determinar la microestructura de los copolímeros.

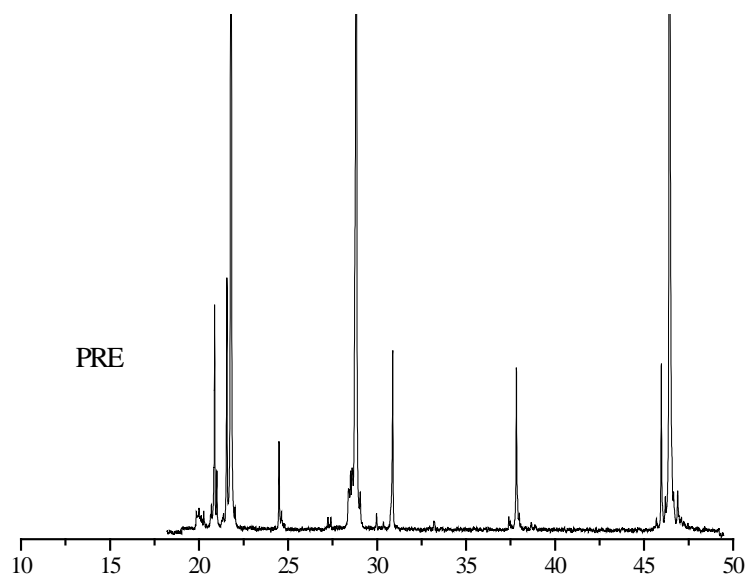


**Figura 2.1:** Nomenclatura de los grupos CH para la caracterización de los copolímeros de etileno mediante el análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN.



**Figura 2.2:** Nomenclatura de los grupos CH<sub>2</sub> para la caracterización de los copolímeros de etileno mediante el análisis de <sup>13</sup>C-RMN.

La asignación de las diferentes resonancias se ha llevado a cabo según la metodología desarrollada en Repsol YPF por el grupo de análisis estructural teniendo en cuenta los estudios realizados por Randall y Kakugo<sup>1,2</sup>. En la Tabla 2.6, se asignan las señales en función del disolvente utilizado, triclorobenceno (TCB) ó tricloroetileno deuterado (TCE-d<sub>2</sub>). La Figura 2.3 muestra un espectro de <sup>13</sup>C-RMN característico de un copolímero de etileno.



**Figura 2.3:** Espectro de <sup>13</sup>C-RMN característico de un copolímero de etileno.

$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	Asignación
TCB	TCE-d <sub>2</sub>	
46.52	46.60	CH <sub>2</sub> ( $\alpha\alpha$ )
37.91	37.98	CH <sub>2</sub> ( $\alpha\gamma$ )
37.89	37.94	
37.51	37.58	CH <sub>2</sub> ( $\alpha\delta+$ )
37.46	37.50	
33.22	33.29	CH <sub>2</sub> ( $\delta\delta$ )
30.95	30.97	CH <sub>2</sub> ( $\beta\delta$ )
30.77	30.76	CH <sub>2</sub> ( $\gamma\gamma$ )
30.36	30.38	CH <sub>2</sub> ( $\gamma\delta^+$ )
29.98	29.98	CH <sub>2</sub> ( $\delta^+\delta^+$ )
28.91	28.97	CH <sub>2</sub> ( $\beta\beta$ )
27.43	27.44	CH <sub>2</sub> ( $\delta\delta$ )
24.85	24.89	CH <sub>2</sub> ( $\beta\delta^+$ )
24.71	24.74	CH <sub>2</sub> ( $\beta\beta$ )
24.56	24.61	
21.83	21.94	CH <sub>3</sub>
21.61	21.72	
20.92	21.02	
19.97	20.11	

**Tabla 2.6:** Desplazamientos químicos del espectro de <sup>13</sup>C-RMN para copolímeros etileno/propileno.

De esta asignación es posible el cálculo de la concentración relativa de las diferentes diadas y triadas que posteriormente determinen los contenidos en etileno y propileno de la muestra total. Por lo tanto la concentración relativa de las diferentes triadas puede calcularse mediante las expresiones siguientes:

$$PPP = [\text{CH} (\beta\beta) + \text{CH}_2 (\alpha\alpha)]/2$$

$$PEP = \text{CH}_2 (\beta\beta)$$

$$PPE + EPP = \text{CH} (\beta\delta)$$

$$PEE + EEP = \text{CH}_2 (\alpha\gamma) = \text{CH}_2 (\beta\delta+)$$

$$EPE = \text{CH} (\delta\delta)$$

$$EEE = \frac{1}{2} \text{CH}_2 (\delta+\delta+) + \frac{1}{4} \text{CH}_2 (\gamma\delta+)$$

Y de los valores obtenidos se puede calcular la concentración total de monómeros:

$$[P] = PPP + (PPE + EPP) + EPE$$

$$[E] = EEE + (EEP + PEE) + PEP$$

El mismo tipo de análisis puede realizarse utilizando un análisis de diadas:

$$PP = \text{CH}_2 (\alpha\alpha)$$

$$PE + EP = \text{CH}_2 (\alpha\delta) + \text{CH}_2 (\alpha\gamma)$$

$$EE = \frac{1}{2} [\text{CH}_2 (\beta\delta+) + \text{CH}_2 (\delta+\delta+)] + \frac{1}{4} \text{CH}_2 (\gamma\delta+)$$

Y de los valores obtenidos se puede calcular la concentración total de monómeros:

$$[P]=PP + \frac{1}{2} (PE+EP)$$

$$[E]=EE + \frac{1}{2} (PE+EP)$$

Es posible establecer finalmente la siguiente relación entre las diadas y las triadas:

$$PP= PPP+1/2 \cdot (PPE+EPP)$$

$$EE= EEE+1/2 \cdot (EEP+PEE)$$

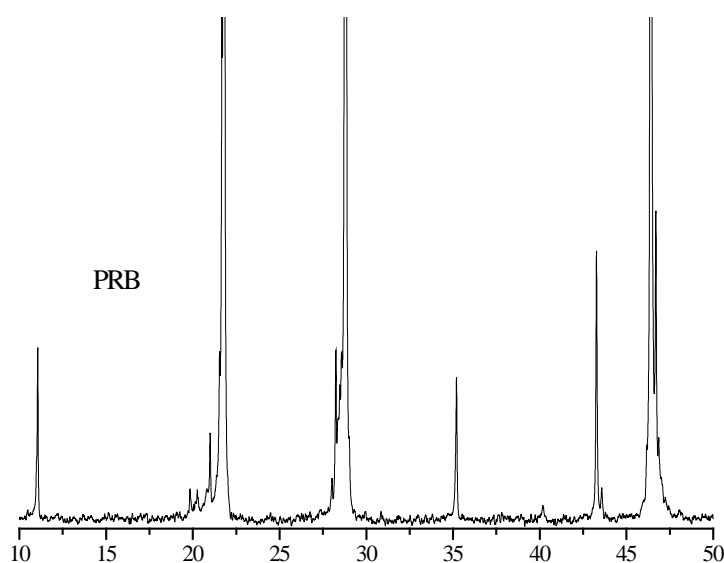
$$EP+PE= 2 \cdot PEP+(EEP+PEE)$$

En el caso de los copolímeros de 1-buteno, cuyo espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN característico se muestra en la Figura 2.4, la asignación de las triadas se ha realizado teniendo en cuenta el rango de desplazamientos químicos que se muestran en la Tabla 2.7<sup>3</sup>. El disolvente utilizado es triclorobenceno (TCB) ó tricloroetileno deuterado (TCE-d<sub>2</sub>). Las asignaciones que se han realizado están en línea con los trabajos reportados por Zhang<sup>4,5,6</sup>. Y de los valores obtenidos se puede calcular la concentración total de monómeros:

$$[P]= PPP + BPB + PPB$$

$$[B]= PBP + PBB + BBB$$

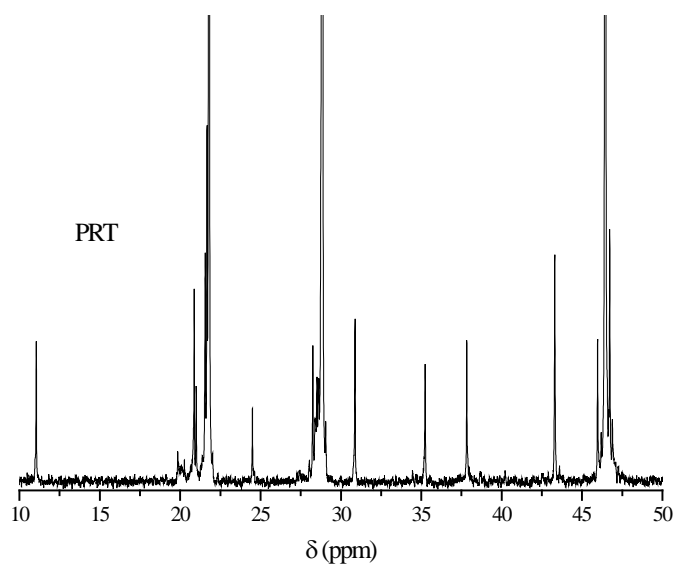
En el caso de los terpolímeros, cuyo espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN característico se muestra en la Figura 2.5, la asignación de las triadas se ha realizado teniendo en cuenta el rango de desplazamientos químicos que se muestran en la Tabla 2.83. La complejidad de estos productos dificulta la asignación de algunas señales, debido al solapamiento entre ellas. En estos casos se ha tomado el criterio de asignar solo aquellas triadas que se vean confirmadas por la aparición de señales para los tres carbonos, CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>.



**Figura 2.4:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN característico de un copolímero de 1-buteno.

Intervalo $\delta$ (ppm)		Asignación triada
10.75	10.91	BBB
10.91	11.00	PPB
11.00	11.01	PBB
11.01	11.16	PBP
19.75	21.57	PPP
21.57	21.61	BPB
21.57	21.70	PPB
21.70	22.07	PPP
27.62	27.84	BBB
27.84	28.09	PBB
28.10	28.30	PBP
28.30	28.38	PBP
28.32	28.92	PPP+PPB
28.92	29.11	BPB
34.84	35.00	BBB+PBB+PBP
35.08	35.31	BBB+PBB+PBP
40.04	40.30	BB (BBB+0,5·PBB)
43.16	43.42	PPBP+PPBB
43.42	43.71	BPBP+BPBB
46.05	46.56	PPP
46.56	46.84	PPB
46.75	46.97	PPP
46.89	47.15	BPPB

**Tabla 2.7:** Desplazamientos químicos del espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para copolímeros 1-buteno/propileno.



**Figura 2.5:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN característico de un terpolímero.



Intervalo $\delta$ (ppm)		Asignación triada
10.75	10.91	BBB
10.91	11.00	PPB
11.00	11.01	PBB+BBE
11.01	11.16	PBP
11.18		EBE
19.70	21.57	PPP
21.57	21.61	BPB+PPB
21.61	21.70	PPB
21.70	22.07	PPP
24.24	24.39	BEB
24.50	24.90	PEP
24.54	24.56	BEB
26.68		EBE
26.80		BBE
27.10		BBEE
27.20	27.50	EEP
27.27		EBEE
27.28		PPEE
27.43		EPEE
27.62	27.84	BBB
27.84	28.09	PBB
28.10	28.20	PBP
28.20	29.30	PPP+PBP
28.30	28.38	PBP
28.32	28.92	PPP+PPB
28.92	29.11	BPB
29.90	30.50	EEE
30.36		PEEE
30.47		BEEE
30.70	30.80	PEEP
30.80	30.90	PPE
30.92		BEEB
30.95		EPP
33.10	33.30	EPE
34.01		BBEE
34.33		EBEE
34.49		EBEB
34.81		BBEB
34.84	35.00	BBB+PBB+PBP
34.98		BBB
35.08	35.31	BBB+PBB+PBP
37.20	37.70	EEP
37.24		BBE
37.46		PPEE
37.51		EPEE
37.70	38.10	PEP
37.91		PPE
38.98		EBBEM
39.28		EBBER
39.56		BBBE
39.61		EBE
40.04	40.30	BB
43.16	43.42	PPBP+PPBB
43.42	43.71	BPBP+BPBB
45.50	47.20	PPP
45.77		EPPE
46.06		PPPE
46.56	46.84	PPB
46.89	47.15	BPPB

**Tabla 2.8:** Desplazamientos químicos del espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para terpolímeros.

Y de los valores obtenidos se puede calcular la concentración total de monómeros:

$$[E] = \text{EEE} + \text{EEP} + \text{PEP} + \text{BEB} + \text{EEB}$$

$$[B] = \text{BBB} + \text{BBP} + \text{PBP} + \text{BBE} + \text{EBE}$$

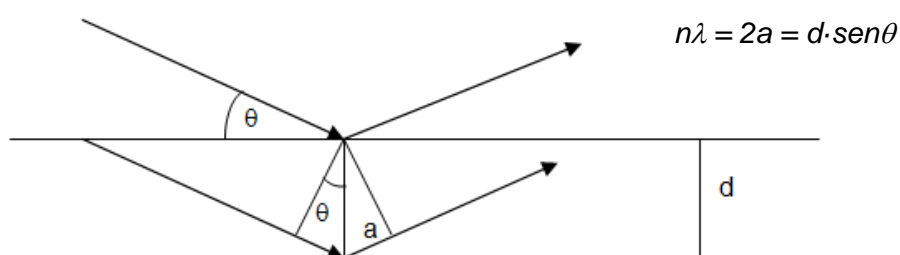
$$[P] = \text{PPP} + \text{PPE} + \text{BPB} + \text{PPB} + \text{EPE} + \text{EPB}$$

La distribución de triadas y contenido total de cada uno de los monómeros en los copolímeros fueron determinados integrando los espectros obtenidos con un espectrómetro BRUKER Avance DPX-300 operando a 75.4 MHz y a una temperatura de 100°C (373K). Las muestras se disuelven en 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Los desplazamientos químicos de las señales se referencian con la señal del CH<sub>3</sub> isotáctico del polipropileno a 21,8 ppm. Los ensayos se llevan a cabo utilizando una anchura de pulso de 30° y una ventana espectral de 7500 Hz. El número de barridos acumulados depende de la isotacticidad del polipropileno o de la cantidad de comonómero presente en el caso de los copolímeros, y oscila entre los 1000 y los 4000 pulsos.

### 2.2.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy valiosa para la caracterización estructural de polímeros semicristalinos como el polipropileno, ya que es capaz de distinguir entre estados ordenados y desordenados<sup>7,8</sup>. Los rayos X poseen longitudes de onda del orden de las distancias interatómicas, por lo que resultan óptimas para determinar la configuración espacial de estructuras moleculares que se hallen en forma cristalina.

Si un haz monocromático de rayos X, con una longitud de onda  $\lambda$ , incide sobre un cristal con un cierto ángulo de incidencia  $\theta$ , los planos cristalográficos de la muestra reflejarán los rayos X y producirán interferencia constructiva sólo cuando se cumpla la condición de Bragg:



**Figura 2.6:** Representación de la condición de difracción de Bragg.

Las direcciones de los rayos X difractados están relacionadas con la forma y dimensiones de la celdilla unidad de la red cristalina y la intensidad de las señales de difracción depende de la disposición de los átomos en la celdilla unidad. En las zonas amorfas la dispersión tiene lugar en todas las direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles que dan lugar a un pico muy difuso que se identifica como “halo amorfo”.

La difracción de ángulos altos WAXS se refiere a aquellos fenómenos de difracción que se recogen a un ángulo  $2\theta > 3^\circ$ . El ángulo de difracción  $2\theta$  está relacionado con la distancia de planos difractantes mediante la ley de Bragg. En la región de ángulos altos se obtiene información sobre las distancias intermoleculares de unos pocos nanómetros.

Los difractogramas de todas las muestras se obtuvieron en un difractómetro Bruker. Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente en un intervalo de  $2\theta$  entre  $3^\circ$  y  $43^\circ$ , utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . La adquisición tiene lugar por reflexión.

El cálculo del grado de cristalinidad en cada muestra se ha realizado sustrayendo el halo amorfo<sup>9</sup>, por comparación con un difractograma, obtenido en el mismo equipo, de un polipropileno completamente amorfo<sup>10,11</sup>. En este caso hay que tener en cuenta que los comonomeros cocristalizan y que el halo amorfo que tenemos corresponde a un homopolímero de PP amorfo<sup>10</sup> y a un copolímero de PP con un 48% mol (38.1% peso) de etileno<sup>12</sup>, los cuales se han utilizado para estimar un halo amorfo específico para cada copolímero, en función de su contenido en peso de comonomero, con el fin de calcular la contribución de la fracción amorfa en los tres tipos de copolímeros. Para ello se ha utilizado la siguiente relación, tomando como ejemplo un copolímero con un contenido en comonomero de 1.7 % en peso:

$$\text{Amorfo}_{\text{COPO } 1.7\% \text{wt}} = (1 - 1.7/38.1) * \text{Amorfo}_{\text{HOMO}} + (1.7/38.1) * \text{Amorfo}_{\text{COPO } 38.1\% \text{wt}}$$

#### ***Ecuación 2.4***

Mediante este cálculo se obtiene el halo amorfo que corresponde a cada copolímero, y se ajusta a la muestra. A continuación se sustrae el halo amorfo de la muestra en el rango  $2\theta = 3 - 35^\circ$ . El error estimado en el cálculo de la cristalinidad es de  $f_c \pm 0.04$ .

Dependiendo de las condiciones de procesado y de la naturaleza del polipropileno, pueden encontrarse picos de Bragg correspondientes a las distintas estructuras cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  o

$\gamma$ <sup>13,14,15</sup>. Para poder obtener la contribución de las diferentes estructuras cristalinas, una vez abstraído el halo amorfo, siguiendo un método similar al utilizado por Turner-Jones<sup>16</sup> y otros autores<sup>9</sup>, se lleva a cabo la deconvolución de los picos presentes en el difractograma mediante el programa Peak Fit 4.0, ajustando cada uno de los picos a una función de tipo Voigt.

El contenido de la forma cristalina  $\gamma$  se determina a partir de las áreas o las alturas de los picos característicos, correspondientes a cada una de las estructuras cristalinas, a través de la Ecuación 2.5.

$$K_{\gamma} = \frac{H_{\gamma 3}}{H_{\gamma 3} + H_{\alpha 3}}$$

**Ecuación 2.5:** Cálculo contenido relativo en morfología ortorrómbica  $\gamma$ .

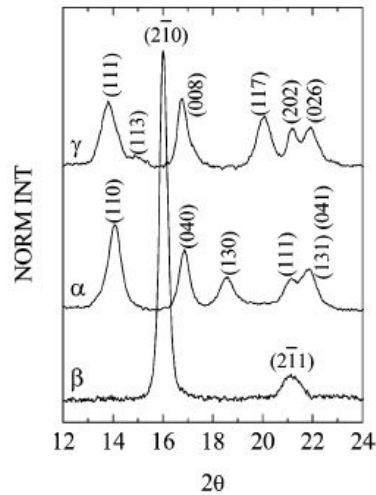
Donde  $H_{\gamma 3}$  es la altura de la difracción  $\gamma$  (117), y  $H_{\alpha 3}$  es la altura del pico de la morfología  $\alpha$ , que aparecen a 18.6° y corresponde a la difracción de la morfología  $\alpha$  con índices de Miller (130).

El contenido en morfología  $\beta$  se calcula mediante la Ecuación 2.6<sup>13</sup>.

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + [H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3}]}$$

**Ecuación 2.6:** Cálculo del contenido relativo en morfología ortorrómbica  $\beta$ .

Donde  $H_{\beta 1}$  es la altura de la difracción  $\beta$  más intensa, que aparece a 15.9° y corresponde al plano con índices de Miller (210), y  $H_{\alpha 1}$ ,  $H_{\alpha 2}$  y  $H_{\alpha 3}$  son las alturas de los tres primeros picos de la morfología  $\alpha$ , que aparecen a 14.1, 16.9 y 18.6° respectivamente y corresponden a las difracciones de la morfología  $\alpha$  con índices de Miller (110), (040) y (130) respectivamente. En la Figura 2.7 se recogen las difracciones de las morfologías puras  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , con sus índices de Miller.



**Figura 2.7:** Difractogramas de las morfologías puras  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  con sus índices de Miller.

Es posible realizar una aproximación al cálculo de la proporción de  $\beta$ , ya que se ha demostrado que la integración de la señal más intensa, correspondiente a la difracción (210), constituye un 70% de la integración del difractograma completo<sup>25</sup>. En base a esta aproximación, la Ecuación 2.7 proporciona el contenido absoluto de estructura  $\beta$ .

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta 1}}{70\%}$$

**Ecuación 2.7:** Cálculo aproximado del contenido absoluto en morfología ortorrómbica  $\beta$ .

El valor de  $K_{\beta}$  y  $K_{\gamma}$  calculados a través de los métodos mencionados puede obtenerse tanto de las alturas como de las áreas de los picos<sup>13,17,18</sup>. Dichos métodos deben considerarse como un cálculo aproximado ya que consideran únicamente algunos picos seleccionados, y no todo el difractograma. Otros métodos referidos en la literatura adolecen de la misma aproximación<sup>19</sup>.

A partir de los difractogramas WAXS también es posible determinar el tamaño del cristal en una de las direcciones de crecimiento. En este trabajo se ha estimado la dirección (110),  $l_c^{110}$ , teniendo en cuenta la anchura del pico a la mitad de la altura (intensidad) de la difracción centrada en  $2\theta = 14^\circ$ , empleando para ello la ecuación de Scherrer, después de hacer las correcciones oportunas por el ensanchamiento instrumental<sup>8</sup>.

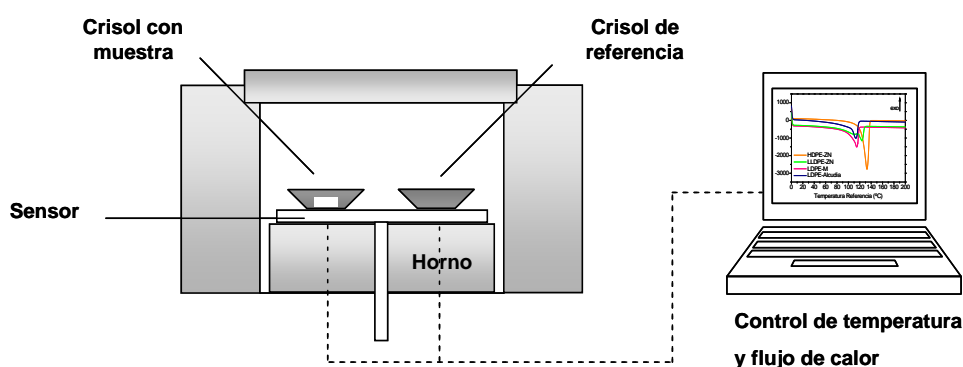
$$l_c^{110} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_0 \cdot \cos\theta}$$

**Ecuación 2.8:** Ecuación de Scherrer.

Donde  $\beta_0$  es la anchura del pico a media altura,  $k$  es una constante con un valor de 0.94 y la longitud de onda  $\lambda = 0.154$  nm.

#### 2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido o más comúnmente conocida como DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica que permite el estudio de las transiciones de fase en los materiales polímeros<sup>20,21</sup>. El equipo mide la diferencia entre el flujo de calor aplicado a la muestra y el aplicado a un crisol de referencia, cuando se someten a un programa de temperatura controlado. En la Figura 2.8 se muestra un esquema de una unidad básica de DSC.



**Figura 2.8:** Esquema de un calorímetro diferencial de barrido DSC<sup>22</sup>.

El registro de un DSC consiste en la representación en función del tiempo de la diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra de estudio y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición por el material considerado, obteniéndose máximos o mínimos para los diferentes cambios físicos o químicos. Se trata de una técnica cuantitativa dado que el área confinada por la curva es directamente proporcional al cambio de energía involucrado en el proceso en estudio.

Los polímeros semicristalinos como el polipropileno presentan al menos dos transiciones de fase durante un proceso de calentamiento: la transición vítrea asociada a la fase amorfa

del material, y la fusión de las entidades cristalinas al estado isotrópico fundido. Por tanto exhiben una temperatura de transición vítrea  $T_g$ , una temperatura de fusión  $T_m$ , y una temperatura de cristalización  $T_c$ . Mediante la calorimetría se pueden determinar de forma directa la temperatura de transición vítrea  $T_g$  -asociada a las zonas amorfas-, la temperatura de fusión  $T_m$  -asociada a las regiones cristalinas- y la temperatura de cristalización  $T_c$  -en polímeros con capacidad para cristalizar-, así como todas las energías asociadas a cada una de esas transiciones.

La temperatura de transición vítrea es la característica más importante de los polímeros y está asociada a la fase amorfa. Se considera una transición de segundo orden en la que se produce un cambio en el calor específico ( $C_p = q/\Delta T$ ), el coeficiente de expansión cúbica ( $\alpha$ ) o la compresibilidad isotérmica ( $\kappa$ ) y corresponde a la transición del estado amorfo vítreo al isotrópico fundido. A temperaturas por debajo de la  $T_g$  las cadenas poliméricas tienen poca movilidad, se puede decir que están “congeladas”. Al aumentar la temperatura y alcanzar la  $T_g$  las cadenas pueden moverse, produciendo un cambio en la conformación estructural del polímero, gracias al aporte energético generado por el aumento de temperatura. El material sufre un cambio físico ya que pasa de ser un material vítreo y relativamente denso a presentar una textura blanda y flexible. En la curva calorimétrica la transición vítrea se manifiesta como un proceso endotérmico en forma de escalón.

La fusión es una transición de primer orden y su localización y magnitud muestran características especiales que son identificativas de la naturaleza molecular del polímero. La posibilidad de que un polímero se presente en estado cristalino está favorecida por la existencia de un alto grado de regularidad estructural. El proceso de cristalización tiene lugar a una temperatura  $T_c$ , comprendida entre la  $T_g$  y la  $T_m$ . La calorimetría permite observar el proceso de fusión y su inverso de cristalización, apareciendo en la curva calorimétrica como un fenómeno endotérmico y exotérmico respectivamente. La localización de la temperatura de cristalización  $T_c$  y de fusión  $T_m$  y la magnitud de los procesos asociados proporciona información sobre las características de los cristales, como el tamaño, la distribución de tamaños cristalinos, la cristalinidad del material, el tipo de cristalización y el grado de perfección cristalina.

La cristalinidad de un material semicristalino se calcula según la ecuación siguiente<sup>20</sup>:

$$f_c^{DSC} (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

**Ecuación 2.9**

Donde  $f_c$  (%) es el porcentaje de material cristalino,  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión de nuestro material (en J/g) y  $\Delta H_f^0$  es la entalpía de fusión del componente puro 100% cristalino (en J/g). En este trabajo se ha empleado el calor de fusión del polipropileno 100% cristalino medido mediante WAXS, reportado en la literatura para la modificación  $\alpha$ , 167 J/g<sup>23,24,25</sup>.

Varios autores han realizado medidas del valor de  $\Delta H^{100\%}$  para la modificación  $\alpha$ . El valor más citado en la literatura para la entalpía de fusión del iPP 100% cristalino es 209 J/g, obtenido a partir de sistemas polímero-disolvente<sup>26,27</sup>. No obstante este valor da lugar a valores de cristalinidad inferiores a los obtenidos mediante difracción de rayos X, atribuyendo la diferencia a la interfase cristalina<sup>28</sup>. Otros autores han obtenido valores de 221 J/g<sup>29</sup> y 177<sup>30</sup> J/g. Dado que las técnicas de ajuste en el cálculo de la cristalinidad mediante rayos X han sido afinadas, se ha considerado más apropiado utilizar el valor de  $\Delta H^{100\%}$  de 167 J/g ya que permite aproximar los resultados de calorimetría y difracción.

El peso de las cápsulas utilizadas osciló entre 6-10 mg, y las temperaturas de las principales transiciones térmicas, de fusión  $T_m$  y de cristalización  $T_c$ , se han determinado a partir de los máximos y mínimos de las correspondientes endotermas o exotermas respectivamente. La temperatura de transición vítrea  $T_g$  se ha tomado como la temperatura a la que se alcanza la mitad de la diferencia de calor específico entre el estado amorfo vítreo y el amorfo elastómero, ajustando la zona de la transición vítrea a una curva de tipo sigmoidal.

Las medidas de análisis calorimétrico diferencial, así como los estudios correspondientes a las cinéticas de cristalización en condiciones isoterma y no isoterma, fueron realizadas en un calorímetro TAQ100 de TA Instruments, con sistema de enfriamiento. El aparato fue calibrado con indio como sustancia de referencia ( $T_m = 156.6$  °C,  $\Delta H = 28.45$  J/g). En todos los experimentos recogidos en los capítulos 3 y 4 se sometió al polímero a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, seguida de una cristalización por enfriamiento y una segunda fusión, ambas a la misma velocidad.

En el caso de las cristalizaciones isoterma estudiadas en el Capítulo 5, los polímeros se llevaron a temperaturas unos 30 °C superiores a la de su fusión y posteriormente se enfriaron rápidamente (50 °C/min) hasta alcanzar la temperatura de cristalización deseada en cada caso. Una vez terminado el proceso de cristalización de la muestra, ésta se lleva de nuevo a la fusión a una velocidad de 20 °C/min, manteniéndose durante 2 minutos en



estado fundido, para enfriarse nuevamente hasta alcanzar la siguiente temperatura de cristalización, y así sucesivamente.

Para las cristalizaciones no isotermas recogidas en el Capítulo 5 los polímeros han sido llevados desde el fundido a unos 30 °C por encima de su temperatura de cristalización, posteriormente se enfriaron a la velocidad deseada (entre 1 y 40 °C/min) hasta alcanzar 20 °C. Una vez terminado el proceso de cristalización, se lleva nuevamente el polímero hasta la fusión a una velocidad de 20 °C/min, manteniéndose durante 2 minutos en estado fundido, para enfriarse posteriormente a la velocidad deseada.

### **2.2.5. Microscopía óptica de luz polarizada**

La morfología de los polímeros semicristalinos se ha estudiado en un microscopio óptico (Amplival Pol de Carl Zeiss Jena). Las muestras se han colocado en un portamuestras de vidrio, calentándose por encima de la temperatura de fusión y enfriando a continuación a la velocidad deseada hasta temperatura ambiente con polarizadores cruzados.

El tratamiento térmico se ha realizado con ayuda de una unidad Linkam TMS 92 y una platina Linkam THMS600 donde se colocó el portamuestras. Las fotografías se han obtenido utilizando los objetivos de 12.5x, 25x y 50x aumentos, según se indica en cada caso, adaptados a una cámara de vídeo Sony CCD-IRIS.

### **2.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La técnica consiste en barrer la superficie de la muestra con un haz de electrones colimado y con una energía determinada. La incidencia del haz de electrones excita la superficie de la muestra que entonces emite diferentes tipos de señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, y rayos X característicos de los elementos que contiene la superficie. Las señales emitidas se registran en los detectores adecuados.

La señal de los electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial por interacción del haz de  $e^-$  incidente con electrones del átomo. Como son  $e^-$  de baja energía (< 50 eV) son incapaces de atravesar grandes distancias a lo largo de la muestra, por lo que proporcionan, fundamentalmente, información topográfica de la superficie de la muestra.

Los  $e^-$  incidentes pueden llegar a interactuar con los núcleos atómicos de la muestra siendo dispersados con energías del mismo orden que la original (1 kV o superior). Estos  $e^-$  que “rebotan” sobre la muestra son los electrones retrodispersados. Como el rebote se produce por su choque contra los núcleos atómicos, cuanto mayores (o más pesados) sean los núcleos atómicos de la muestra, más fácilmente se emitirán electrones retrodispersados. Por tanto, la señal, además de información topográfica, dará información de la composición, ya que la emisión de electrones será más intensa cuanto más pesados sean los núcleos.

Como los  $e^-$  incidentes llegan a arrancar  $e^-$  de la muestra, si los huecos electrónicos se crean en las capas más internas de los átomos, éstos se llenarán con  $e^-$  de las capas superiores. Cuando el  $e^-$  de la capa superior “cae” hacia el hueco de la capa interna, el exceso de energía se desprende en forma de fotón o como una señal de rayos X. Su espectro presenta picos que son indicativos de los elementos que contiene la muestra, ya que los saltos electrónicos entre capas poseen diferentes energías, características de cada elemento. Esto hace del microscopio electrónico una magnífica herramienta para el microanálisis, ya que es posible enfocar el haz en una región de pocos nanómetros de diámetro.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un PHILIPS XL 30 ESEM, con un voltaje de aceleración de 15 kV. La fuente de electrones es un filamento de wolframio que posee polarización automática y alineamiento electrónico del cañón. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. Además, está preparado para obtener imágenes a bajo potencial, lo que permite no tener que realizar pretratamiento de las muestras. La resolución del equipo utilizado es del orden de 3.5 nm. Los aumentos empleados en las zonas más representativas han sido 2000x, 4000x y 8000x.

## 2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y ÓPTICAS

### 2.4.1. Ensayo de tracción

Los diagramas esfuerzo-deformación  $\sigma$ - $\varepsilon$  se obtienen al someter al material a ensayos de tracción en los que una probeta con dimensiones normalizadas es deformada a velocidad constante, registrando el esfuerzo necesario para estirar el material y la deformación de la probeta. Los diagramas  $\sigma$ - $\varepsilon$  dan información acerca de la rigidez, el punto de fluencia, la resistencia y la tenacidad del material<sup>31,32</sup>.

En los estadios iniciales de deformación de la muestra el esfuerzo es proporcional a la deformación según la ley de Hooke, de cuya pendiente se obtiene el módulo de Young que da información de la rigidez del material, es decir de la resistencia a la deformación. En el proceso de estirado, según aumenta la deformación, la anchura de la probeta disminuye uniformemente. Este proceso continua hasta alcanzar el punto de fluencia, que es el esfuerzo mínimo con el cual se consigue una deformación plástica permanente, produciéndose el máximo estrechamiento en la probeta (cuello) y la consiguiente caída del esfuerzo. A continuación tiene lugar la propagación de dicho cuello en el que el esfuerzo se mantiene constante. Cuando el cuello se ha propagado a lo largo de toda la muestra, se produce el endurecimiento por deformación de la probeta, normalmente por orientación molecular, pero en los polímeros cristalinos puede proceder parcialmente de la recristalización inducida por deformación. En esta etapa tiene lugar un aumento del esfuerzo hasta que se produce la rotura del material, del cual se obtiene generalmente el valor de la resistencia a la tracción, que es el esfuerzo máximo que un material puede resistir antes de romper.

Las probetas utilizadas en todos los ensayos esfuerzo-deformación se obtuvieron a partir de las películas obtenidas con la ayuda de un troquel normalizado (tipo 5B, UNE-EN ISO527-2) cuyas dimensiones son 1.9 mm de ancho y 15 mm de longitud en la zona estrecha. Los extremos de la probeta que se sujetan a las mordazas tienen un ancho de 6 mm. Dado que las medidas se han llevado a cabo en todos los casos con una distancia inicial entre mordazas de 15 mm, se utilizarán indistintamente los términos velocidad de deformación y velocidad de estirado. Los procesos de estirado vienen gobernados por la velocidad de deformación de la probeta y no por la velocidad de estirado (velocidad a la que se mueve el carro del equipo de tracción). La relación existente entre ambas viene dada por la siguiente expresión:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\frac{L_f - L_0}{L_0}}{\Delta t} = \frac{V_e}{L_0}$$

**Ecuación 2.10**

Donde  $V_e$  es la velocidad de estirado y  $L_0$  la distancia inicial entre mordazas, siendo  $s^{-1}$  la unidad de velocidad de deformación.

Los ensayos esfuerzo-deformación se realizaron a temperatura ambiente en un dinamómetro Instron, modelo 4301, dotado con cámara de temperatura e informatizado, a una velocidad de estirado de 10 mm/min. Los valores del módulo de Young se estiman a partir del valor de la pendiente en la zona lineal, cuando la deformación es aun baja, en torno al 2%. El módulo elástico o módulo de Young se define como la relación entre el esfuerzo aplicado  $\sigma$  y la deformación resultante  $\varepsilon$  ( $E = \sigma/\varepsilon$ ). Los valores tanto del esfuerzo como de la deformación en el punto de fluencia se toman del correspondiente máximo. En el caso de no existir un máximo bien definido se ha utilizado el método de las tangentes<sup>32</sup>. El estudio de la tenacidad de las muestras se ha realizado teniendo en cuenta el área bajo la curva esfuerzo-deformación, aplicando la expresión siguiente, cuyas unidades son las correspondientes al trabajo o energía,  $kJ/m^2$ .

$$Ten^{\sigma-\varepsilon} = \text{Área} \times \frac{L_0}{100}$$

**Ecuación 2.11**

#### 2.4.2. Propiedades mecanodinámicas

La variación de las propiedades mecánicas de las macromoléculas con la temperatura y el tiempo hacen aconsejable el estudio de su comportamiento viscoelástico, para lograr una adecuada aplicación tecnológica de los materiales polímeros en las distintas condiciones de trabajo. Dicho estudio puede llevarse a cabo mediante las medidas mecanodinámicas, que se basan en el desfase existente en materiales viscoelásticos entre la excitación sinusoidal a la que son sometidos y su correspondiente respuesta<sup>33,31</sup>. La excitación suele ser una deformación y la respuesta un esfuerzo o viceversa, según el tipo de instrumento utilizado. Este desfase está motivado por el tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse y es el que nos proporciona abundante información sobre los diferentes modos de relajación de las cadenas de polímero.

Si aplicamos una deformación sinusoidal de amplitud  $\varepsilon_0$  y frecuencia  $f=\omega/2\pi$ , donde  $\omega$  es la pulsación del movimiento vibratorio, la respuesta producida será un esfuerzo de amplitud  $\sigma_0$ , con un ángulo de desfase  $\delta$  respecto a la deformación.

Las variaciones de la deformación y del esfuerzo con el tiempo se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 \cdot \text{sen}\omega t \\ \sigma &= \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot \text{sen}\omega t \cdot \text{cos}\delta + \sigma_0 \cdot \text{sen}\delta \cdot \text{cos}\omega t\end{aligned}$$

**Ecuación 2.12**

Como consecuencia del desfase entre el esfuerzo y la deformación, la expresión matemática más adecuada para analizar los módulos mecanodinámicos es la notación compleja:

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \sigma^* &= \sigma_0 \cdot \text{sen}^{i(\omega t + \delta)}\end{aligned}$$

**Ecuación 2.13**

Dividiendo el esfuerzo entre la deformación, se obtiene el módulo de Young complejo:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\text{cos}\delta + i \cdot \text{sen}\delta)$$

**Ecuación 2.14**

Por lo tanto se puede escribir el módulo de Young de forma compleja de la siguiente manera:

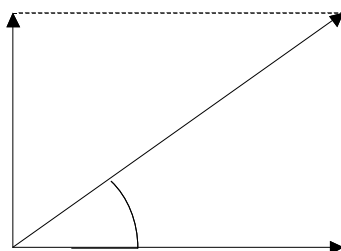
$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E' + i \cdot E''$$

**Ecuación 2.15**

Donde  $E'$  es la componente real en fase con el esfuerzo, y  $E''$  es la componente imaginaria, desfasada  $90^\circ$  respecto al esfuerzo, y cuyas respectivas expresiones son:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \text{cos}\delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \text{sen}\delta$$

**Ecuación 2.16**



**Figura 2.9:** Descomposición del módulo complejo en función del ángulo de desfase.

El cociente de las dos componentes ortogonales del módulo complejo representa la tangente del ángulo de desfase:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta}{\Pi} \cdot \left[1 + \frac{\Delta^2}{4 \cdot \Pi^2}\right] \approx \frac{\Delta}{\Pi}$$

#### **Ecuación 2.17**

Donde  $\Delta$  es el amortiguamiento mecánico.

La parte real del módulo  $E'$ , se denomina módulo de almacenamiento y se puede relacionar con la energía almacenada en la muestra debido a la deformación que sufre el polímero. La parte imaginaria del módulo  $E''$ , se denomina módulo de pérdida y se puede asociar a la energía disipada por el polímero.

Cualquier fenómeno que suceda en un polímero y que suponga disipación de parte de la energía suministrada, se reflejará en su comportamiento viscoelástico y podrá analizarse mediante análisis mecanodinámico. Los polímeros presentan diversas relajaciones que se denominan utilizando la terminología griega ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) en orden decreciente de temperatura. En polímeros amorfos la relajación  $\alpha$  (la de mayor temperatura) se asocia con la transición vítrea del sistema y es la más intensa de todas las posibles. Las relajaciones a temperaturas inferiores se denominan relajaciones secundarias, implican movimientos más restringidos y se dividen generalmente en cuatro tipos:

- movimientos locales de la cadena principal,
- rotaciones de las cadenas laterales alrededor de enlaces que las unen a la cadena principal,
- movimientos internos de la cadena lateral,
- movimientos moleculares de (o afectados por) un diluyente.

Las relajaciones son procesos cinéticos, por lo que dependen de la frecuencia y de la deformación sinusoidal aplicada. Por esto, los máximos de relajación de las curvas de  $\tan\delta$  y de  $E''$  se desplazan hacia temperaturas más altas cuando se aumenta la frecuencia de medida, como consecuencia de la activación térmica del proceso de relajación. El cambio de movilidad involucrado en un proceso de relajación implica una barrera de energía potencial separando diferentes estados, de tal modo que la relación entre la temperatura del máximo de dicha relajación y la frecuencia se puede expresar mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$f = f_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$$

**Ecuación 2.18**

Donde  $\Delta H$  es la energía de activación del proceso de relajación y  $R$  es la constante de los gases que tiene un valor de 8.31 J/mol·K.

Sin embargo la representación de  $\ln f$  frente a  $T^{-1}$  da lugar a rectas sólo en el caso de relajaciones secundarias. La representación de la transición vítrea da lugar a una curva, por lo que no se ajusta a la ecuación de Arrhenius, salvo que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño, en cuyo caso se obtienen líneas rectas. En el caso de ser curvas hay que recurrir a la ecuación de Williams-Landel-Ferry:

$$\log \frac{a_t}{T} = \log \frac{\tau_1}{\tau_0} = -\frac{C_1}{C_2} \cdot (T - T_g) + (T - T_g)$$

**Ecuación 2.19**

Donde los tiempos de relajación  $\tau$  cambian en función del factor de desplazamiento  $a_t$ , cuando la temperatura varía de  $T$  a  $T_g$ , siendo  $C_1$  y  $C_2$  constantes para un polímero dado, y cuyos valores más habituales son  $C_1 = 17.4$  y  $C_2 = 51.6$  °C.

Los experimentos mecanodinámicos fueron realizados en un analizador DMTA MKII. El equipo consta de un cabezal para la sujeción de la muestra, módulos de medición y control de temperatura, frecuencia y desplazamientos y un sistema informático para programar las condiciones de trabajo y analizar los resultados. Las mediciones con este equipo se basan en el comportamiento mecánico del material al ser sometido a un esfuerzo sinusoidal en tracción.

Las probetas utilizadas fueron cortadas con un troquel de 2.2 mm de ancho. Tanto el espesor como la longitud de la probeta varían en cada caso, midiéndose el espesor con un micrómetro y la longitud de la probeta con un calibre.

La muestra de polímero se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento del cabezal del equipo, mediante un sistema de mordazas. Junto a la muestra hay un termopar de platino que actúa como sensor de temperatura. El barrido de temperaturas puede realizarse desde  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , estando controlado por debajo de la temperatura ambiente mediante una corriente de nitrógeno líquido. El equipo puede trabajar a diferentes frecuencias, entre 0.01 y 200 Hz. En este estudio se ha trabajado con cuatro frecuencias (1, 3, 10 y 30 Hz) y a una velocidad de calentamiento de  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A partir de los máximos observados en las curvas de  $\text{tg}\delta$ , con una exactitud de  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la asignación del máximo, se han estimado las energías de activación aparentes de cada uno de los procesos de relajación, empleando una expresión de tipo Arrhenius, como la indicada en la Ecuación 2.12, donde  $\Delta H$  es la energía de activación aparente del proceso de relajación. Esta ecuación sólo es válida en el caso de la transición vítrea cuando el intervalo de frecuencia estudiado es pequeño y está en la zona de bajas frecuencias.

### 2.4.3. Microdureza

La medida de la dureza de un material es una técnica rápida, sencilla y no destructiva, que permite conocer características estructurales de los materiales. La dureza es una propiedad compleja, que puede definirse como la resistencia de un material a una deformación permanente. En general está relacionada con la rigidez del material. Para medir la dureza en polímeros se han desarrollado equipos especiales llamados microdurómetros, que permiten trabajar con cargas menores a las convencionales (menores de 1 kg). La medida obtenida se denomina microdureza ( $MH$ ), siendo el carácter distintivo de esta técnica la pequeñez tanto de las cargas empleadas como de las huellas, que han de observarse con ayuda de un microscopio.

En este trabajo los ensayos se realizaron utilizando la norma Vickers. En este caso el penetrador es de diamante y tiene forma de pirámide regular de base cuadrada. Para realizar la medida este penetrador se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la muestra a ensayar bajo la acción de una carga constante y con una velocidad controlada. Si la punta de la herramienta es geoméricamente perfecta, cuando el



penetrador entra en contacto con el material la presión se hace infinitamente grande, de modo que incluso para cargas muy pequeñas, vence instantáneamente la tensión superficial y la pirámide se introduce en la muestra. Conforme el penetrador vaya profundizando en el material, aumentará el área de contacto y disminuirá la presión ejercida hasta que la presión iguale la resistencia de la muestra y se alcance el equilibrio, asignando este valor de presión a la dureza del material. Cuando se retira el penetrador el material recupera plásticamente parte de la deformación, apareciendo una impresión residual en el mismo, cuyas dimensiones se utilizan para determinar el valor de la dureza. De este modo la dureza se debe a la suma de los efectos elástico y plástico producidos en el material por la presión en la carga y la recuperación en la descarga. Las dimensiones de la huella quedan determinadas por las propiedades del material, que a su vez vienen dadas por la microestructura, que es el factor que controla la deformación.

La determinación de la microdureza se llevó a cabo mediante un microdurómetro Leitz Miniload 2 acoplado con un ocular digital y una calculadora. El ocular digital es un dispositivo fotoeléctrico para la medida de dos longitudes en dos coordenadas, aplicado a la evaluación de las impresiones Vickers hechas con el microdurómetro. En este equipo la microdureza viene dada por la expresión:

$$MH = \frac{2 \cdot \text{sen}68^\circ \cdot P}{d^2}$$

**Ecuación 2.20**

Donde  $P$  es la carga aplicada,  $d$  es la longitud de la diagonal de la huella y  $2\text{sen}68^\circ$  es una constante que depende de la geometría del penetrador.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, bajo una carga de 0.981 N y un tiempo de aplicación de la carga de 25 segundos. Para cada muestra se realizaron varios ensayos, determinándose un resultado promedio, con una dispersión de valores siempre inferior al 5 %.

#### **2.4.4. Propiedades ópticas**

Al interactuar la luz visible con la estructura electrónica de un material, se producen varios fenómenos que son los responsables de las propiedades ópticas resultantes. Si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia puede ocurrir que cedan energía al material (absorción); o bien que aporten energía, de inmediato el material emite electrones

de idéntico nivel energético (reflexión). También puede ser que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material (transmisión). En cualquiera de estos tres casos, la velocidad de los fotones cambia propiciando la refracción de la luz.

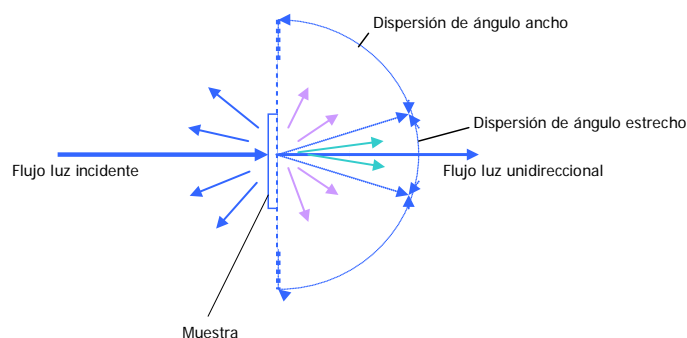
La transparencia es la propiedad de un material que permite la percepción de objetos a su través. Se trata, por lo tanto, de una propiedad restringida a la región visible del espectro de luz (de 400 a 700 nm de longitud de onda) y normalmente definida como la fracción de luz incidente transmitida a través de la muestra con una desviación estrecha respecto a la dirección normal del haz incidente. Por tanto, para que un material presente una elevada transparencia es necesario que el índice de refracción de la luz a través de la muestra sea constante, en otras palabras, el material debe tener un carácter isotrópico en la dirección de propagación de la luz.

Para cuantificar la transparencia de un material se emplean tres parámetros que son: transmisión global de luz visible (TGLV), turbidez y claridad. Los dos últimos parámetros están relacionados con la dispersión que el haz incidente sufre al atravesar la muestra y dependiendo del ángulo de dispersión considerado se habla de una u otra propiedad.

La transmisión global de la luz visible se expresa como la relación entre la intensidad de la luz que atraviesa la muestra siguiendo esencialmente la dirección del haz incidente y la intensidad de la luz que incide sobre la muestra. La transmisión global se ve reducida por los fenómenos de reflexión y absorción.

La turbidez se define como el porcentaje de luz transmitida que se desvía de la dirección del haz incidente un ángulo medio mayor de  $2.5^\circ$ . Este efecto reduce el contraste de los objetos observados a través del material dándoles una apariencia lechosa.

La claridad se define, de forma análoga, como el porcentaje de luz transmitida que se desvía de la dirección del haz incidente un ángulo medio inferior a  $2.5^\circ$ . El contorno de un objeto observado a través de la muestra se distorsiona. La claridad, a diferencia de la turbidez, depende de la distancia entre la muestra y el objeto observado, disminuyendo a medida que aumenta dicha distancia.



**Figura 2.10:** Dispersión de la luz por un material transparente.

Mientras que la turbidez depende de la dispersión en un gran ángulo, la claridad está determinada por la dispersión en un ángulo pequeño, según se muestra en la Figura 2.10.

Estas tres propiedades se miden en un equipo BYK Gardner, modelo Haze-Gard Plus. Este equipo reúne las características geométricas y fotométricas que hace referencia la norma ASTM D 1003<sup>34</sup>, utilizando un iluminante de tipo C. La superficie de la probeta se ilumina perpendicularmente, y la luz transmitida se mide fotoeléctricamente usando una esfera integradora. La luz uniformemente distribuida en la pared interior de la esfera, se mide en un detector. La transmisión global de luz se mide con el orificio de salida cerrado, y la turbidez se mide con el orificio de salida abierto. Un anillo sensor en el orificio de salida mide la claridad.

Todas las medidas ópticas se han realizado sobre planchas con dimensiones de 5 x 5 cm con un espesor de 500  $\mu\text{m}$ , obtenidas fundiendo el polímero a 200 °C bajo presión de 15 bar en una prensa Collin de temperatura programable en ambos platos. Las planchas han sido enfriadas rápidamente desde el fundido a temperatura ambiente mediante el uso de platos refrigerados con agua. La velocidad de enfriamiento es aproximadamente de 200 °C/min.

## 2.5. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> J.C. Randall. *Macromol.Chem.Phys.* **1989**, 29, 201.
- <sup>2</sup> M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake. *Macromolecules* **1982**, 15, 1150.
- <sup>3</sup> I. Suarez, C. Martínez. Resultados pendientes de publicación.
- <sup>4</sup> Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 845.
- <sup>5</sup> Zhang. *Polymer.* **2004**, 45, 2651.
- <sup>6</sup> Zhang. *Macromolecules.* **2004**, 37, 2471.
- <sup>7</sup> B.K. Vanshtein, "Diffraction of X-rays by Chain Molecules", Ed. Wiley & Sons, New York.
- <sup>8</sup> L.E. Alexander, "X-Ray diffraction Methods in Polymer Science", Ed. Wiley-Interscience, New York **1969**.
- <sup>9</sup> E. Pérez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello. *Polymer* **1999**, 40, 675.
- <sup>10</sup> S. Mansel, E. Pérez, R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, W. Roll, R. Kirsten, S. Beck, H.H. Brintzinger. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1292.
- <sup>11</sup> O. Prieto, J.M. Pereña, R. Benavente, M.L. Cerrada, E. Pérez, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1844.
- <sup>12</sup> J. Arranz-Andrés I. Suarez, R. Benabente, E. Pérez. *Macromolecular Research.* **2011**, 19, (4), 351.
- <sup>13</sup> A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett. *Macromol. Chem.* **1964**, 75, 134.
- <sup>14</sup> B. Lotz, S. Graff, J.C. Wittmann. *J. Polym Sci. PartB, Polym. Phys.* **1986**, 24, 2017.
- <sup>15</sup> A. Marigo, C. Marega, R. Saini, I. Camurati. *J. Appl. Sci.* **2001**, 75, 134.
- <sup>16</sup> A. Turner Jones. *Polymer* **1971**, 12, 487.
- <sup>17</sup> Polypropylene: Structure, Blends and Composites. Vol I". J. Varga. Karger-Kocsis Ed. *Chapman & Hall*, London **1995**.
- <sup>18</sup> R.J. Davies, N.E. Zafeiropoulos, K. Scheider, S.V. Roth, M. Burghammer, C. Riekel, J.C. Kotek, M. Stamm. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 854.
- <sup>19</sup> M. Obadal, R. Cermak, K. Stoklasa. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 2, 1253.
- <sup>20</sup> V.A. Bershtein, V.M. Egorov. "Differential Scanning Calorimetry of Polymers". Ed. Chapman & Hall, New York **1989**.
- <sup>21</sup> M.J. Richardson, "Thermal Analysis" en "Comprehensive Polymer Science". J.C. Bevington, Ed. Oxford, **1989**, Vol.1.
- <sup>22</sup> DEA Estudio de la distribución de la composición química en polietilenos mediante DSC y GPC-MALS. **2005**. M.J. Caballero Pérez.

- 
- <sup>23</sup> K. Mezghani, P.J.Philips. *Polymer* **1998**, 39, 3735.
- <sup>24</sup> E.B. Bond, J.E. Spruiell, J.S. Lin, *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.*, **1999**, 37, 3050.
- <sup>25</sup> R. Krache, R. Benavente, J. M. López-Majada, J. M. Pereña, M.L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6871.
- <sup>26</sup> W.R. Krigbaum, I. Uematsu. *J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem.***1965**, 3, 767.
- <sup>27</sup> B. Wunderlich. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, **1980**; Vol. 3.
- <sup>28</sup> J.R. Isasi, L. Mandelkern, M.J. Galante, R.G. Alamo. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1999**, 37, 323.
- <sup>29</sup> G. Shi, B. Huank, J. Zhang. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 573.
- <sup>30</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia. *Polymer* **1999**, 40, 1219.
- <sup>31</sup> L.E. Nielsen, R.F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites". 2ª Ed., Marcel Dekker, New York **1994**.
- <sup>32</sup> I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2ª Ed., Wiley & Sons, Chichester **1990**.
- <sup>33</sup> J.M. Pereña. *Rev. Plast. Mod.* **1985**, 350, 167.
- <sup>34</sup> ASTM D1003-00: "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics".

# **CAPÍTULO 3**

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS  
DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS



# CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 3

<b>3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS .....</b>	<b>93</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	93
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS .....	94
3.2.1. Efecto de la transformación en el peso molecular de las muestras .....	94
3.2.2. Análisis de la secuencia de distribución de comonomero mediante <sup>13</sup> C-RMN .....	97
3.2.3. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X .....	100
3.2.4. Influencia del tipo de comonomero en las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido .....	109
3.2.5. Comparación entre contenidos cristalinos medidos por DRX y DSC .....	117
3.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS .....	119
3.3.1. Ensayo de tracción .....	119
3.3.2. Propiedades mecanodinámicas .....	124
3.3.3. Microdureza .....	129
3.3.4. Propiedades ópticas .....	132
3.4. REFERENCIAS .....	135





### 3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS

#### 3.1. INTRODUCCIÓN

Las diferencias que presentan los copolímeros y terpolímeros de etileno y 1-buteno con respecto al homopolímero de polipropileno en la aplicación final, motivan el interés por el estudio de su estructura. El comonomero actúa como defecto estructural disminuyendo la cristalinidad total y/o produciendo una modificación en el cristal. Estas modificaciones son dependientes del tipo y la concentración de comonomero. De esta manera es de esperar una mejora en las propiedades estéticas como la transparencia y mecánicas como la tenacidad, aunque pueden empeorar otras asociadas a la fase cristalina, como la rigidez.

Es el objetivo de este capítulo estudiar las diferencias estructurales que presentan varios tipos de terpolímeros frente a los copolímeros azar de polipropileno de etileno y de 1-buteno, todos ellos de origen experimental y con similares contenidos en comonomero, abordando diferentes metodologías de caracterización. El desarrollo de este estudio permitirá conocer la influencia del tipo de comonomero y su repercusión en la estructura cristalina del polipropileno, así como el efecto del tratamiento térmico aplicado sobre la estructura cristalina. Se analizará como las diferencias estructurales influyen en las propiedades macroscópicas y confieren al polipropileno propiedades especiales para su uso en diferentes aplicaciones.

Existen diversos trabajos en la literatura sobre los copolímeros de etileno y 1-buteno. No es así en el caso de los terpolímeros cuyo comportamiento es menos conocido. Así, se ha encontrado que los copolímeros de 1-buteno, que presentan superior  $T_m$  y cristalinidad que los demás copolímeros de etileno o  $\alpha$ -olefinas, poseen una elevada rigidez, próxima al homopolímero, pero con mayor ductilidad. Los copolímeros de etileno también dan lugar a productos más flexibles y dúctiles que los homopolímeros y los copolímeros 1-buteno, si bien más rígidos que los copolímeros de 1-hexeno<sup>1</sup>.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS

Los materiales estudiados son tres copolímeros de etileno, tres copolímeros de 1-buteno y tres terpolímeros de etileno y 1-buteno, fabricados con catalizador Ziegler-Natta y con varios contenidos en comonomero, similares entre cada gama de polímeros, con el objeto de poder analizar las diferencias que cada tipo de comonomero introduce en la estructura cristalina. Asimismo se ha estudiado un homopolímero de referencia, sintetizado en las mismas condiciones. En las Tablas 2.1 – 2.4 del capítulo anterior se recogen los polímeros estudiados así como sus características estructurales básicas.

#### 3.2.1. Efecto de la transformación en el peso molecular de las muestras

La determinación de los pesos moleculares se ha realizado mediante cromatografía de permeación de gel, sobre las muestras en polvo, tal y como se obtienen del reactor de polimerización, y las mismas muestras en forma de planchas realizadas mediante el tratamiento térmico Q. El objetivo de este análisis es valorar si el procedimiento de obtención de planchas produce un efecto destacable de envejecimiento de las muestras. En las Figuras 3.1 – 3.3 se han comparado estos resultados y, como se observa, los materiales no se ven afectados por el tratamiento. Los datos de  $M_w$ ,  $M_n$  y polidispersidad obtenidos se recogen en la Tabla 3.1.

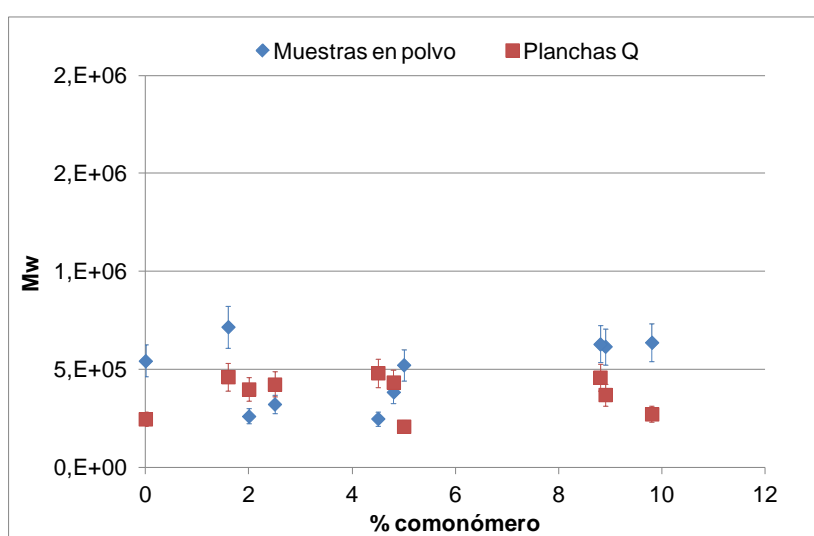


Figura 3.1: Datos de  $M_w$  obtenidos por GPC de muestras en polvo y planchas con tratamiento Q.

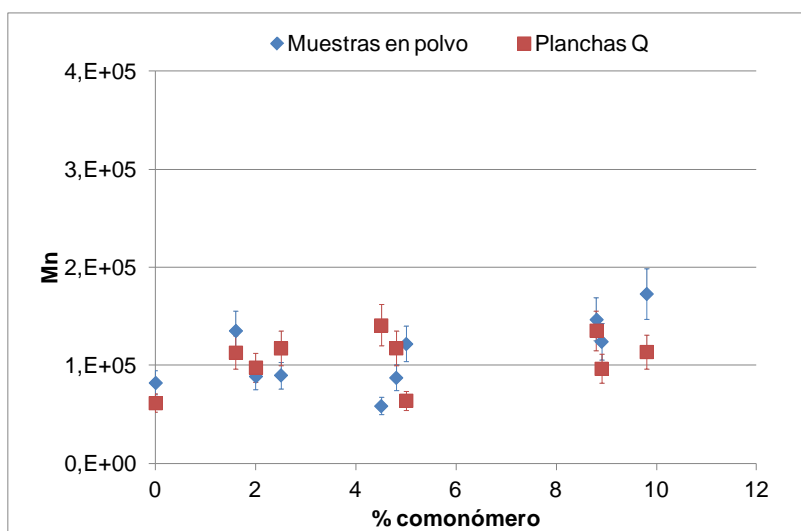


Figura 3.2: Datos de  $M_n$  obtenidos por GPC de muestras en polvo y planchas con tratamiento Q.

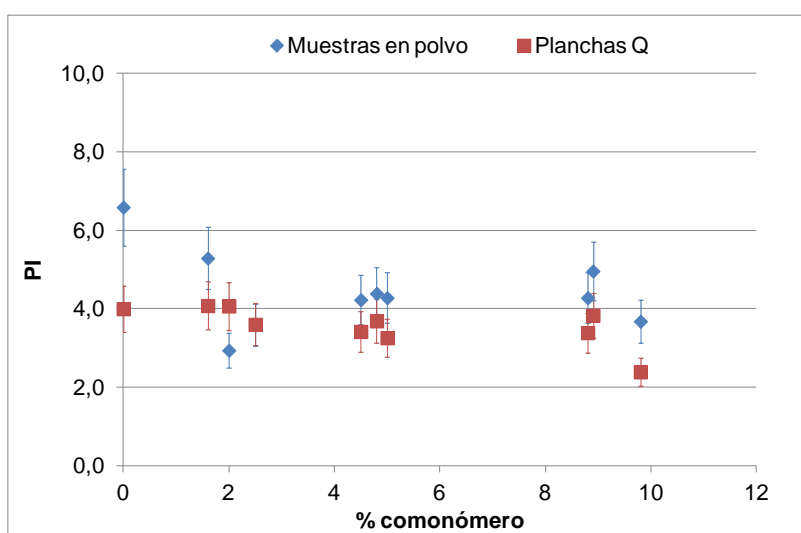
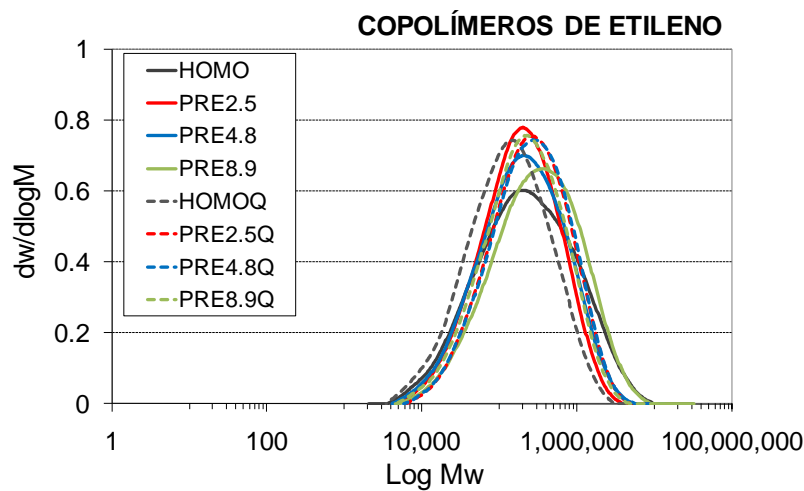


Figura 3.3: Datos de PI obtenidos por GPC de muestras en polvo y planchas con tratamiento Q.

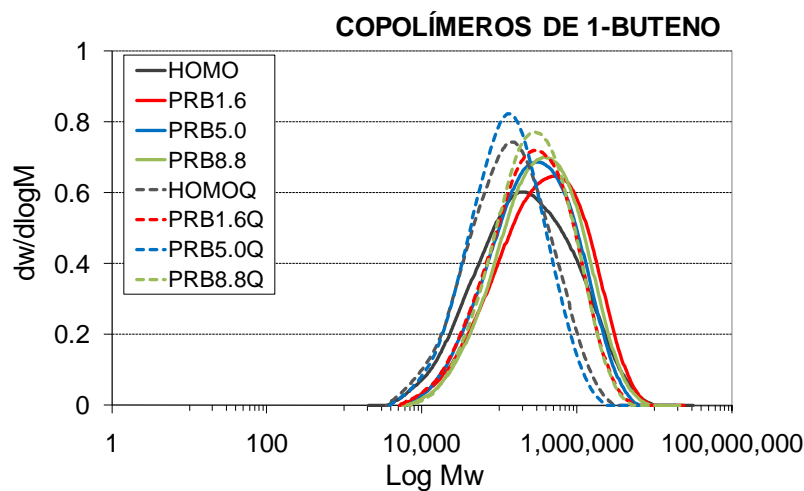
CÓDIGO	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	PI ( $M_w/M_n$ )
HOMOQ	247,000	62,000	4.0
PRE2.5Q	424,000	117,500	3.6
PRE4.8Q	434,500	118,000	3.7
PRE8.9Q	371,000	97,000	3.8
PRB1.6Q	462,500	113,500	4.1
PRB5.0Q	209,500	64,500	3.3
PRB8.8Q	459,500	135,500	3.4
PRE1.0B1.0Q	399,000	98,000	4.1
PRE1.5B3.0Q	482,000	141,000	3.4
PRE4.2B5.6Q	272,500	114,000	2.4

Tabla 3.1: Datos de GPC para la gama completa en forma de planchas con tratamiento Q.

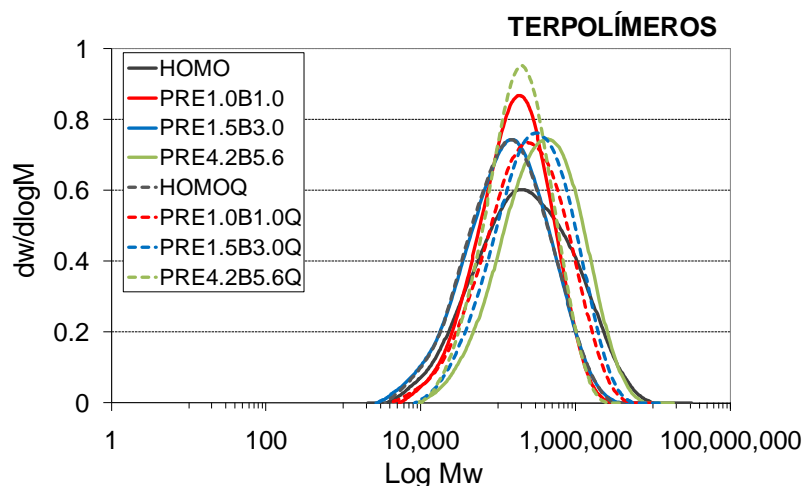
La distribución de tamaños moleculares de muestras en polvo y planchas enfriadas con tratamiento Q se representa gráficamente en las Figuras 3.4 – 3.6, para los copolímeros de etileno, copolímeros de 1-buteno y terpolímeros respectivamente. Si bien existen algunas diferencias de peso molecular entre las muestras, no se observa que las muestras que han sufrido un tratamiento térmico tengan pesos moleculares mucho más pequeños, lo que sería indicativo de un proceso de degradación. Se puede considerar por tanto que la metodología que se ha seguido para el obtención de planchas por compresión no degrada los polímeros.



**Figura 3.4:** Distribución de pesos moleculares de los copolímeros de etileno. Muestras en polvo y planchas Q.



**Figura 3.5:** Distribución de pesos moleculares de los copolímeros de 1-buteno. Muestras en polvo y planchas Q.



**Figura 3.6:** Distribución de pesos moleculares de los terpolímeros. Muestras en polvo y planchas Q.

### 3.2.2. Análisis de la secuencia de distribución de comonomero mediante $^{13}\text{C}$ -RMN

El contenido en comonomero y análisis de las triadas se realiza mediante  $^{13}\text{C}$ -RMN, en un equipo Bruker Avance DPX-300, disolviendo las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 100°C. En las Tablas 3.2 – 3.4 se recogen los datos obtenidos incluyendo el contenido en comonomero y la distribución de triadas para los copolímeros de etileno, copolímeros de 1-buteno y terpolímeros respectivamente.

MUESTRA		PRE2.5	PRE4.8	PRE8.9
Etileno en polímero	% molar	2.5	4.8	8.9
Etileno en polímero	% peso	1.7	3.3	6.1
EE	%	0.5	0.7	1.9
EP	%	3.9	8.3	14.0
PP	%	95.6	91.0	84.1
EEE	%	0.1	0.3	1.0
EEP	%	0.4	0.8	2.3
PEP	%	1.8	3.6	6.1
EPE	%	0.0	0.4	1.2
PPE	%	3.5	6.5	10.9
PPP	%	94.3	88.5	78.8
Longitud promedio etileno	nE	1.2	1.2	1.3
Longitud promedio propileno	nP	55.9	26.3	13.7

**Tabla 3.2:** Distribución de triadas en la gama de copolímeros de etileno.

MUESTRA		PRB1.6	PRB5.0	PRB8.8
Buteno en polímero	% molar	1.6	5.0	8.8
Buteno en polímero	% peso	2.2	6.5	11.4
BBB	%	0.0	0.0	0.0
PBB	%	0.8	0.8	2.7
PBP	%	1.7	4.9	6.8
PPP	%	92.1	84.1	75.3
BPB	%	1.7	1.6	2.0
PPB	%	<b>3.8</b>	8.5	13.2
Longitud promedio buteno	nB	1.2	1.1	1.2
Longitud promedio propileno	nP	27.5	16.0	10.5

**Tabla 3.3:** Distribución de triadas en la gama de copolímeros de 1-buteno.

MUESTRA		PRE1.0B1.0	PRE1.5B3.0	PRE4.2B5.6
<1-Buteno en polímero	% molar	1.0	3.0	5.6
1-Buteno en polímero	% peso	1.3	4.0	7.4
Etileno en polímero	% molar	1.0	1.5	4.2
Etileno en polímero	% peso	0.7	1.0	2.8
Total comonomero	% molar	2.0	4.5	9.8
PP	%	96.0	91.2	82.3
PB	%	2.0	5.6	10.2
PE	%	2.0	3.1	5.6
EE	%	0.0	0.0	1.4
EB	%	0.0	0.0	0.0
BB	%	0.0	0.2	0.5
BBB	%	0.0	0.0	0.0
BBP	%	0.0	0.7	1.5
PPP	%	86.7	88.5	79.2
EEE	%	0.0	0.0	0.5
PPE	%	2.6	4.0	6.4
PBP	%	1.0	2.9	4.2
BBE	%	0.0	0.0	0.0
EEP	%	0.0	0.0	0.9
BPB	%	1.9	1.8	1.7
PEP	%	0.9	1.6	2.2
BEB	%	0.0	0.0	0.0
PPB	%	6.9	0.5	1.9
EPE	%	0.0	0.0	0.0
EEB	%	0.0	0.0	0.8
EBE	%	0.0	0.0	0.6
EPB	%	0.0	0.0	0.0
Longitud promedio propileno	nP	48.6	22.1	11.4
Longitud promedio etileno	nE	1.0	1.0	1.5
Longitud promedio 1-buteno	nB	1.0	1.1	1.1

**Tabla 3.4:** Distribución de triadas en la gama de terpolímeros.

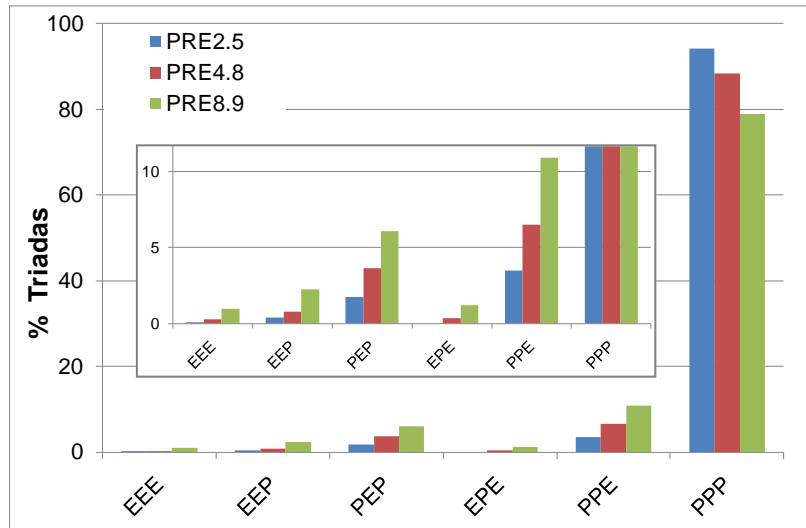


Figura 3.7: Distribución de triadas en la gama de copolímeros de etileno.

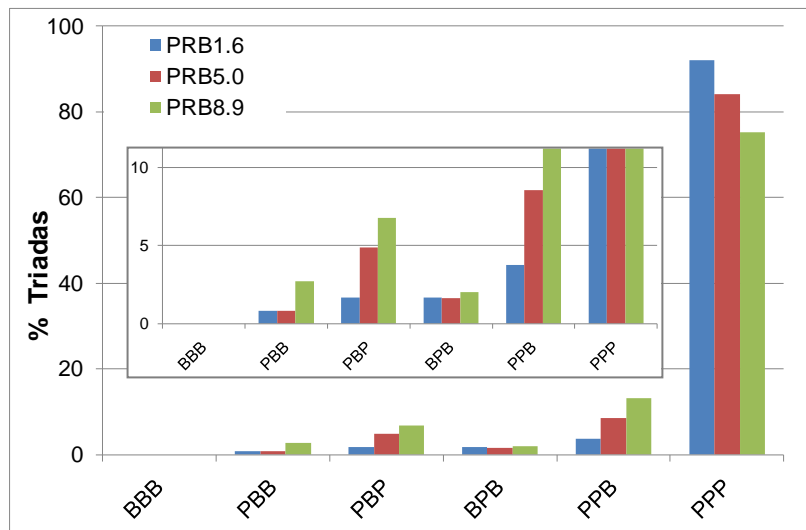


Figura 3.8: Distribución de triadas en la gama de copolímeros de 1-buteno.

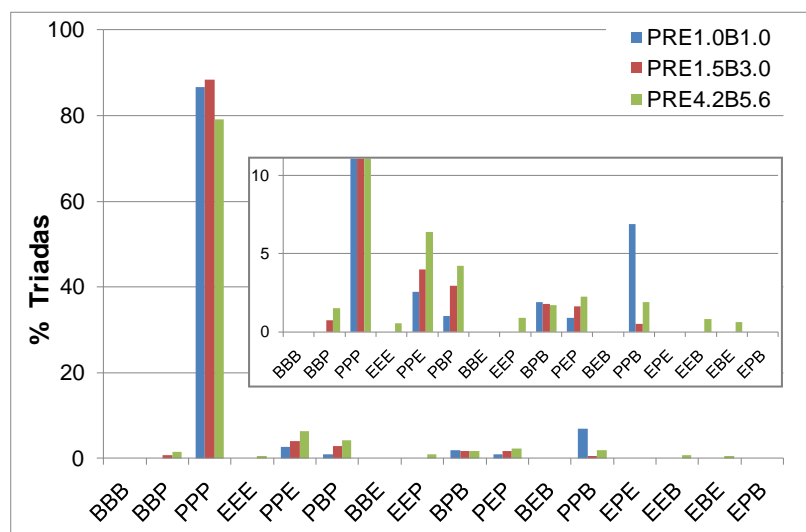


Figura 3.9: Distribución de triadas en la gama de terpolímeros.



Los datos nos indican que el contenido en triadas PEP y PBP se incrementa a medida que aumenta el contenido en comonomero, lo cual es de esperar en copolímeros donde existe una correcta distribución de comonomero. Es de destacar a su vez la ausencia de triadas BBB tanto en los copolímeros de 1-buteno como en los terpolímeros. Por el contrario los copolímeros de etileno sí presentan una baja proporción de triadas EEE para todos los niveles de concentración de comonomero estudiados, lo que indica que el etileno presenta una mayor reactividad que el 1-buteno. Los terpolímeros solo presentan una proporción detectable de triadas EEE en el caso del terpolímero de mayor contenido. Se puede afirmar, a partir de las secuencias de distribución de triadas, que existe una correcta distribución del comonomero en la cadena de polipropileno.

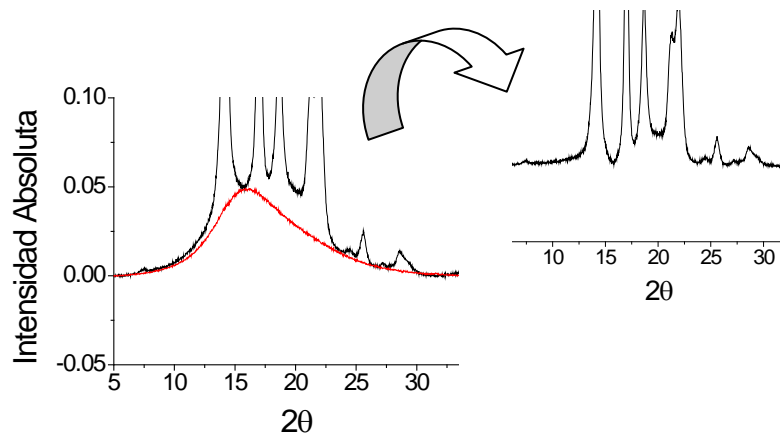
### 3.2.3. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

La cristalinidad, así como la estructura cristalina se ha determinado mediante difracción de rayos X. Los difractogramas iniciales de las muestras con sus intensidades absolutas se han tratado normalizando a área 1 y se ha sustraído la línea base en el rango  $2\theta = 3 - 35^\circ$ . A continuación se ha sustraído el halo amorfo de la muestra dando lugar al difractograma final, tal y como se muestra en la Figura 3.10. El halo amorfo utilizado para la determinación de la cristalinidad se ha calculado para cada polímero, en función de su contenido en peso de comonomero, utilizando el halo amorfo de un homopolímero de PP amorfo<sup>2</sup> y de un copolímero de PP con un 48% mol (38.1% peso) de etileno<sup>3</sup>. Para ello se ha utilizado de la Ecuación 3.1, a modo de ejemplo, ya que depende de la concentración de comonomero en cada caso:

$$\text{Amorfo}_{\text{COPO } 1.7\%wt} = (1-1.7/38.1) * \text{Amorfo}_{\text{HOMO}} + (1.7/38.1) * \text{Amorfo}_{\text{COPO } 38.1\%wt}$$

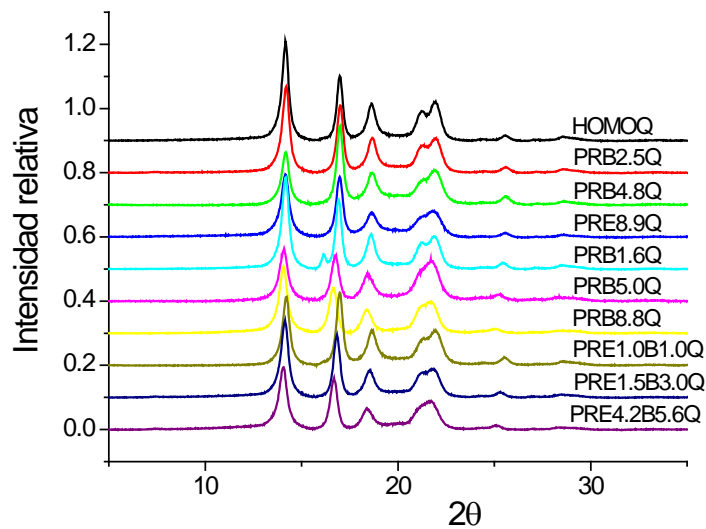
**Ecuación 3.1**

El mismo halo amorfo de un copolímero con 38.1% en peso de etileno se ha utilizado para los copolímeros de 1-buteno y los terpolímeros, ya que no se disponía de un copolímero de 1-buteno o un terpolímero amorfo. Esta aproximación puede contribuir al error experimental de la técnica, si bien se ha considerado como la mejor estimación disponible.



**Figura 3.10:** Sustracción del halo amorfo en un difractograma de rayos X.

La correcta sustracción del halo amorfo da lugar a los difractogramas recogidos en la Figura 3.11 y Figura 3.12 para las muestras con tratamiento Q y S respectivamente, a partir de los cuales se han obtenido las cristalinidades globales. El error experimental de la medida de cristalinidad mediante difracción de rayos X es habitualmente de  $\pm 4$  unidades.



**Figura 3.11:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para muestras Q.

Reflexión	(110)	(040)	(130)	(111)	(131)	(060)
2 $\theta$	14.1	16.9	18.7	21.1	21.8	25.8
Morfología	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
HOMO-Q	14.2	17.0	18.6	21.2	22.0	25.5
PRE2.5-Q	14.2	17.0	18.6	21.2	22.0	25.6
PRE4.8-Q	14.2	17.0	18.6	21.3	22.0	25.6
PRE8.9-Q	14.2	17.0	18.6	21.3	21.9	25.6
PRB1.6-Q	14.2	16.9	18.6	21.2	21.9	25.4
PRB5.0-Q	14.1	16.7	18.4	21.1	21.7	25.3
PRB8.8-Q	14.1	16.7	18.4	21.1	21.7	25.1
PRE1.0B1.0-Q	14.2	17.0	18.6	21.3	22.0	25.5
PRE1.5B3.0-Q	14.1	16.8	18.5	21.3	21.8	25.3
PRE4.2B5.6-Q	14.1	16.7	18.4	21.2	21.6	25.2

**Tabla 5:** Reflexiones y ángulos de difracción de rayos X de las muestras con tratamiento Q.

El polipropileno puede cristalizar en cuatro formas cristalinas, como se ha descrito en la sección 3.1, monoclinica ( $\alpha$ ), hexagonal ( $\beta$ ), ortorrómbica ( $\gamma$ ) y esméctica o subenfriada. Natta y Corradini fueron los primeros en caracterizar la forma  $\alpha$  del polipropileno<sup>1</sup>, cuya celdilla unidad tiene las siguientes dimensiones<sup>4</sup>:  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.80 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.50 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.33^\circ$ .

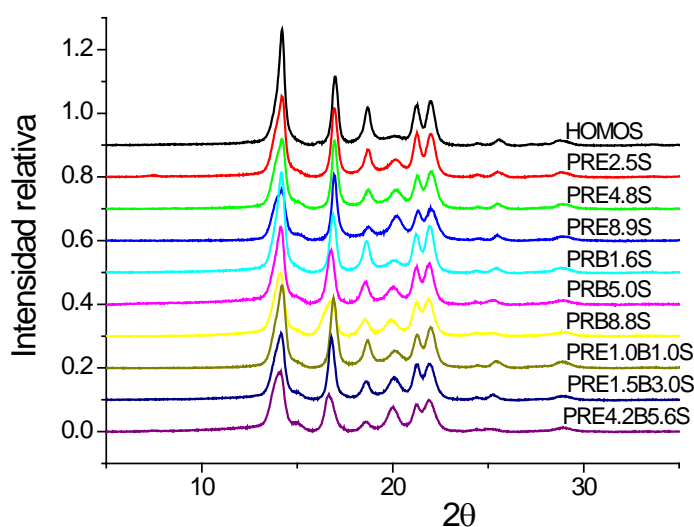
En la Tabla 5 se recogen las difracciones obtenidas para el conjunto de muestras objeto de estudio. Todas ellas presentan las reflexiones características de la celdilla monoclinica  $\alpha$ , ya que corresponden con los resultados encontrados en la bibliografía<sup>5</sup>. Esta morfología cristalina  $\alpha$  no es la más favorecida cinéticamente ni tampoco la más estable termodinámicamente, sin embargo alcanza el mejor compromiso entre estos dos criterios, por lo que es la forma de cristalización más comúnmente observada en polipropileno<sup>6</sup>.

Las difracciones de los copolímeros de 1-buteno y los terpolímeros muestran un desplazamiento a ángulos más bajos como consecuencia de la distorsión de la red cristalina que produce la introducción del comonomero. Este fenómeno es mayor en el caso de los copolímeros de 1-buteno que en los terpolímeros y no se observa en los copolímeros de etileno, lo que nos indica que el comonomero 1-buteno se introduce en la red cristalina en mayor proporción que el comonomero etileno, expandiendo dicha celdilla. Esta conclusión coincide con estudios de otros autores que defienden que la similitud entre las conformaciones de las cadenas de i-PP y las secuencias de polibuteno hacen que la inclusión del 1-buteno sea mayor que la del etileno<sup>7,8,9,10,11</sup>. El etileno gracias a su tamaño,

en un principio no se ve excluido del cristal, pero su efecto consiste en interrumpir las hélices de i-PP, acortando la secuencia cristalizable e incorporando esas secuencias distorsionadas a la fracción amorfa del polímero<sup>12,13</sup>.

Si comparamos estos resultados con copolímeros de  $\alpha$ -olefinas superiores publicados en la literatura –1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno– el comportamiento es muy distinto. Estos comonómeros no se acomodan en el cristal con tanta facilidad debido a su gran tamaño, sino que se ven excluidos, cuando el contenido en comonómero es bajo. Cuando el contenido en comonómero es superior al 5 %, en el caso de los copolímeros de 1-penteno y superior al 10-13% en copolímeros de 1-hexeno se observa mayor cristalización que en el caso de los copolímeros de 1-octeno, debido a que los segmentos ricos en dichos comonómeros 1-penteno y 1-hexeno encuentran una forma de empaquetarse en un celda trigonal<sup>11,14</sup>.

Las muestras con tratamiento S se recogen en la Figura 3.12. En este caso, para los copolímeros, aparece una difracción adicional a  $20.0^\circ$ , prácticamente ausente en el homopolímero, que corresponde a la forma ortorrómbica  $\gamma$  del PP. Esta morfología se ve favorecida por la introducción de defectos en la cadena y por las condiciones lentas de cristalización<sup>15</sup>. La posición de todas las difracciones se indica en la Tabla 3.6. Los datos muestran un desplazamiento a ángulos más bajos, respecto del homopolímero, principalmente en los copolímeros de 1-buteno, debido a la distorsión de la red cristalina que se produce al incorporar el comonómero a la celdilla cristalina.



**Figura 3.12:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para muestras S.

Reflexión	(111)	(110)	(113)	(008)	(040)	(130)	(117)	(111)	(202)	(131)	(026)	(060)
2 $\theta$	13.9	14.1	15.0	16.5	16.5	18.7	20.1	21.1	21.2	21.8	21.9	25.8
Morfología	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\gamma$	$\alpha$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$
Homo-S	-	14.2	-	-	17.0	18.7	-	21.2	-	22.0	-	25.6
PRE2.5-S	14.2	-	16.9	18.7	20.1	21.3	22.0	25.5				
PRE4.8-S	14.2	-	16.9	18.7	20.2	21.3	22.0	25.5				
PRE8.9-S	14.2	-	16.9	18.7	20.2	21.3	22.0	25.5				
PRB1.6-S	14.2	-	16.9	18.6	20.0	21.2	21.9	25.4				
PRB5.0-S	14.1	-	16.8	18.6	20.1	21.2	21.9	25.4				
PRB8.8-S	14.1	-	16.7	18.5	19.9	21.1	21.9	25.3				
PRE1.0B1.0-S	14.2	-	16.9	18.7	20.1	21.3	22.0	25.4				
PRE1.5B3.0-S	14.2	-	16.8	18.6	20.1	21.2	21.9	25.2				
PRE4.2B5.6-S	14.2	-	16.7	18.6	20.0	21.2	21.9	25.0				

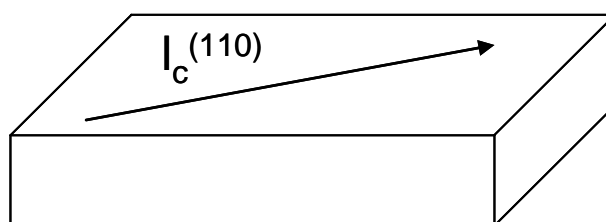
**Tabla 3.6:** Reflexiones y ángulos de difracción de rayos X de las muestras con tratamiento S.

A partir de la difracción (110) es posible estimar el tamaño del cristal en la dirección (110),  $l_c$  (110), que se obtiene mediante la medida de  $\beta_o$ , valor del ancho de la reflexión del plano (110), a media altura, a través de la ecuación de Scherrer<sup>16</sup>:

$$l_c^{(110)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_o \cdot \cos\theta}$$

**Ecuación 3.2**

Donde  $K$  es una constante con valor entre 0.94 - 1 y  $\lambda = 0.154$  nm.



**Figura 3.13:** Dirección cristalográfica utilizada para calcular el tamaño de los cristales.

Los resultados de cristalinidades globales, proporción de morfologías cristalinas y tamaños de cristal se recogen en la Tabla 3.7 y su comparativa gráfica se muestra en la Figura 3.14 y Figura 3.15. No se ha podido determinar el tamaño de cristal en las muestras S debido a que la posición de la difracción (110) en el cristal monoclinico  $\alpha$ , coincide con la difracción (111) del cristal ortorrómbico  $\gamma$ .

El contenido de forma cristalina  $\gamma$  se calcula a través de la Ecuación 3.3, una vez sustraído el halo amorfo del difractograma y obtenido el grado de cristalinidad global.

$$fc \gamma = \frac{\text{Área pico } \gamma \text{ 20.1 (117)}}{\text{Área pico } \gamma \text{ 20.1 (117)} + \text{Área pico } \alpha \text{ 18.7 (130)}}$$

Ecuación 3.3

Polimero	Grado cristalinidad fc (%)						
	Q				S		
Tratamiento							
Morfología	F <sub>C</sub> global (%)	l <sub>c</sub> (110) (nm)	$\alpha$	$\gamma$	F <sub>C</sub> global	$\alpha$	$\gamma$
HOMO	55	22.18	55	0	61	56	5
PRE2.5	56	20.20	56	0	62	39	23
PRE4.8	55	19.65	53	2	56	27	29
PRE8.9	48	18.44	47	1	51	13	38
PRB1.6	54	20.78	54	0	60	48	12
PRB5.0	54	18.44	54	0	59	35	24
PRB8.8	48	18.35	48	0	53	28	25
PRE1.0B1.0	56	20.31	56	0	61	38	23
PRE1.5B3.0	53	19.23	52	1	56	23	33
PRE4.2B5.6	47	18.17	46	1	52	13	39

Tabla 3.7: Grado cristalinidad, contenido en morfologías cristalinas y tamaño cristalino.

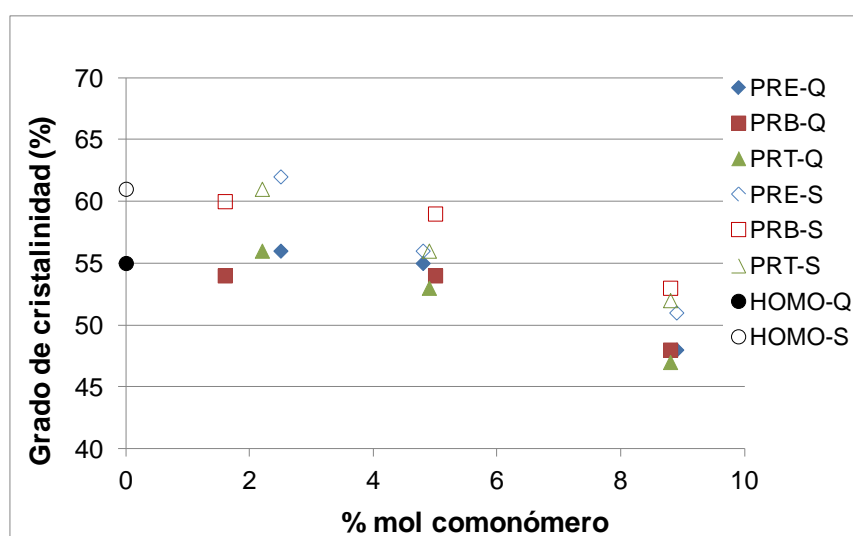
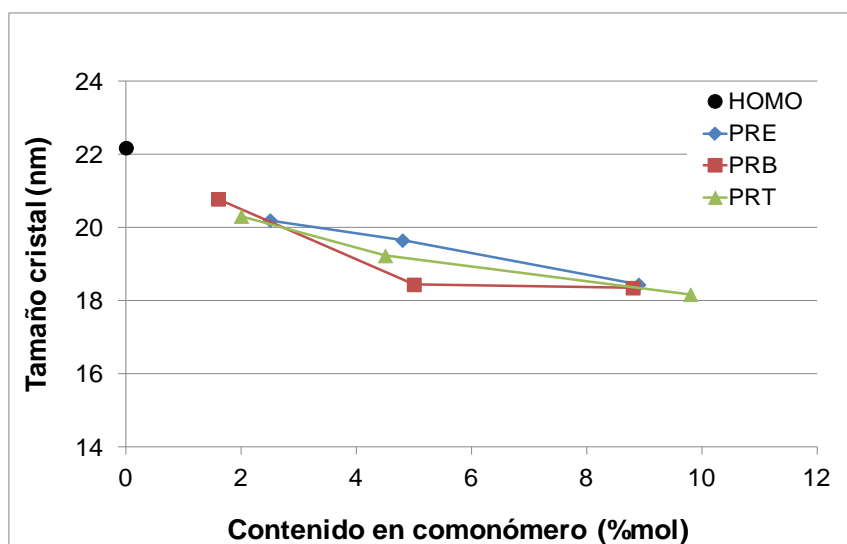


Figura 3.14: Grado de cristalinidad mediante DRX para las muestras Q y S.



**Figura 3.15:** Tamaño del cristal en muestras Q (solo cristalización  $\alpha$ ).

Tanto en los terpolímeros como en los dos tipos de copolímeros la cristalinidad global disminuye con el contenido en comonomero. A su vez se destaca una disminución importante del tamaño cristalino a medida que aumenta el contenido en comonomero.

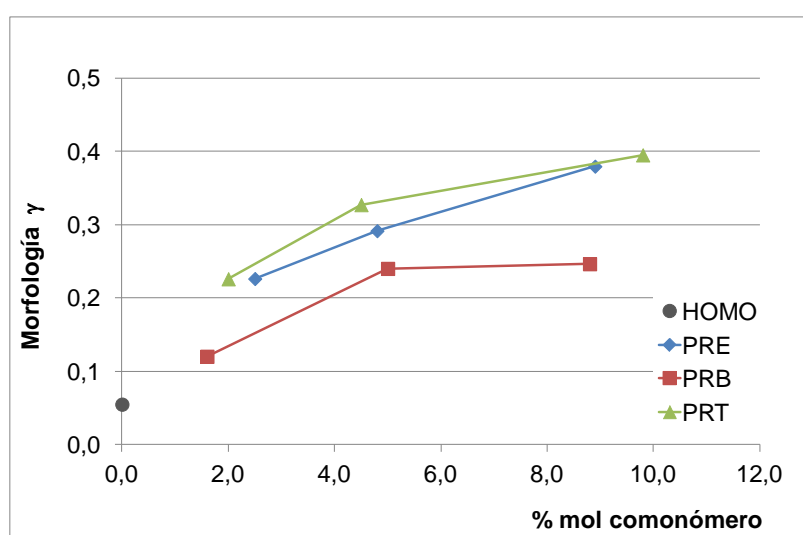
En las muestras Q, cristalizadas rápidamente, la naturaleza del comonomero tiene una influencia pequeña sobre la fracción cristalina, ya que tanto las cristalinidades globales como los tamaños de cristal de las tres gamas de productos presentan valores muy próximos. Únicamente se aprecia una diferencia destacable en el tamaño de cristal del homopolímero, que es superior al de cualquiera de los copolímeros estudiados.

Las muestras S, que han sido cristalizadas lentamente, presentan una cristalinidad global superior a las muestras Q debido a que el tratamiento térmico ha permitido un mayor crecimiento de la masa cristalina. En este caso los copolímeros de 1-buteno presentan mayor grado de cristalinidad que copolímeros de etileno y terpolímeros para todos los contenidos de comonomero estudiados. En cuanto al homopolímero S, también presenta superior cristalinidad frente a los copolímeros con el mismo tratamiento térmico, hecho que no se ha observado en las muestras Q.

En línea con las conclusiones de otros autores, se observa una mayor proporción de forma  $\gamma$  en los copolímeros de etileno que en los copolímeros de 1-buteno. Trabajos publicados en la literatura defienden que los defectos que se acomodan mejor en la celdilla cristalina dan lugar a contenidos inferiores de forma  $\gamma$  debido a que presentan secuencias cristalizables más largas<sup>9,11,17,18,19</sup>. Las diferencias que se observan en este trabajo entre copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno concuerdan con esta premisa.

Los terpolímeros son la gama que presenta mayor proporción de forma  $\gamma$ , frente a los copolímeros de etileno y los copolímeros de 1-buteno. La presencia de dos tipos de comonómero introduce mayores defectos estructurales, lo que conduce a secuencias cristalizables más cortas, que favorecen la formación de cristales  $\gamma$ . Este resultado también se encuentra en línea con los trabajos de otros investigadores<sup>20</sup>.

Si comparamos estos resultados obtenidos con polímeros Ziegler-Natta con otros resultados de la literatura sobre homopolímeros y copolímeros obtenidos con catalizador metalloceno se pone de manifiesto que la morfología  $\gamma$  está presente en ambos tipos de producto, si bien en el caso de los polímeros metallocénicos los regioerrores permiten incrementar la proporción de  $\gamma$  notablemente<sup>21</sup>.



**Figura 3.16:** Contenido en morfología  $\gamma$  en función del contenido en comonómero. Muestras con tratamiento S.

A continuación en las Figuras 3.17 – 3.19 se ha querido representar cómo evoluciona la cristalinidad global y la proporción de formas  $\alpha$  y  $\gamma$  cuando aumenta el contenido en comonómero, para cada gama de productos en condiciones de cristalización lentas (muestras S). Además de evidenciar cómo aumenta esta morfología al incrementarse el contenido en comonómero, se destaca que son los terpolímeros y los copolímeros de etileno aquéllos que contienen mayor proporción de  $\gamma$ . Por el contrario los copolímero de 1-buteno, a igual concentración de comonómero, presentan siempre menor contenido en  $\gamma$ .



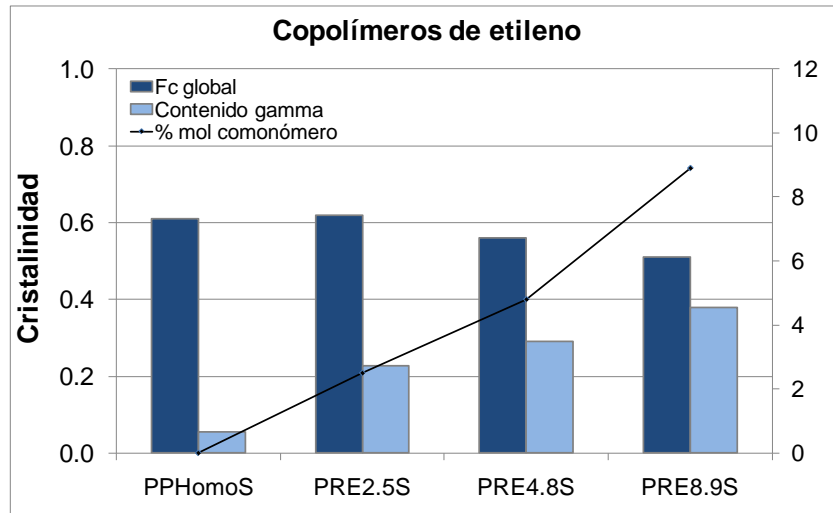


Figura 3.17: Contenido en morfología  $\gamma$  frente a cristalinidad global para copolímeros de etileno con tratamiento S.

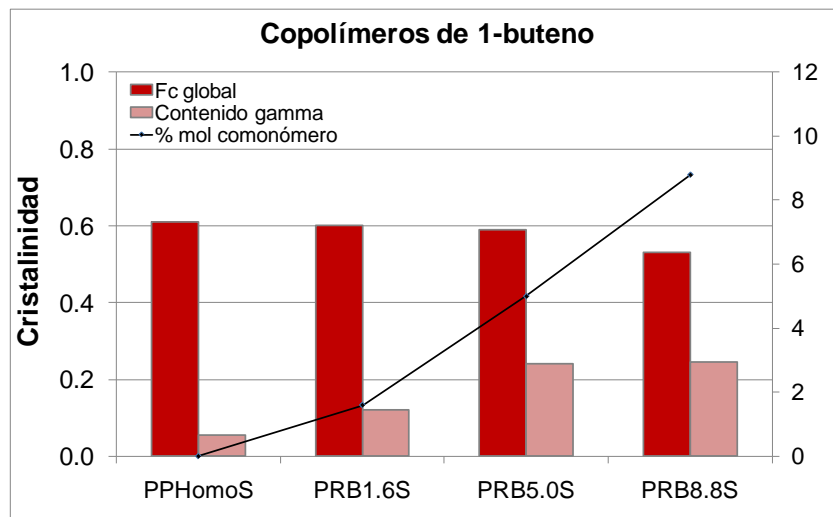


Figura 3.18: Contenido en morfología  $\gamma$  frente a cristalinidad global para copolímeros de 1-buteno con tratamiento S.

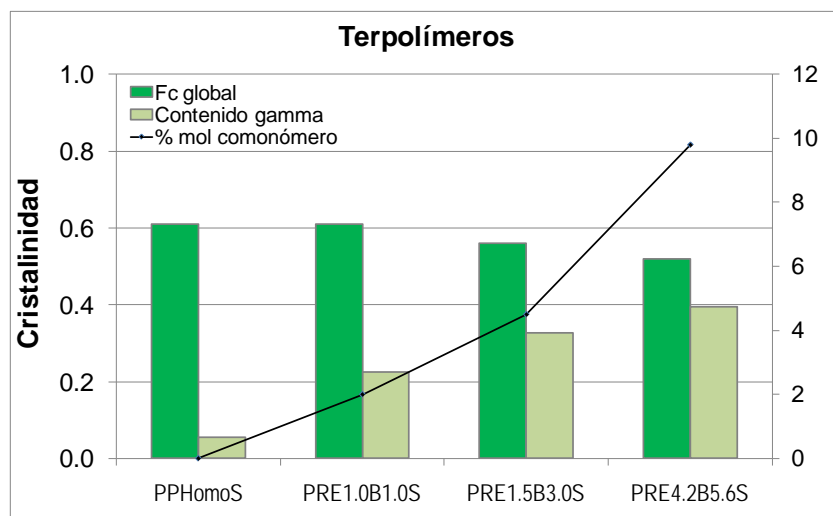


Figura 3.19: Contenido en morfología  $\gamma$  frente a cristalinidad global para terpolímeros con tratamiento S.

### 3.2.4. Influencia del tipo de comonómero en las transiciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido

Los valores correspondientes a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la temperatura de fusión  $T_m$  y la cristalinidad  $f_c$ , en cada uno de los procesos de fusión, se recogen en las Tablas 3.8 – 3.10. Los aspectos más relevantes de estas curvas se analizan a continuación.

Muestra	% mol comonómero	$\Delta H^{F1}$ (J/g)	$f_c^{F1}$ (%)	$T_m^{F1}$ (°C)	$T_g^{F1}$ (°C)
HOMO-Q	0	100.5	60.2	158.9	0.5
PRE2.5-Q	2.5% C <sub>2</sub>	100.5	60.2	151.3	-7.7
PRE4.8-Q	4.8% C <sub>2</sub>	91.9	55.0	139.1	-8.0
PRE8.9-Q	8.9% C <sub>2</sub>	81.2	48.6	127.5	-14.5
PRB1.6-Q	1.6% C <sub>4</sub>	104.1	62.3	152.4	0.1
PRB5.0-Q	5.0% C <sub>4</sub>	110.8	56.6	144.1	-2.1
PRB8.8-Q	8.8% C <sub>4</sub>	107.5	58.3	136.5	-6.0
PRE1.0B1.0-Q	1.0% C <sub>2</sub> + 1.0% C <sub>4</sub>	97.3	59.1	148.2	-5.2
PRE1.5B3.0-Q	1.5% C <sub>2</sub> + 3.0% C <sub>4</sub>	91.7	54.9	135.5	-6.0
PRE4.2B5.6-Q	4.2% C <sub>2</sub> + 5.6% C <sub>4</sub>	68.1	49.7	120.1	-10.5

**Tabla 3.8:**  $T_g$ ,  $T_m$ , entalpía y cristalinidad de las diferentes muestras Q en la primera fusión.

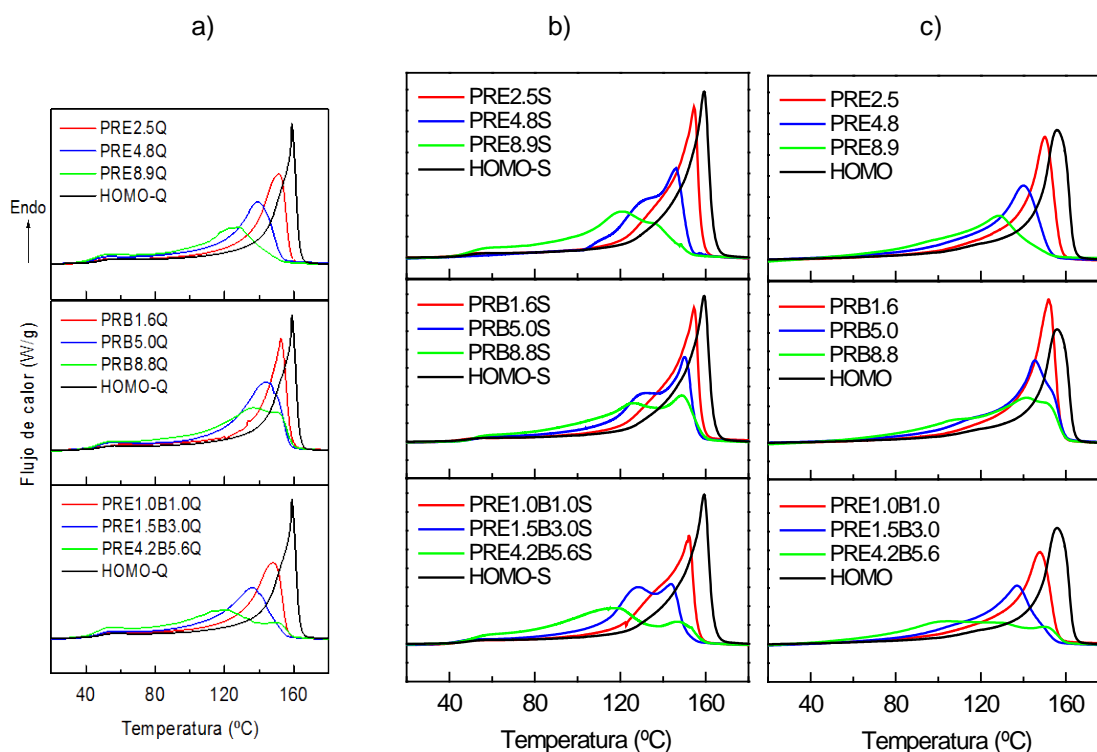
Muestra	% mol comonómero	$\Delta H^{F1}$ (J/g)	$f_c^{F1}$ (%)	$T_{m\alpha}^{F1}$ (°C)	$T_{m\gamma}^{F1}$ (°C)	$T_g^{F1}$ (°C)
HOMO -S	0	110.4	66.1	159.2	-	-5.0
PRE2.5-S	2.5% C <sub>2</sub>	109.9	65.8	154.5	-	-7.0
PRE4.8-S	4.8% C <sub>2</sub>	92.8	55.6	146.2	132.1	-15.5
PRE8.9-S	8.9% C <sub>2</sub>	84.9	50.8	136.4	120.4	-19.0
PRB1.6-S	1.6% C <sub>4</sub>	109.4	65.5	154.5	-	-4.9
PRB5.0-S	5.0% C <sub>4</sub>	105.8	63.3	150.0	130.6	-8.0
PRB8.8-S	8.8% C <sub>4</sub>	98.7	59.1	148.8	126.0	-10.0
PRE1.0B1.0-S	1.0% C <sub>2</sub> + 1.0% C <sub>4</sub>	107.3	64.3	152.1	138.2	-8.5
PRE1.5B3.0-S	1.5% C <sub>2</sub> + 3.0% C <sub>4</sub>	100.5	60.2	143.5	128.0	-10.9
PRE4.2B5.6-S	4.2% C <sub>2</sub> + 5.6% C <sub>4</sub>	91.8	55.0	145.0	117.0	-5.0

**Tabla 3.9:**  $T_g$ ,  $T_m$ , entalpía y cristalinidad de las diferentes muestras S en la primera fusión.

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^{F2}$ (J/g)	$f_c^{F2}$ (%)	$T_m^{F2}$ (°C)	$T_g^{F2}$ (°C)
HOMO	0	99.1	59.4	155.9	-
PRE2.5	2.5% C <sub>2</sub>	96.4	57.7	150.0	-14.6
PRE4.8	4.8% C <sub>2</sub>	85.4	51.2	139.8	-16.7
PRE8.9	8.9% C <sub>2</sub>	71.3	42.7	128.8	-21.0
PRB1.6	1.6% C <sub>4</sub>	98.5	59.0	151.2	-7.5
PRB5.0	5.0% C <sub>4</sub>	109.3	55.1	144.7	-9.56
PRB8.8	8.8% C <sub>4</sub>	98.7	52.5	141.4	-11.9
PRE1.0B1.0	1.0% C <sub>2</sub> + 1.0% C <sub>4</sub>	93.1	55.3	147.8	-10.7
PRE1.5B3.0	1.5% C <sub>2</sub> + 3.0% C <sub>4</sub>	85.8	51.4	137.3	-13.9
PRE4.2B5.6	4.2% C <sub>2</sub> + 5.6% C <sub>4</sub>	72.8	43.6	130.0	-18.4

**Tabla 3.10:**  $T_g$ ,  $T_m$ , entalpía y cristalinidad de las diferentes muestras en la segunda fusión.

Las endotermas de fusión muestran dos regiones principales diferenciadas. Por un lado una región en el intervalo de -20 – 5°C, en la que se observa la transición vítrea, y la región de temperaturas alrededor de 140 – 160°C correspondiente a la fusión del polímero. Todas las transiciones térmicas de los copolímeros tienen lugar a temperaturas inferiores a las del homopolímero, como era de esperar. En todos los casos también se destaca la disminución de la entalpía de fusión, así como de la temperatura de fusión, a medida que se incrementa la concentración de comonomero. La influencia del comonomero en el proceso de fusión está determinada por la interrupción que se produce en la secuencia cristalizable, que condiciona el tamaño y la perfección de los cristales que se forman. A medida que aumenta el contenido en comonomero un segmento mayor de la cadena queda fuera del cristal, por ello los cristales son más pequeños y aumenta la fracción amorfa. Por otro lado, en el caso de los comonomeros etileno y 1-buteno, éstos se incorporan en cierta proporción al cristal, cristalizando con las secuencias de polipropileno, por lo que el efecto de disminución de la temperatura de fusión y la cristalinidad es menor que en el caso de  $\alpha$ -olefinas superiores, que quedan excluidas del cristal.



**Figura 3.20:** a) Curvas de 1ª fusión con tratamiento térmico Q. b) Curvas de 1ª fusión con tratamiento térmico S. c) Curvas de 2ª fusión. Velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

A elevados contenidos de comonómero la endoterma de la primera fusión tiene un perfil bimodal. Este fenómeno se puede atribuir a la presencia de polimorfismo o procesos de fusión y recristalización. En las muestras con tratamiento Q, donde la difracción de rayos X ha mostrado la existencia de una sola morfología de tipo monoclinico, se atribuye a la fusión y recristalización de cristales. Es especialmente destacable en los terpolímeros, donde la introducción de dos tipos de comonómero provoca el crecimiento de cristales más pequeños e imperfectos, que tienden a fundir y recristalizar de nuevo durante el barrido de temperatura que tiene lugar en el calorímetro.

El homopolímero S enfriado lentamente presenta un único pico de fusión, mientras que los copolímeros exhiben un desdoblamiento, que corresponde a la fusión de dos tipos de cristales, tipo  $\alpha$  y tipo  $\gamma$ , como se ha comprobado mediante difracción de RX. Se puede afirmar, a la vista de estos resultados, que velocidades lentas de cristalización favorecen la formación de cristalización  $\gamma$  en copolímeros y terpolímeros<sup>9</sup>.

Como se puede apreciar, son los terpolímeros aquellos que muestran un pico de mayor superficie asociado a la forma  $\gamma$ . De nuevo este resultado se encuentra en línea con los datos de difracción de rayos X, así como con el trabajo realizado por Marega y Marigo, que

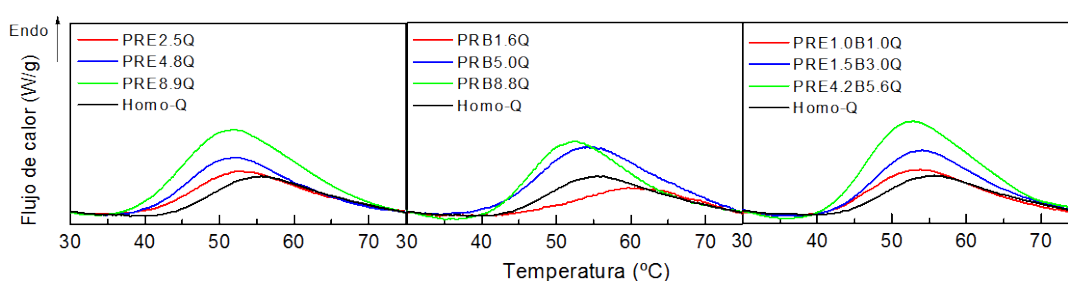
se ha publicado en la bibliografía, donde los terpolímeros muestran mayor proporción de cristalización  $\gamma$  que los copolímeros de etileno y de 1-buteno<sup>22</sup>. En este estudio los autores utilizan las técnicas de difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido para estudiar la estructura cristalina de una serie de copolímeros azar de 1-buteno y un terpolímero, y encuentran que el comonomero induce la formación de morfología  $\gamma$  en todos los casos, pero especialmente en el terpolímero.

En cuanto a la temperatura de transición vítrea las muestras S muestran valores más bajos que las muestras Q a pesar de que el contenido cristalino es mayor en las muestras que cristalizan lentamente. Esto significa que es necesaria menor temperatura para que se inicien los movimientos de la fase amorfa que se producen cuando se alcanza la transición vítrea. La explicación más aceptada se basa en la separación amorfo-cristal. Cuando los polímeros cristalizan rápidamente los cristales que se forman tienen un tamaño menor, por tanto la zona amorfa que se encuentra rodeando al cristal y que presenta movimientos más restringidos, es mayor. Las muestras S que cristalizan lentamente forman cristales más grandes y perfectos, por tanto presentan una mayor separación amorfo-cristal que justifica sus valores de  $T_g$  más bajos.

Las diferencias asociadas a la naturaleza de los productos y no a su historia térmica pueden obtenerse a partir de las endotermas de la segunda fusión. En ellas observamos picos de fusión más estrechos si se compara con las endotermas de primera fusión en muestras Q, relacionados con un mayor grado de perfección cristalina. Cuando los contenidos en comonomero se incrementan, el grado de imperfección de los cristales aumenta y los picos de fusión se ensanchan. Este efecto es más apreciable en el caso de los terpolímeros.

Adicionalmente a las dos regiones principales mencionadas, en torno a 50 °C aparece una endoterma correspondiente a la fusión de los cristales formados durante su permanencia a temperatura ambiente después de la preparación de la muestra. A temperaturas superiores a la  $T_g$ , las cadenas tienen capacidad para moverse y, por tanto, tienden a aliviar las tensiones producidas durante la cristalización y a perfeccionar los cristales más pequeños existentes o, incluso, existen cadenas que al enfriar no cristalizaron y lo hacen a temperatura ambiente. Este pico se encuentra normalmente a 15 – 20 °C por encima de la temperatura de templado y no aparece en la segunda fusión. Su intensidad depende de la historia térmica, siendo menor en las muestras enfriadas lentamente (tratamiento S) que en las muestras enfriadas rápidamente (tratamiento Q). El enfriamiento lento impuesto a las muestras S proporciona a las cadenas más tiempo para organizarse y cristalizar, de modo

que los cristales que se obtienen son de mayor tamaño, más perfectos y compactos que los obtenidos por enfriamiento rápido, de ahí que exista un menor número de cristales capaces de fundir y recrystalizar durante su permanencia a temperatura ambiente. El detalle de esta región se observa en la Figura 3.21. Al aumentar el contenido en comonomero los cristales obtenidos son más pequeños y defectuosos y funden a temperaturas más próximas a la ambiental, con lo que la posibilidad de sufrir fenómenos de templado a temperatura ambiente es mayor. Si comparamos lo que ocurre entre las distintas familias, son los terpolímeros los que presentan un pico de templado mayor, debido a la mayor imperfección de sus cristales por la introducción de dos tipos de defectos.

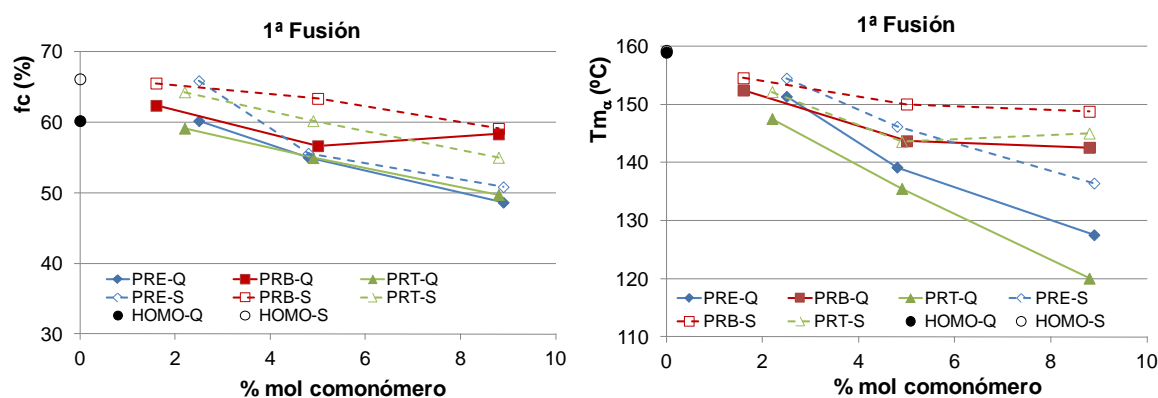


**Figura 3.21:** Fusión de los cristales templados a temperatura ambiente.

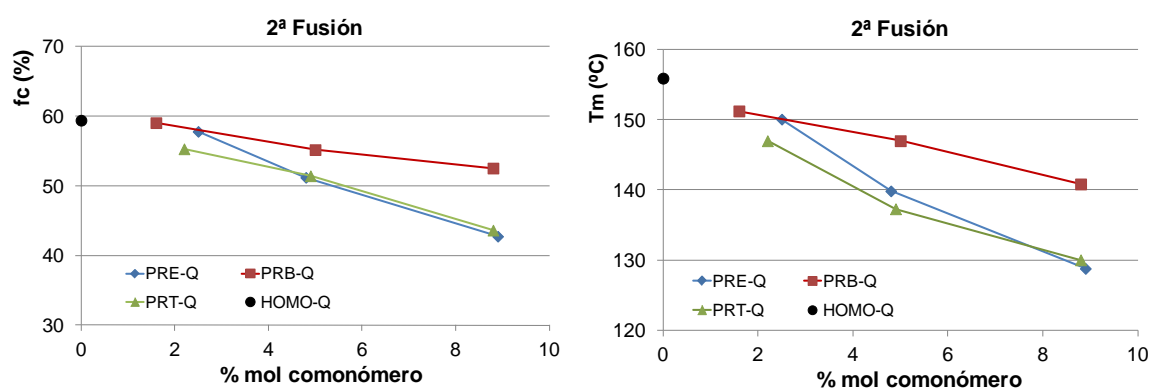
A continuación se representa la evolución de la temperatura de fusión y la cristalinidad global, calculada mediante la integración de las endotermas de la primera y la segunda fusión, en la Figura 3.22 y Figura 3.23 respectivamente. Tomando como  $T_m$  la temperatura correspondiente a la fusión de la fase  $\alpha$ , esta temperatura es ligeramente más alta en las muestras enfriadas lentamente, ya que a bajas velocidades de enfriamiento se favorece la formación de cristales de mayor tamaño y perfección, debido a que el polímero dispone de más tiempo para reorganizar sus cadenas poliméricas dentro del cristal, aunque coexistan las dos formas cristalinas.

El tipo y la proporción de comonomero incorporado al polímero tienen una gran influencia en la cristalinidad, así como en la localización y la intensidad de las transiciones térmicas, efecto que puede observarse en la transición asociada al componente cristalino, es decir la fusión. A medida que aumenta el contenido en comonomero se observa una disminución de la temperatura de fusión  $T_m$  y del grado de cristalinidad  $f_c$ , tanto en la primera como en la segunda fusión. Los copolímeros de 1-buteno presentan una superior cristalinidad así como valores más elevados de las temperaturas  $T_m$  tanto en la primera como en la segunda fusión respecto a los copolímeros de etileno y a los terpolímeros. Este efecto

refleja una mayor incorporación del 1-buteno a la red cristalina, respecto al comonomero etileno. Los terpolímeros muestran la cristalinidad y temperatura de fusión más bajas debido a que los dos tipos de comonomero producen una mayor distorsión en el cristal, aumentando su imperfección.



**Figura 3.22:** Primera Fusión. Variación de la cristalinidad  $f_c$  (%) y  $T_m$  con el contenido en comonomero, para las diferentes familias, en muestras Q y S.



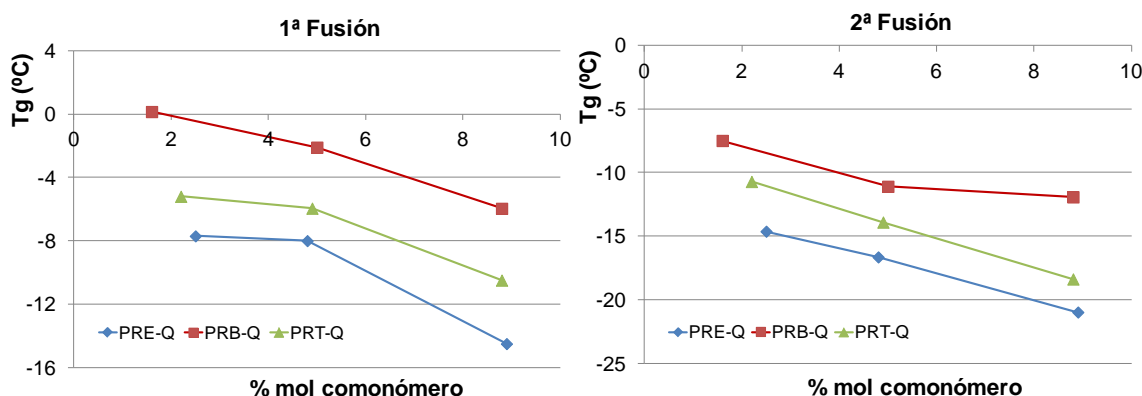
**Figura 3.23:** Segunda Fusión. Variación de la cristalinidad  $f_c$  (%) y  $T_m$  con el contenido en comonomero, para las diferentes familias, en muestras Q y S.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos por Cerrada *et al* en su trabajo sobre copolímeros de 1-hexeno, es de destacar que las diferencias observadas en las propiedades térmicas de copolímeros de 1-hexeno frente a copolímeros de etileno son mayores que las que aquí se observan entre copolímeros de 1-buteno y copolímeros de etileno, incluso entre terpolímeros y copolímeros de etileno<sup>3</sup>.

A medida que aumenta el contenido en comonomero se acentúan las diferencias entre las tres gamas de polímeros, desplazándose la temperatura de fusión a temperaturas más bajas en el caso de copolímeros de etileno y terpolímeros cuanto mayor es la proporción de comonomero. Esto ocurre también con otros copolímeros de  $\alpha$ -olefinas donde se

observa que cuanto más larga es la cadena lateral más se acentúan las diferencias en las transiciones térmicas<sup>21</sup>.

El tipo y la proporción de comonómero también resulta crucial para la transición asociada al componente amorfo, la transición vítrea, como se observa en la Figura 3.24, que representa la transición vítrea en muestras Q. De nuevo los copolímeros de 1-buteno, debido a su mayor incorporación a la celdilla cristalina, presentan valores más elevados de la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Los terpolímeros aunque presentan la cristalinidad y temperatura de fusión más bajas de las tres familias estudiadas, su temperatura de transición vítrea es superior a la de los copolímeros de etileno, lo que indica que presentan una movilidad de la fase amorfa intermedia entre los copolímeros de etileno y los de 1-buteno. La capacidad de movimientos de la fase amorfa depende no solo de la cristalinidad global del sistema, sino también del tamaño cristalino y la distribución de tamaños de cristales. Aunque los copolímeros de etileno tienen una cristalinidad similar o superior a la de los terpolímeros, es necesaria menor temperatura para que se inicien los movimientos de la fase amorfa que se producen cuando se alcanza la transición vítrea, probablemente debido a una mayor separación de fases (amorfo-cristal). Esto sugeriría un mayor empaquetamiento de cristales en los terpolímeros, respecto a los copolímeros de etileno, que dificulta la movilidad de la fase amorfa, probablemente debido a una distribución de tamaño cristalino más ancha.



**Figura 3.24:** Primera y segunda fusión. Variación de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  con el contenido en comonómero, para las diferentes familias, en muestras Q.

Los datos obtenidos en los procesos de cristalización desde el fundido de los copolímeros de etileno, 1-buteno y terpolímeros se recogen en la Tabla 3.11. Todos ellos han sido realizados a una velocidad de cristalización de 20 °C/min. Como ocurre en los procesos de fusión, el homopolímero presenta un comportamiento diferente y cristaliza a temperaturas más altas que los copolímeros. De nuevo se comprueba que los copolímeros de 1-buteno

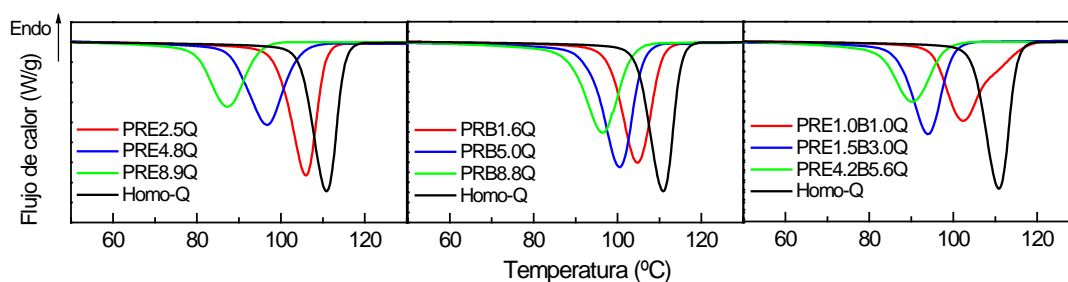


modifican en menor grado la cristalinidad del polipropileno, por lo que exhiben las cristalinidades y valores de  $T_c$  más elevados, frente al resto de copolímeros y terpolímeros. En las condiciones estudiadas no se detecta la presencia de dos temperaturas de cristalización, asociadas a diferentes polimorfos.

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^c$ (J/g)	$f_c^c$ (%)	$T_c$ (°C)
Homo-Q	0	85.8	51.4	110.9
PRE2.5-Q	2,5% C <sub>2</sub>	84.3	50.5	105.9
PRE4.8-Q	4,8% C <sub>2</sub>	72.5	43.4	96.7
PRE8.9-Q	8,9% C <sub>2</sub>	53.6	32.1	87.3
PRB1.6-Q	1,6% C <sub>4</sub>	85.0	50.9	104.7
PRB5.0-Q	5,0% C <sub>4</sub>	91.9	48.0	100.4
PRB8.8-Q	8,8% C <sub>4</sub>	77.8	41.1	96.4
PRE1.0B1.0-Q	1,0% C <sub>2</sub> + 1,0% C <sub>4</sub>	93.1	55.3	102.3
PRE1.5B3.0-Q	1,5% C <sub>2</sub> + 3,0% C <sub>4</sub>	68.8	41.2	93.9
PRE4.2B5.6-Q	4,2% C <sub>2</sub> + 5,6% C <sub>4</sub>	51.8	31.0	89.3

**Tabla 3.11:** Temperatura de cristalización, entalpía y cristalinidad de las diferentes muestras Q en la cristalización.

La Figura 3.25 muestra los procesos de cristalización desde el fundido de las tres gamas de copolímeros, para facilitar la comparativa visual de las endotermas. Es destacable que los picos de cristalización de los copolímeros de 1-buteno son más estrechos y próximos entre sí, lo que apoya las tesis establecidas sobre su mayor incorporación al cristal. Por el contrario las exotermas de los terpolímeros son más anchas, revelando su imperfección cristalina y su ancha distribución de tamaño cristalino.



**Figura 3.25:** Exotermas de cristalización, obtenidas por enfriamiento a una velocidad de 20 °C/min.

La temperatura de cristalización también se puede analizar en la Figura 3.26, y destaca una disminución más acusada de la misma a medida que aumenta la concentración de comonomero en el caso de los terpolímeros y los copolímeros de etileno.

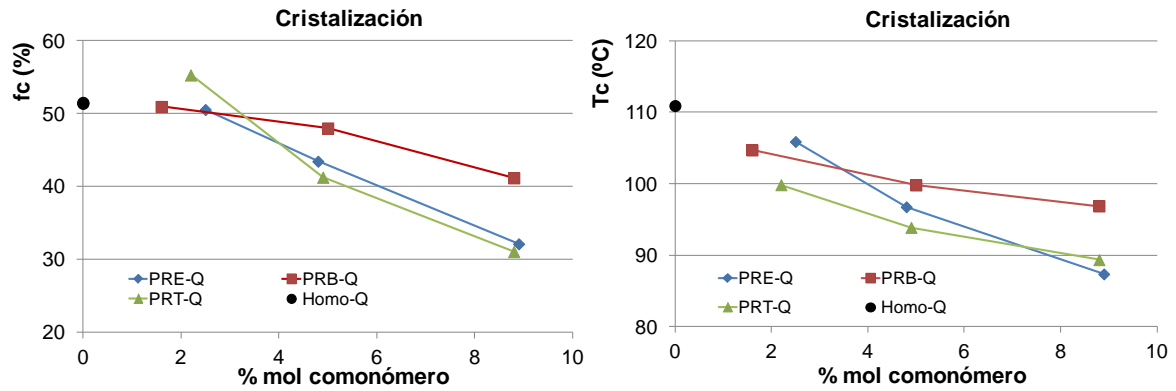


Figura 3.26: Muestras cristalizadas desde el fundido a 20 °C/min. Influencia del tipo y contenido de comonomero en  $f_c$  y  $T_c$ .

### 3.2.5. Comparación entre contenidos cristalinos medidos por DRX y DSC

A continuación en las Figuras 3.27 – 3.29 se representan los datos de cristalinidad obtenidos mediante DSC y difracción de rayos X, sobre las muestras Q y S, de manera que se puedan comparar ambas técnicas.

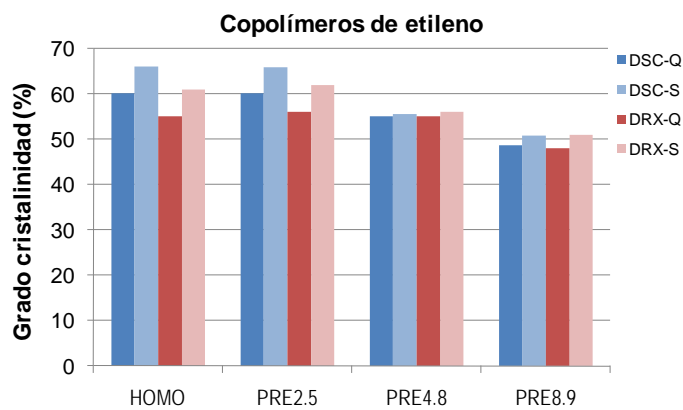
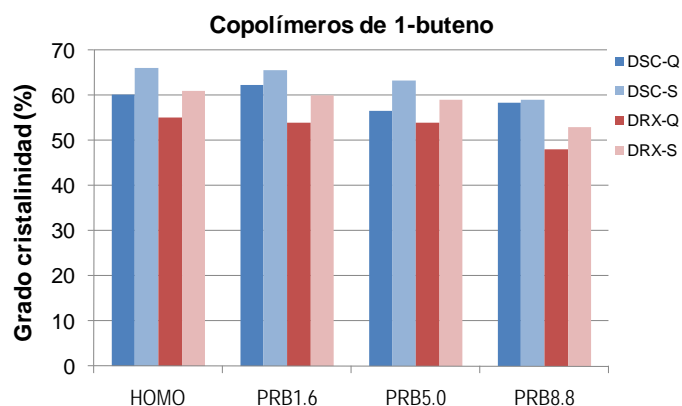
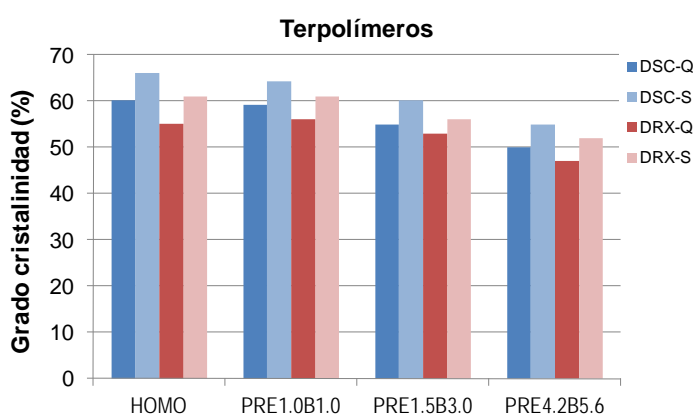


Figura 3.27: Grado de cristalinidad mediante DSC y DRX para los copolímeros de etileno.



**Figura 3.28:** Grado de cristalinidad mediante DSC y DRX para los copolímeros de 1-buteno.



**Figura 3.29:** Grado de cristalinidad mediante DSC y DRX para los terpolímeros.

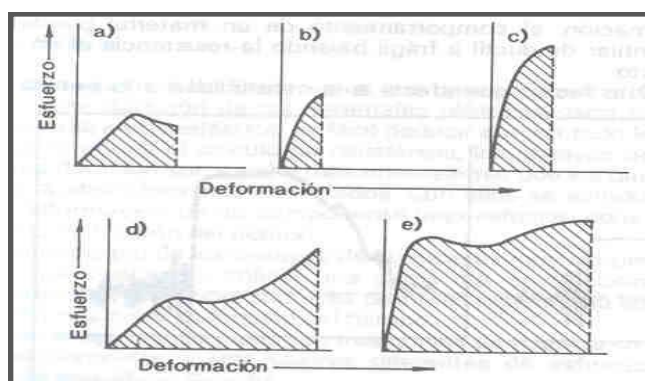
Tanto DSC como DRX dan lugar a valores de cristalinidad próximos y muestran similares tendencias. Las diferencias encontradas entre ambos métodos se debe a la diferente naturaleza de las técnicas. Mediante difracción de rayos X es necesario realizar una sustracción del contenido amorfo, y aunque tenemos información correspondiente a dicho halo amorfo, se introduce una cierta incertidumbre. Mediante DSC se determina la entalpía de fusión en el intervalo de temperatura 20 - 180 °C, y el cálculo del contenido cristalino se realiza considerando un valor de entalpía de fusión para un polipropileno 100% cristalino de  $\Delta H = 167 \text{ J/g}$ <sup>23,24,25</sup>. El valor de entalpía de un iPP 100% cristalino más utilizado en la literatura es 209 J/g, no obstante este valor conduce a valores de cristalinidades inferiores a los que se obtienen por difracción de rayos X, atribuyendo dichas diferencias a la contribución en la medida de difracción de la interfase cristalina. En este trabajo se ha preferido utilizar el valor de  $\Delta H = 167 \text{ J/g}$  ya que conduce a valores de cristalinidad que son más próximos a los obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido.

### 3.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS

#### 3.3.1. Ensayo de tracción

Los polímeros son materiales viscoelásticos, cuyo comportamiento mecánico es función del tiempo y de la temperatura y por tanto muestran deformaciones no-lineales. Este comportamiento es debido a que están formados por cadenas macromoleculares, que no responden instantáneamente a una carga aplicada sino que sufren una deformación o una relajación de esfuerzos que varía con el tiempo tras su aplicación.

La velocidad de ordenamiento molecular depende de la carga aplicada, de la temperatura y de la movilidad de las macromoléculas, la cual está gobernada por la estructura propia del polímero. Además de las condiciones del ensayo y la naturaleza del polímero, la historia térmica también afecta a la capacidad de deformación del material. Por ejemplo, el grado de cristalinidad afecta muy notablemente a la capacidad de movilidad de las cadenas y a las propiedades del material. Todos estos factores condicionan la capacidad de deformación del material y su comportamiento, el cual se puede analizar a través de las curvas esfuerzo-deformación que se muestran en la Figura 3.30. Dependiendo del material la forma de la curva esfuerzo-deformación será diferente; así éste puede tener un comportamiento de material blando (a), duro y frágil (b), duro y resistente (c), blando y tenaz (d) y como un material duro y tenaz (e).



**Figura 3.30:** Diferentes tipos de curvas esfuerzo-deformación.

En la Tabla 3.12 se recogen los datos del ensayo de tracción, tanto de las muestras Q enfriadas rápidamente, como de las muestras S enfriadas lentamente. El valor de la tenacidad ( $\text{kJ/m}^2$ ) se ha calculado a través de la Ecuación 3.4, obteniendo el área bajo la curva mediante la integración de la misma. La comparación de la respuesta mecánica a la tracción entre los cuatro tipos de polímero, junto con el homopolímero de referencia, se muestra en las Figuras 3.32 – 3.34.

$$\text{Tenacidad} = \frac{\text{Área} \cdot L_0}{100}$$

Ecuación 3.4

Código	Esfuerzo de rotura (MPa)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Alargamiento en rotura (%)	Alargamiento en fluencia (%)	E (MPa)	Tenacidad Área (J/m <sup>2</sup> )
<i>Muestras con tratamiento Q (quenching)</i>						
Homo	40.6 ± 6.7	27.4 ± 1.4	905 ± 125	9.0 ± 0.4	1.199 ± 162	0.27 ± 0.08
PRE2.5	41.2 ± 3.6	24.2 ± 3.4	892 ± 43	8.8 ± 0.3	1043 ± 88	0.28 ± 0.04
PRE4.8	42.0 ± 1.1	19.9 ± 1.8	910 ± 12	10.4 ± 0.4	710 ± 36	0.30 ± 0.02
PRE8.9	34.0 ± 1.6	14.0 ± 0.5	1009 ± 39	12.5 ± 0.6	457 ± 10	0.06 ± 0.02
PRB1.6	38.6 ± 1.5	22.3 ± 1.1	873 ± 27	9.3 ± 0.3	969 ± 75	0.26 ± 0.02
PRB5.0	37.9 ± 5.0	20.5 ± 0.4	868 ± 127	8.8 ± 0.7	895 ± 34	0.19 ± 0.6
PRB8.8	40.9 ± 2.1	18.3 ± 0.7	885 ± 33	8.9 ± 0.4	668 ± 15	0.26 ± 0.02
PRE1.0B1.0	41.1 ± 9.4	23.4 ± 2.1	875 ± 146	11.6 ± 0.7	643 ± 90	0.25 ± 0.09
PRE1.5B3.0	42.8 ± 1.8	21.2 ± 1.1	877 ± 10	11.3 ± 0.4	599 ± 51	0.22 ± 0.15
PRE4.2B5.6	39.7 ± 3.6	16.3 ± 0.6	877 ± 49	11.7 ± 0.3	478 ± 30	0.24 ± 0.03
<i>Muestras con tratamiento S (slow cooling)</i>						
Homo	28.9 ± 5.0	28.5 ± 5.5	266 ± 121	7.6 ± 0.6	1273 ± 103	0.04 ± 0.04
PRE2.5	34.1 ± 3.2	25.1 ± 0.9	666 ± 56	8.2 ± 0.3	1152 ± 47	0.21 ± 0.03
PRE4.8	38.8 ± 1.0	19.2 ± 0.8	867 ± 25	11.1 ± 0.1	720 ± 124	0.28 ± 0.01
PRE8.9	36.9 ± 3.7	15.5 ± 1.0	910 ± 89	13.4 ± 1.7	509 ± 47	0.23 ± 0.04
PRB1.6	39.2 ± 2.5	23.8 ± 2.8	772 ± 58	8.0 ± 1.8	1095 ± 80	0.25 ± 0.02
PRB5.0	46.2 ± 9.8	23.5 ± 3.0	771 ± 131	10.1 ± 0.8	913 ± 42	0.24 ± 0.10
PRB8.8	37.8 ± 1.2	19.5 ± 0.9	760 ± 11	8.6 ± 0.2	819 ± 62	0.25 ± 0.01
PRE1.0B1.0	32.4 ± 6.6	24.1 ± 1.8	652 ± 231	9.2 ± 0.4	1051 ± 34	0.15 ± 0.08
PRE1.5B3.0	40.9 ± 7.4	21.4 ± 0.6	831 ± 159	11.2 ± 1.0	872 ± 25	0.22 ± 0.08
PRE4.2B5.6	40.8 ± 11.3	16.7 ± 0.3	802 ± 247	12.3 ± 0.6	604 ± 14	0.20 ± 0.09

**Tabla 3.12:** Resultados del ensayo de tracción.

\* Ensayada una sola probeta. No se incluye este dato en las gráficas.

La Figura 3.31 muestra el mecanismo de deformación que es el mismo en todos los polímeros estudiados, se conoce como proceso de estirado en frío y es típico en polímeros semicristalinos. El proceso de estirado en frío tiene lugar cuando el material presenta inicialmente una deformación proporcional al esfuerzo, hasta que se alcanza el punto de fluencia y sufre una deformación plástica mediante la formación y propagación de un cuello a lo largo de la probeta. Implica un cambio en la morfología esferulítica, ya que las cadenas plegadas que forman las lamelas de la esferulita pasan a formar estructuras fibrilares de

cadena extendidas, produciéndose una orientación molecular en la dirección de estirado. Cuando el proceso de propagación ha terminado se produce el endurecimiento por deformación de la probeta y ésta adquiere una coloración blanquecina, debida a la formación de microhuecos<sup>26,27</sup> o bien puede proceder parcialmente de recristalizaciones inducidas por calentamiento adiabático<sup>28</sup>. Posteriormente se alcanza la rotura de la muestra.

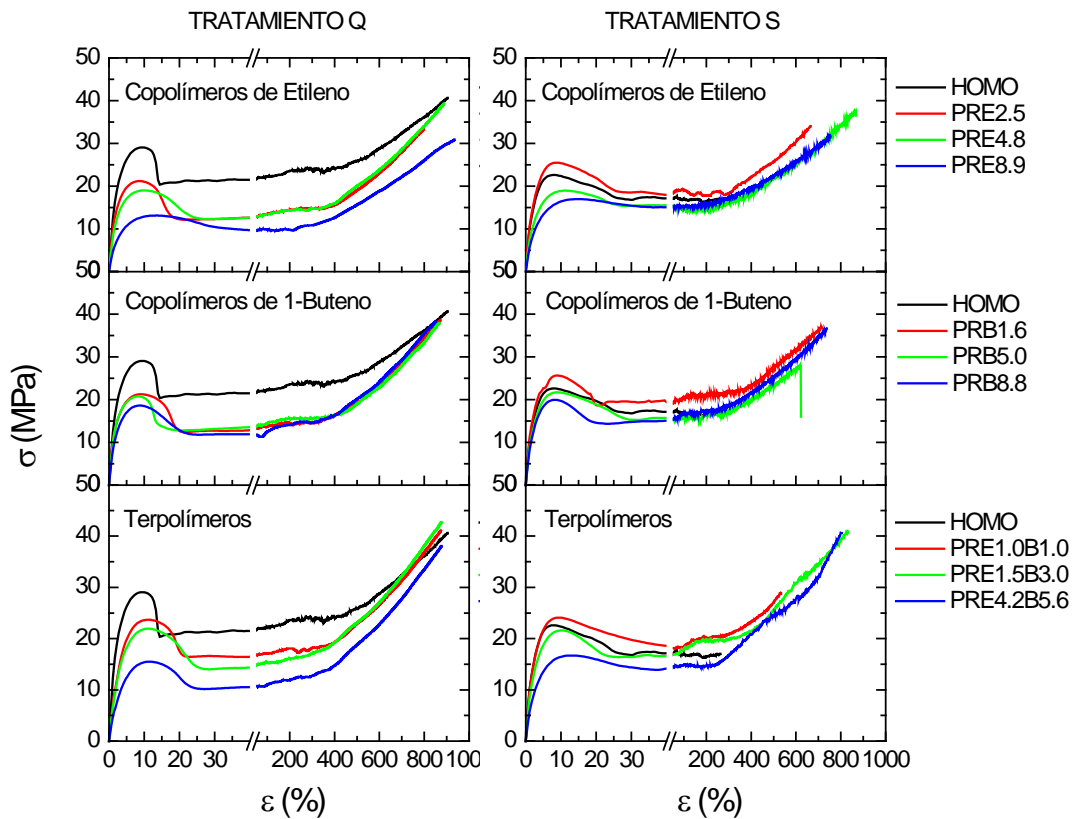


Figura 3.31: Curvas esfuerzo-deformación. Copolímeros y terpolímeros con tratamiento Q y S.

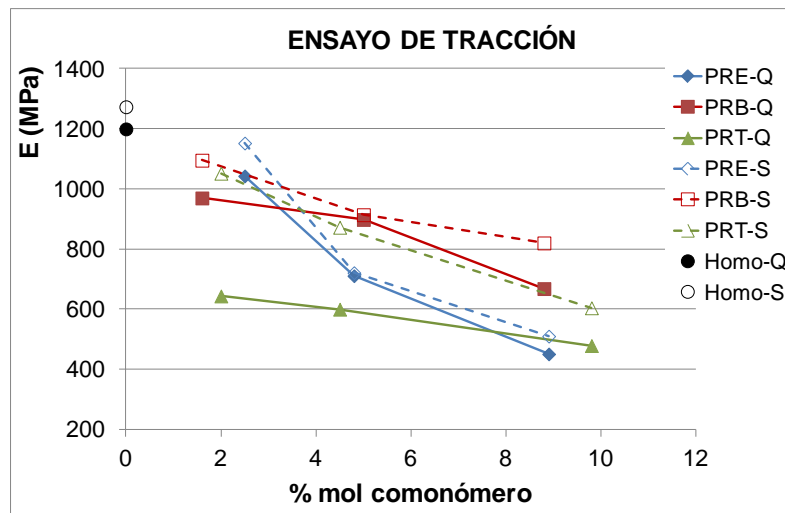
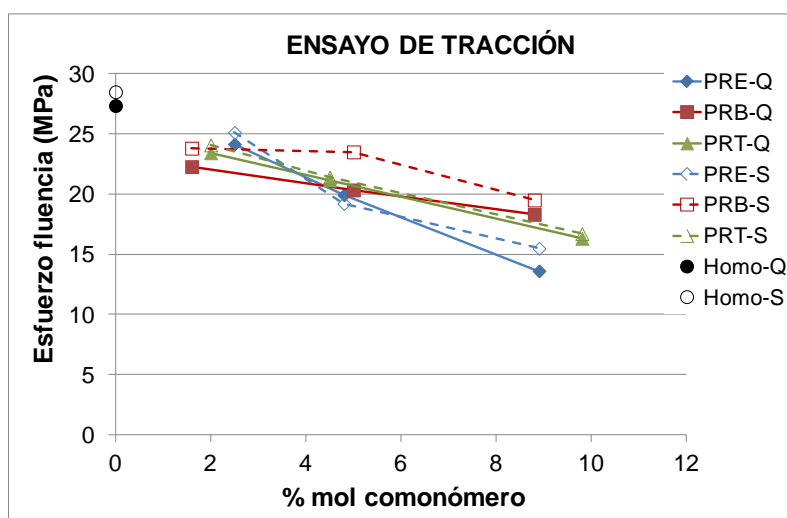


Figura 3.32: Módulo de tracción.



**Figura 3.33:** Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia.

La incorporación de comonómero reduce la rigidez del polipropileno como se observa por comparación con los datos del homopolímero, ya que modifica la estructura cristalina. Por ello el módulo de tracción disminuye a medida que aumenta el contenido en comonómero, en los tres tipos de copolímeros.

Este efecto también se ha observado en copolímeros de polipropileno con  $\alpha$ -olefinas superiores. Cerrada *et al* reportan que el contenido en comonómero es el factor que más influencia tiene tanto sobre la estructura cristalina como sobre las propiedades de una serie de copolímeros de 1-hexeno y de 1-octadeceno. A medida que se incrementa el contenido en  $\alpha$ -olefina en estos polímeros se observa un considerable descenso de la cristalinidad.

Como consecuencia se produce una disminución del módulo elástico y el punto de fluencia pasa a ser más difuso, revelando un cambio en el mecanismo de deformación. Los copolímeros con bajo contenido en  $\alpha$ -olefina muestran un proceso de deformación plástica con propagación de un cuello típico de materiales termoplásticos mientras que cuando se incrementa el contenido en  $\alpha$ -olefina los copolímeros presentan un comportamiento más dúctil típico de materiales elastoméricos. La fase amorfa se comporta como un líquido viscoelástico, con una resistencia a la tracción muy inferior a la que exhibe la fase cristalina. Por ello, a medida que se reduce la cristalinidad, el contenido en regiones amorfas aumenta, disminuye la resistencia a la tracción y aumenta la capacidad del material a sufrir una deformación<sup>31</sup>. Este cambio de mecanismo de deformación no aparece en los copolímeros de etileno y de 1-buteno ni tampoco en los terpolímeros objeto de estudio.

Las diferencias que se observan en el módulo elástico entre las muestras Q y S pueden explicarse debido a que el módulo es sensible no solo al contenido en cristalinidad, sino también al tamaño del cristal. Popli y Mandelkern encontraron resultados similares en el caso del polietileno, en el que el módulo elástico es función tanto de la cristalinidad global como del tamaño de los cristales<sup>29</sup>. Este concepto se puede trasladar también a otros polímeros semicristalinos como el polipropileno isotáctico.

El esfuerzo de fluencia, en general, es menos sensible al tamaño de cristal que el módulo, y las diferencias causadas por el tratamiento térmico se deben principalmente a variaciones en el contenido de cristalinidad<sup>29</sup>.

Por otra parte, la naturaleza del comonómero tiene también un efecto importante en el módulo elástico y en el esfuerzo de fluencia. Ambos parámetros se ven reducidos a medida que incrementa la proporción de comonómero, pero dicha disminución es más acusada en el caso de copolímeros de etileno que en copolímeros de 1-buteno, debido a que la cristalinidad es más elevada en éstos últimos por el diferente grado de incorporación del comonómero al cristal. Este efecto se puede observar en las muestras enfriadas con los dos tipos de tratamiento, Q y S. Este resultado se encuentra en línea con el trabajo desarrollado por Mileva *et al* en el que determinan el módulo de elasticidad y esfuerzo de fluencia de copolímeros azar de etileno y de 1-buteno, observando que ambos parámetros mecánicos disminuyen a medida que desciende la cristalinidad<sup>30</sup>.

En el caso del terpolímero, cuando las condiciones de enfriamiento son rápidas, se produce una disminución importante de la rigidez, obteniendo los módulos más bajos. A elevadas velocidades de cristalización, los terpolímeros dan lugar a cristales más pequeños e imperfectos que los copolímeros, lo que justifica sus bajos valores de módulo de tracción. Cuando las condiciones de enfriamiento son lentas, el comportamiento de los terpolímeros se aproxima al de los copolímeros, debido a que las condiciones de cristalización han favorecido la formación de cristales de mayor tamaño.

Si comparamos estos resultados con los copolímeros de  $\alpha$ -olefinas estudiados por Cerrada *et al.*, la disminución de módulo elástico y esfuerzo de fluencia en la tracción de copolímeros de etileno y de 1-buteno, e incluso de terpolímeros, es inferior a la que se produce con copolímeros de 1-hexeno o 1-octadeceno. El contenido en comonómero es determinante para las propiedades mecánicas, pero también lo es la longitud de la cadena de comonómero<sup>31</sup>.



Hay que tener en cuenta la presencia de polimorfismo en las muestras S, es decir, la coexistencia de las fases cristalinas  $\alpha$  y  $\gamma$ , como ya se ha comentado en la discusión de los resultados de difracción de rayos X y DSC. La morfología de la forma  $\gamma$  es más abierta y menos perfecta que la morfología  $\alpha$ , por lo que contribuirá en menor proporción o de una forma negativa a la rigidez del sistema. No obstante este efecto no se evidencia debido al incremento global de la cristalinidad que tiene lugar cuando las condiciones de cristalización son lentas.

El esfuerzo de rotura, el alargamiento en el punto de fluencia, el alargamiento en el punto de rotura y la tenacidad, por el contrario, evolucionan de forma inversa a la rigidez. Por ello los valores más elevados los encontramos en los copolímero de etileno y los terpolímero, que son aquellos que presentan menor cristalinidad. Por otro lado, los copolímeros de 1-buteno son los que registran menor alargamiento y un valor más reducido de esfuerzo de rotura. Este comportamiento de nuevo es mucho más acusado en las muestras S enfriadas lentamente.

### 3.3.2. Propiedades mecanodinámicas

Las Figuras 3.34 – 3.36 recogen el comportamiento mecanodinámico de las tres gamas con diferente tratamiento térmico, Q y S. Todas incluyen la curva de un polipropileno homopolímero con el fin de establecer una comparativa entre los copolímeros objeto de estudio y el homopolímero como referencia. En todas las gráficas utilizadas se ha tomado la frecuencia de 3 Hz por ser la que habitualmente se emplea para comparar resultados con otras técnicas, como calorimetría diferencial de barrido.

El polipropileno presenta tres relajaciones características principales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en orden decreciente de temperaturas. La relajación  $\alpha$ , asociada a la fase cristalina, la  $\beta$  correspondiente a la fase amorfa y la relajación  $\gamma$  que se relaciona con el movimiento de rotación del grupo metilo.

En la Tabla 3.13 se recogen las temperaturas a las que se obtienen las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , calculadas a partir de las curvas de la tangente de pérdida. A partir de dichos valores se determina la energía de activación aparente para cada una de las relajaciones, mediante la ecuación de Arrhenius. La determinación de las temperaturas y energías de activación de la transición  $\gamma$  no ha sido posible debido a la dificultad en la localización del máximo.

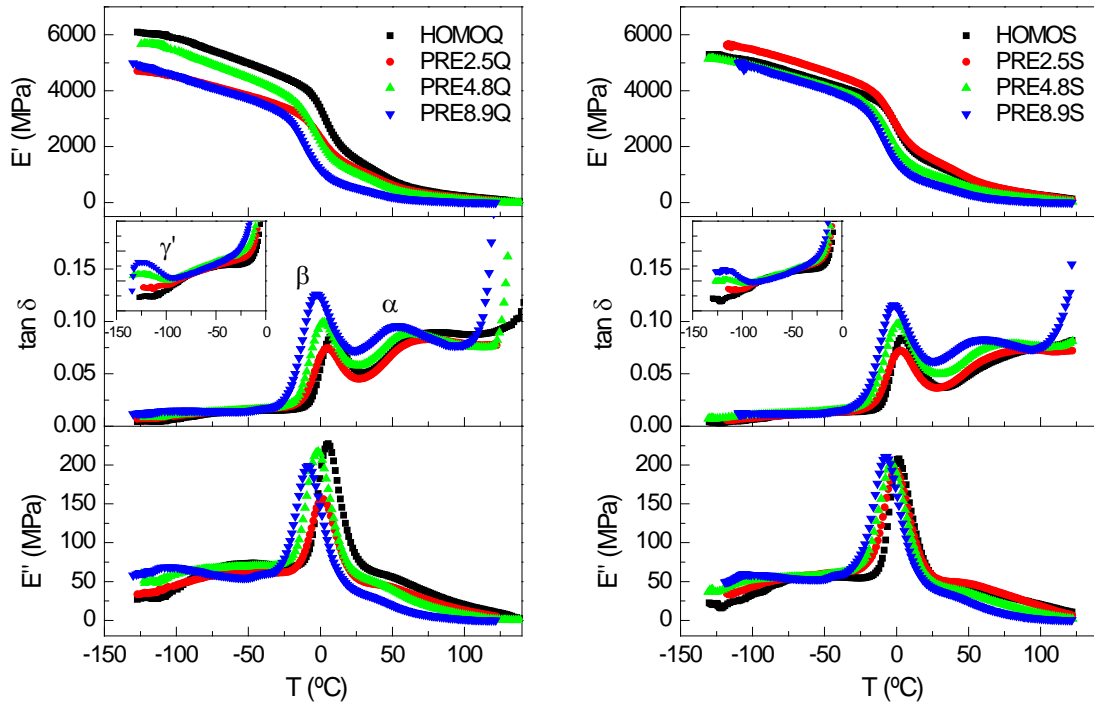


Figura 3.34: Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para copolímeros de etileno con tratamientos Q y S.

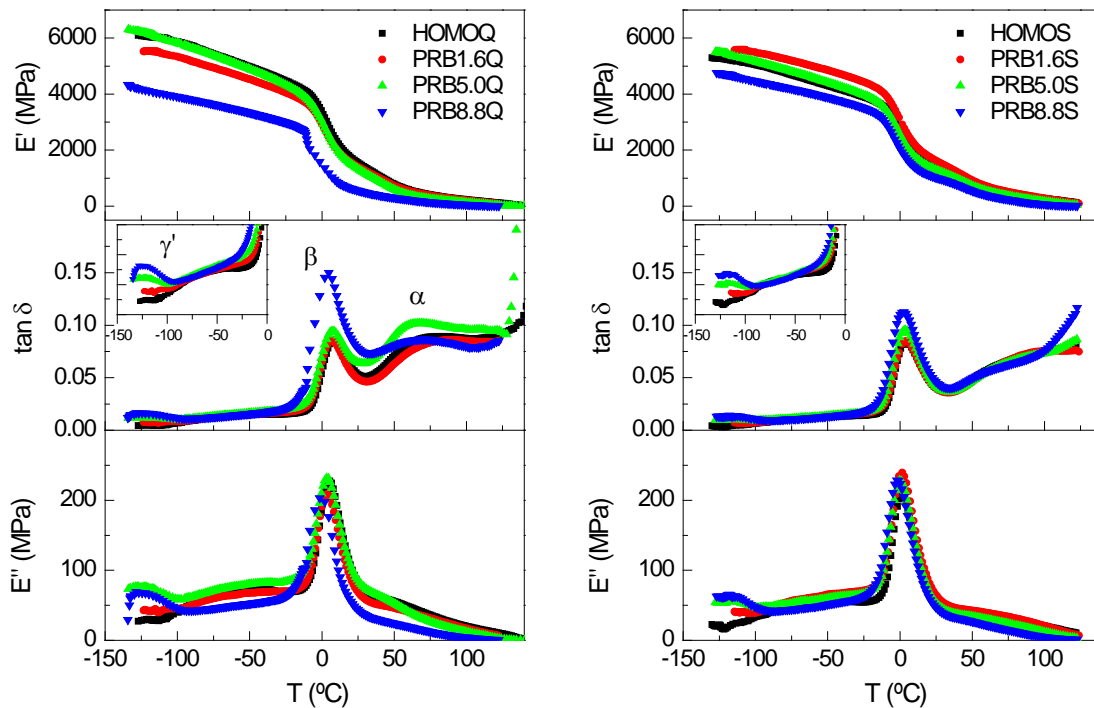


Figura 3.35: Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para copolímeros de etileno con tratamientos Q y S.

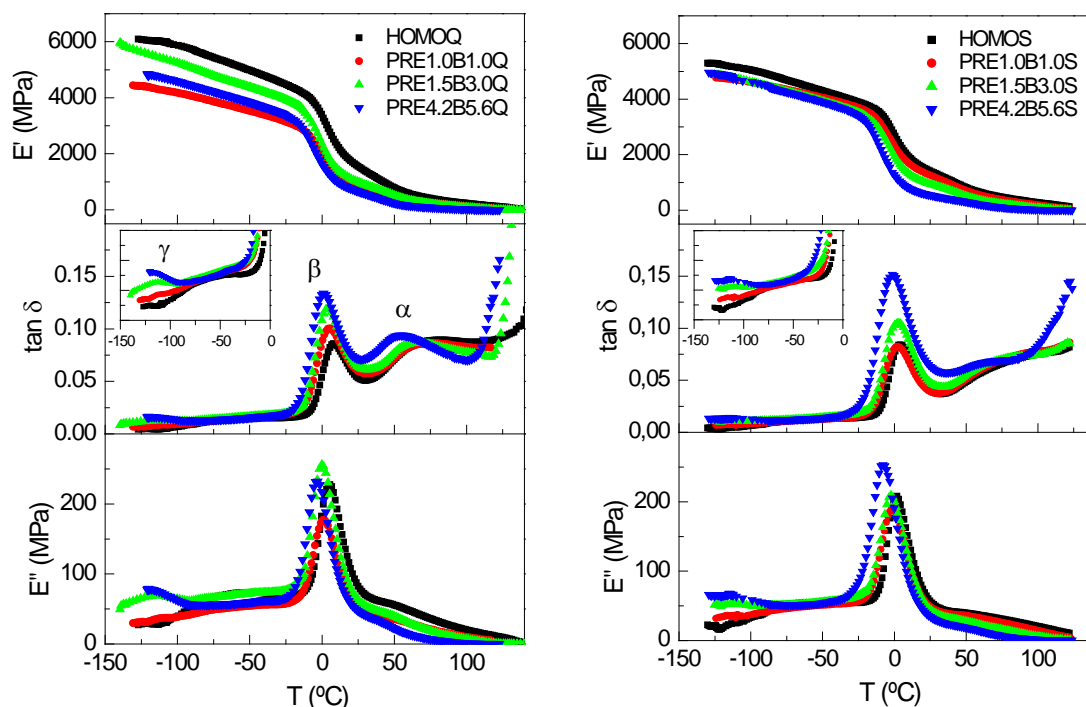


Figura 3.36: Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para terpolímeros con tratamientos Q y S.

La  $T_g$ , o relajación  $\beta$ , en general no se ajusta a un mecanismo Arrhenius, sino a la ecuación de William-Lander-Ferry. Aunque en la región de frecuencias utilizadas en este trabajo se puede considerar tipo Arrhenius.

$$f = f_0 - e^{\frac{\Delta H}{RT}} ; \quad \ln f = \ln f_0 - \frac{\Delta H}{RT} ; \quad R \ln f = R \ln f_0 - \frac{\Delta H}{RT}$$

Ecuación 3.5

Polímeros Q	T <sup>a</sup> $\beta$ (°C)	T <sup>a</sup> $\alpha$ (°C)	$\Delta H \beta$	$\Delta H \alpha$
HOMO	8.1	75.7	386	143
PRE2.5	5.0	71.1	353	170
PRE4.8	2.5	59.4	381	241
PRE8.9	-2.3	53.4	363	263
PRB1.6	6.8	78.7	372	196
PRB5.0	7.5	64.0	384	291
PRB8.8	4.7	67.9	449	176
PRE1.0B1.0	5.4	70.4	379	184
PRE1.5B3.0	4.3	64.6	395	221
PRE4.2B5.6	1.1	54.7	353	454

Tabla 3.13: Temperaturas de relajación a partir de  $\tan \delta$  a 3 Hz y energías de activación aparente para los cuatro tipos de copolímeros y un homopolímero de referencia. Tratamiento Q. Error experimental  $\Delta H \pm 20$ .

Polímeros S	T <sup>a</sup> β (°C)	T <sup>a</sup> α (°C)	ΔH β	ΔH α
HOMO	4.3	83.0	376	260
PRE2.5	6.9	91.0	374	212
PRE4.8	5.3	78.6	360	256
PRE8.9	2.4	70.6	366	187
PRB1.6	8.3	99.2	359	221
PRB5.0	7.7	88.9	367	237
PRB8.8	6.6	79.2	365	236
PRE1.0B1.0	6.2	89.4	391	218
PRE1.5B3.0	6.6	84.8	380	224
PRE4.2B5.6	3.1	79.0	341	211

**Tabla 3.14:** Temperaturas de relajación a partir de  $\tan\delta$  a 3 Hz y energías de activación aparente para los cuatro tipos de copolímeros y un homopolímero de referencia. Tratamiento S. Error experimental  $\Delta H \pm 20$ .

La relajación  $\alpha$ , se asigna a movimientos de la fase cristalina, y su intensidad y localización varían en función del contenido cristalino y del tamaño de las entidades cristalinas. La presencia de esta relajación se detecta en el módulo de almacenamiento  $E'$  como un cambio de pendiente a temperaturas por encima de la  $T_g$  y se observa claramente en la tangente de pérdida  $\tan\delta$ . No es visible en el módulo de pérdida  $E''$ , ya que queda englobada en la región descendente de la  $T_g$ , dado que a estas temperaturas el módulo de almacenamiento es ya muy pequeño.

Las energías de activación de la relajación  $\alpha$  en los tres tipos de familias se encuentran en el rango 150 – 250 kJ/mol. Esta relajación se asocia a los movimientos dentro de los cristales por lo que está afectada no solo por la cristalinidad global sino también por el tamaño de los cristales y su distribución. Si existe menor capacidad de movimientos en la fase cristalina esta relajación aumentará su energía de activación. Esto ocurre cuando la cristalinidad aumenta o también cuando el empaquetamiento cristalino es mayor, lo que puede ocurrir cuando los cristales son más imperfectos y la distribución de tamaño cristalino es más ancha.

Para una misma familia de copolímeros, a medida que aumenta el contenido en comonomero y por tanto, disminuye la cristalinidad, la relajación correspondiente a la fase cristalina aparece a menores temperaturas. En cuanto al tipo de comonomero, se observa un desplazamiento a mayores temperaturas en los copolímeros de 1-buteno, respecto al copolímero de etileno y al terpolímero, debido a la mayor cristalinidad que los caracteriza y

a un mayor tamaño de cristal, lo que produce una restricción de movimientos –aumenta la viscosidad friccional entre planos cristalinos o movimientos dentro de los cristales–. Por otro lado, la intensidad de la relajación disminuye y la posición de su máximo se desplaza hacia mayores temperaturas para un mismo copolímero, cuando disminuye la velocidad de enfriamiento desde el fundido, como se observa al comparar las muestras con tratamiento Q y S. Esta disminución de la intensidad es debida a que la distribución de tamaños de cristal es más estrecha en las muestras enfriadas más lentamente, en donde los cristales tienen más tiempo para crecer homogéneamente. Por esta razón en las muestras S hay una mayor diferencia entre las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$ . Además en las muestras S existen dos formas cristalinas, la monoclinica y la ortorrómbica, por lo que puede haber diferencias en el modo de relajación de los dos tipos de cristales, lo que podría influir en la intensidad.

La relajación  $\beta$  se asocia a la transición vítrea, y aparece a la temperatura a la que comienza la movilidad de las regiones amorfas del polímero. En esta transición se produce una caída acentuada del módulo de almacenamiento, debido a que en estado vítreo el movimiento de las cadenas macromoleculares se encuentra prácticamente congelado. Este descenso en  $E'$  se corresponde con un máximo en la curva de  $\tan\delta$  y en el módulo de pérdida  $E''$ . Esta relajación presenta un elevado valor en la energía de activación del proceso (superior a 300 kJ/mol en todos los casos, ver Tabla 3.13 y Tabla 3.14), y la temperatura a la que se produce marca el límite inferior de la movilidad de largo alcance de segmentos grandes de las cadenas y, por ello, implica una barrera energética mayor que cualquier otra relajación secundaria del estado vítreo, de ahí el elevado valor de la energía de activación del proceso.

En el homopolímero la relajación  $\beta$  es de menor intensidad y más estrecha que la que presentan los copolímeros y terpolímeros. El análisis de las curvas muestra el máximo valor de la relajación  $\beta$  en los terpolímeros, en concreto en el terpolímero PRE4.2B5.6, ya que es el que posee menor cristalinidad. Los copolímeros de etileno y de 1-buteno muestran una intensidad inferior y similar entre ellos. Su máximo se desplaza a temperaturas mayores en el caso de los copolímeros de 1-buteno, característica que se asocia con el superior desarrollo de cristales, con la consiguiente disminución del contenido en fase amorfa. El valor de la  $T_g$  del homopolímero, que se obtiene a partir de la relajación  $\beta$ , es muy próximo al de los copolímeros con bajo contenido en comonomero, y sensiblemente superior al valor de la  $T_g$  obtenida a partir de medidas calorimétricas, como suele ser habitual<sup>32</sup>.

La relajación  $\gamma^{\text{CH}_3}$ , aparece a temperaturas dentro del intervalo de -65 a -30 °C, por debajo de la transición vítrea. Su intensidad es menor que la relajación  $\beta$  y se asocia a los movimientos de los grupos metilo del polipropileno. Está relajación es muy poco visible en los copolímeros y terpolímeros estudiados en esta memoria y también presenta una intensidad muy baja en copolímeros de 1-hexeno y copolímeros de 1-octadeceno según reportan Cerrada *et al*, debido probablemente al hecho de que la incorporación de un comonomero en la cadena de polipropileno conduce a una reducción del impedimento estérico entre los grupos metilo<sup>33</sup>.

A bajas temperaturas se observa la presencia de una relajación en el intervalo de temperatura de -160 a -120 °C, que denominaremos  $\gamma'$ . Esta relajación presenta una baja energía de activación (40 – 50 kJ/mol) y es especialmente notable en el caso de los copolímeros de 1-buteno, mientras que el copolímero de etileno es el que presenta menor intensidad. Por ello estaría asociada a la ramificación  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  formada por la introducción del comonomero 1-buteno. Esta relajación también se ha observado en copolímeros de polipropileno isotáctico<sup>31</sup>, y en copolímeros de polipropileno sindiotáctico<sup>34</sup> con  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, denominándose  $\gamma^{\text{CH}_2}$  y parece tener la misma causa molecular que la relajación  $\gamma$  del polietileno, movimientos de tipo manivela en los grupos metileno<sup>33,35,36</sup>. En copolímeros de 1-hexeno, la relajación  $\gamma^{\text{CH}_2}$  sólo aparece a elevados contenidos de comonomero, superiores al 8 % mol, mientras que en este trabajo si se observa en copolímeros de 1-buteno a partir de un 5 % mol de incorporación de comonomero. No obstante es importante mencionar que los copolímeros de 1-hexeno reportados en la literatura son fabricados con catalizador metalocénico, lo que afecta a la distribución de comonomero en la cadena.

La comparación entre los distintos tipos de polímeros estudiados nos permite señalar que los copolímeros de más alta incorporación presentan un módulo de pérdida  $E''$  más bajo que el homopolímero y que los copolímeros de menor incorporación. A medida que aumenta la temperatura, esta movilidad parcial se incrementa, y se observa un descenso gradual del módulo de almacenamiento.

### 3.3.3. Microdureza

La variación de la microdureza con el tipo y la concentración de comonomero se detalla en la Tabla 3.15 y la Figura 3.37. Al igual que el módulo de tracción y el esfuerzo de fluencia, este parámetro mecánico es sensible al contenido en cristalinidad y al tamaño del cristal

por lo que es una buena medida de la rigidez del sistema. Muestra una buena relación con el módulo elástico y tiene la ventaja de requerir muy poca cantidad de material.

De nuevo se destaca que la microdureza disminuye a medida que aumenta el contenido en comonomero. Los copolímeros de etileno y terpolímeros presentan valores muy similares, mientras que los copolímeros de 1-buteno tienen una microdureza superior a consecuencia de su mayor cristalinidad. Las tendencias vuelven a ser más rotundas en las muestras S enfriadas lentamente.

Muestra	Promedio (MPa)	Desviación
Tratamiento Q		
HOMO	68	1
PRE2.5	60	2
PRE4.8	46	1
PRE8.9	30	1
PRB1.6	65	2
PRB5.0	52	1
PRB8.8	47	1
PRE1.0B1.0	56	1
PRE1.5B3.0	47	2
PRE4.2B5.6	32	1
Tratamiento S		
HOMO	79	2
PRE2.5	79	2
PRE4.8	57	2
PRE8.9	33	4
PRB1.6	76	2
PRB5.0	70	1
PRB8.8	63	1
PRE1.0B1.0	70	2
PRE1.5B3.0	60	1
PR4.2B5.6	43	1

**Tabla 3.15:** Medidas de microdureza. Soporte cristal,  $T^a$  24 °C.

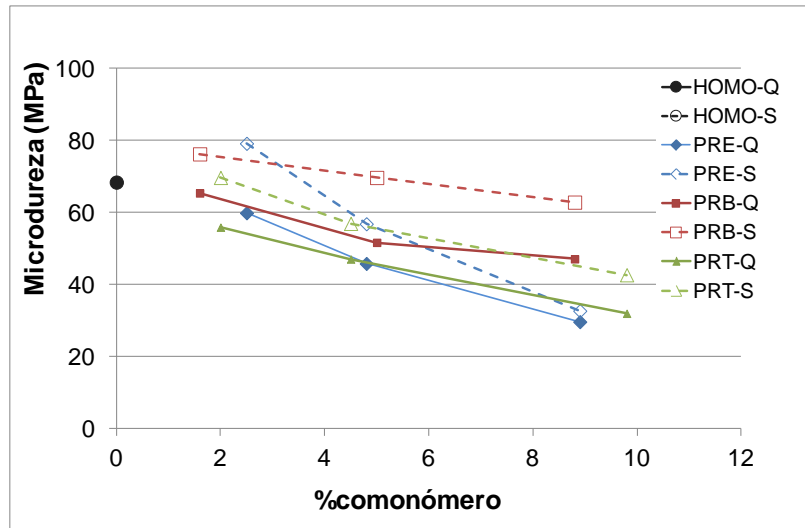


Figura 3.37: Resultados de Microdureza. Muestras Q y S.

En la Figura 3.38 y Figura 3.39 se representa la relación doble logarítmica entre el módulo de elasticidad y la microdureza Vickers, comprobando la buena correlación que existe entre estas dos propiedades mecánicas. Esta relación nos permite utilizar una técnica que requiere muy poca cantidad de material, como es la microdureza, para estudiar el comportamiento mecánico de estos materiales

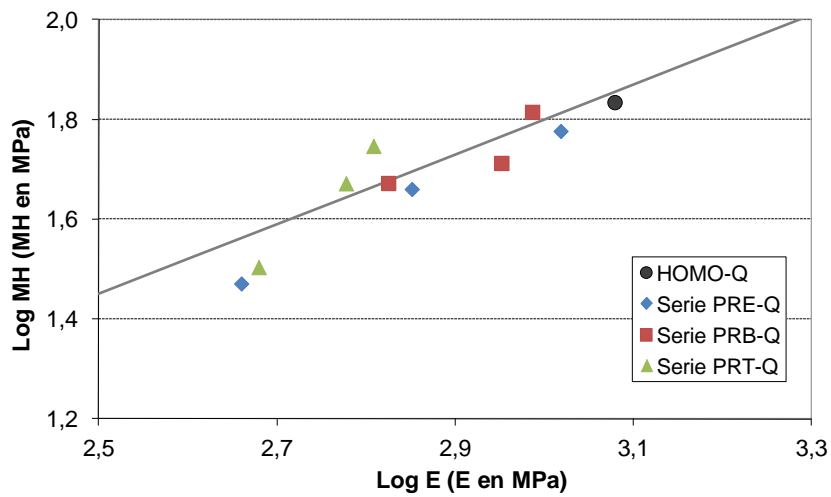
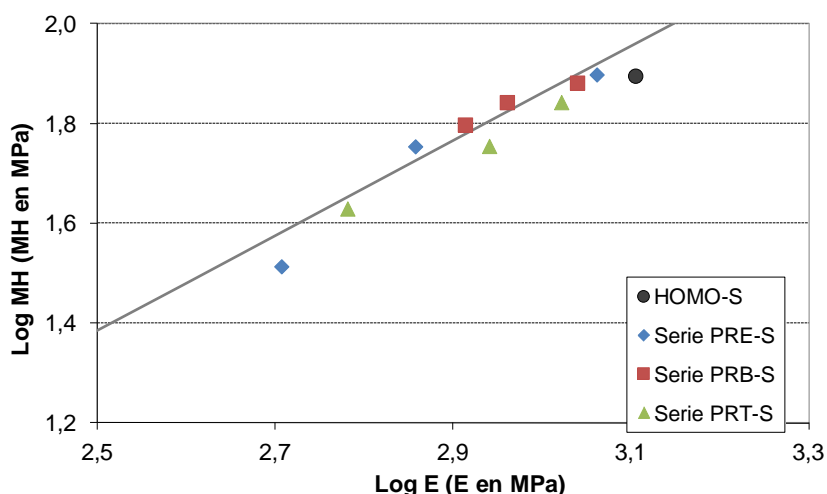


Figura 3.38: Relación entre el módulo de elasticidad y la microdureza. Muestras Q.





**Figura 3.39:** Relación entre el módulo de elasticidad y la microdureza. Muestras S.

### 3.3.4. Propiedades ópticas

El polipropileno es un polímero semicristalino cuya transparencia está íntimamente relacionada con la naturaleza de su estructura. Así, el desarrollo de supraestructuras cristalinas de tamaño mayor que la longitud de onda de la luz visible (400 – 700 nm), da lugar a fenómenos de interferencia y dispersión de la luz a través del polímero, lo que determina las propiedades ópticas resultantes: transmisión global de la luz visible, turbidez y claridad. Estas propiedades están relacionadas con la dispersión que sufre el haz incidente al atravesar la película, de modo que, dependiendo del ángulo de dispersión producido, se habla de una propiedad u otra, como se ha explicado en el Capítulo 2. En este tipo de medidas el espesor de la película constituye un factor muy importante, ya que un aumento de éste provoca un empeoramiento de las propiedades ópticas. Por ello se trabaja con películas de espesores semejantes, de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , por lo que este efecto no se tendrá en cuenta en la discusión de resultados.

Para controlar el tamaño de las supraestructuras cristalinas, y por lo tanto las propiedades ópticas, es preciso conocer los procesos de nucleación y cristalización que están condicionados por las características estructurales de los polímeros y las condiciones de cristalización o transformación.

En la Figura 3.40 y Figura 3.41 se han representado los resultados de cada una de las medidas ópticas, para establecer una comparativa entre los terpolímeros, los dos tipos de copolímeros y el homopolímero. La TGLV (transmisión global de luz visible) y la claridad de los terpolímeros es superior a los copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno. La

introducción de dos tipos de comonómero en la estructura produce un mayor grado de imperfección, lo que conduce a una estructura cristalina más rica en morfología  $\gamma$  y una cristalinidad global ligeramente inferior. Todo ello repercute en la transparencia, haciendo de los terpolímeros unos productos muy atractivos para aplicaciones como el film o los envases transparentes, con elevados requerimientos estéticos.

Por el contrario, los copolímeros de 1-buteno son los que presentan menor claridad y transmisión global. El buteno entra a formar parte de la estructura cristalina, en mayor proporción que el etileno, su cristalinidad global es mayor y presenta menor proporción de morfología  $\gamma$ , de ahí que sus propiedades ópticas sean ligeramente inferiores a las de copolímeros de etileno y terpolímeros. En cuanto al contenido en comonómero, se produce un aumento de la claridad y disminución de la turbidez a medida que se incrementa la concentración de comonómero.

Parámetros	Claridad (%)	TGLV(%)	Turbidez (%)
HOMO	76,6	88,3	41,3
PRE2.5	73,9	88,8	38,0
PRE4.8	79,8	87,0	50,9
PRE8.9	90,7	87,2	44,8
PRB1.6	37,6	88,8	66,4
PRB5.0	42,4	88,3	65,0
PRB8.8	81,9	88,5	35,2
PRE1.0B1.0	84,3	90,0	38,4
PRE1.5B3.0	92,5	90,1	33,3
PRE4.2B5.6	92,4	89,6	49,4

**Tabla 3.16:** Medidas ópticas.

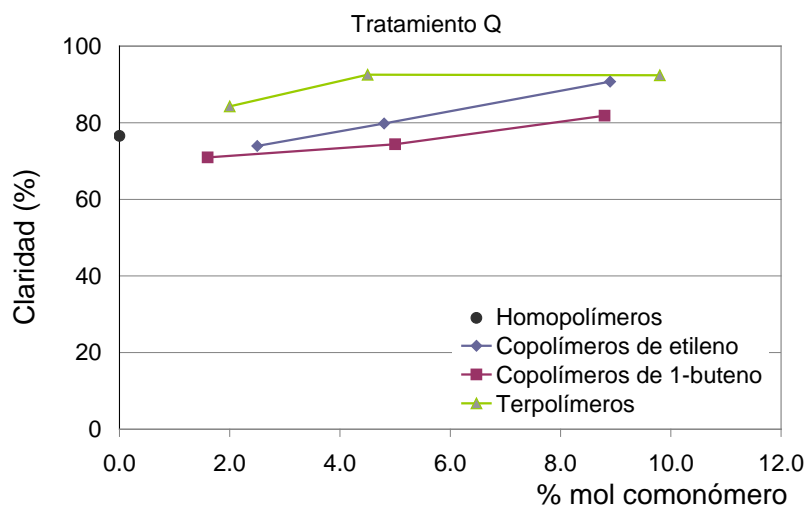


Figura 3.40: Correlación entre claridad y contenido en comonomero.

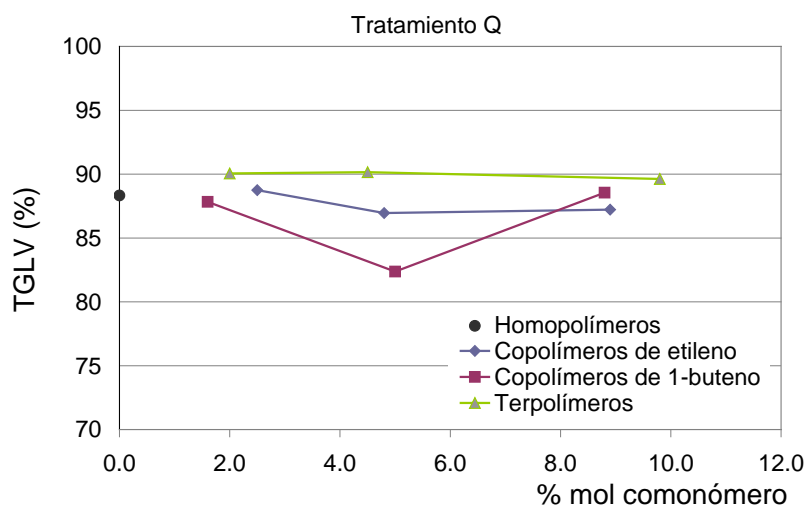


Figura 3.41: Correlación entre transmisión global de luz visible y contenido en comonomero.

### 3.4. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> C. de Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, L. Reconi, I. Camurati. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5122.
- <sup>2</sup> S. Mansel, E. Pérez, R. Benavente, J. M. Pereña, A. Bello, W. Röhl, R. Kirsten, S. Beck, H.H. Brintzinger. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1292.
- <sup>3</sup> J. Arranz-Andrés, I. Suárez, B. Peña, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1510.
- <sup>4</sup> P. Corradini, V. Petraccone, B. Dirozzi. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 299.
- <sup>5</sup> Z. Mencik. *J. Macromol. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1972**, *B6*, 101.
- <sup>6</sup> S.V. Meille, D.R. Ferro, S. Brückner. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 499.
- <sup>7</sup> I.L. Holsier, R.G. Alamo, P. Estes, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **2003**, *36*, (15), 5623.
- <sup>8</sup> B. Monasse, J.M. Haudin. *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, *266*, 679.
- <sup>9</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, O. Ruiz de Ballesteros, L. Resconni, I. Camurati. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6600.
- <sup>10</sup> C. Ruiz-Orta, R. G. Alamo, *Polymer* **2012**, *53*, 810.
- <sup>11</sup> K. Jeon, H. Palza, R. Quijada, R.G. Alamo. *Polymer* **2009**, *50*, 832.
- <sup>12</sup> Y. Feng, J.N. Hay. *Polymer*, **1998**, *39*, 6589.
- <sup>13</sup> S. Hosoda, H. Hori, K. Yada, S. Nakahara, M. Tsuji. *Polymer* **2002**, *43*, 7451.
- <sup>14</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, F. Talarico, O. Ruiz de Ballesteros. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8531.
- <sup>15</sup> A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134.
- <sup>16</sup> L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Ed. Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- <sup>17</sup> C. De Rosa, F. Auriemma, T. Circelli, R.M. Wymouth. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3622.
- <sup>18</sup> I.L. Hosier, R.G. Alamo, P. Estes, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5623.
- <sup>19</sup> R.G. Alamo, M.H. Kim, M.J. Galante, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4050.
- <sup>20</sup> G. Guidetti, P. Busi, I. Giulianelli, R. Zanetti. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 757.
- <sup>21</sup> "Modificación química y física de polipropileno metalocénico". J.M. López Majada. *Tesis doctoral*. Universidad del País Vasco **2008**.

- 
- <sup>22</sup> C. Marega, A. Marigo. *Mater. Eng.* **2002**, 13, 3, 337.
- <sup>23</sup> K. Mezghani, P.J. Philips. *Polymer* **1998**, 39, 3735.
- <sup>24</sup> E.B. Bond, J.E. Spruiell, J.S. Lin, *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.*, **1999**, 37, 3050.
- <sup>25</sup> R. Krache, R. Benavente, J. M. López-Majada, J. M. Pereña, M.L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6871.
- <sup>26</sup> J. Qiu, Z. Wang, L. Yang, J. Zhao, Y. Niu, B.S. Hsiao. *Polymer* **2007**, 48, 6934.
- <sup>27</sup> R. Benavente, J.M. Pereña. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 913.
- <sup>28</sup> M.L. Cerrada, J.M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez, A. Bello. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 1036.
- <sup>29</sup> R. Popli y L. Mandelkern. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1987**, 25, 441.
- <sup>30</sup> D. Mileva, Q. Zia, R. Androsch. *Polym. Bull.* **2010**, 65, 623.
- <sup>31</sup> H. Palza, J.M. López-Majada, R. Quijada, J.M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2259.
- <sup>32</sup> J.M. Pereña. *Rev. Plast. Mod.* **1985**, 350, 167.
- <sup>33</sup> H. Palza, J. M. López-Majada, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M. L. Cerrada, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1221.
- <sup>34</sup> J. Arranz-Andrés, J.L. Guevara, T. Velilla, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada. *Polymer* **2005**, 46, 12287.
- <sup>35</sup> R. H. Boyd, R. S. Breitling, *Macromolecules* **1974**, 7, 855.
- <sup>36</sup> N. J. Heaton, R. Benavente, E. Pérez, A. Bello, J. M. Pereña, *Polymer* **1996**, 37, 3791.

# **CAPÍTULO 4**

INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UN  $\beta$ -  
NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA  
CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y  
TERPOLÍMEROS



# CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 4

<b>4.</b>	<b>INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UN <math>\beta</math>-NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS .....</b>	<b>141</b>
4.1.	INTRODUCCIÓN.....	141
4.2.	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE UN $\beta$ -NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS .....	143
4.2.1.	Estudio de la distribución del agente nucleante mediante SEM .....	143
4.2.2.	Estudio del estado cristalino mediante DRX .....	144
4.2.3.	Estudio del estado cristalino mediante DSC .....	153
4.2.4.	Ensayo de tracción .....	168
4.2.5.	Propiedades mecanodinámicas .....	172
4.2.6.	Microdureza .....	176
4.2.7.	Propiedades ópticas .....	178
4.3.	INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN EN LA MORFOLOGÍA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS $\beta$ -NUCLEADOS.....	182
4.3.1.	Influencia de la velocidad de cristalización en la morfología cristalina .....	183
4.3.2.	Influencia de la velocidad de cristalización en la microdureza.....	191
4.3.3.	Influencia de la temperatura de cristalización en la morfología cristalina .....	193
4.3.4.	Influencia de la temperatura de cristalización en los parámetros térmicos.....	200
4.3.5.	Microscopía óptica.....	205
4.4.	REFERENCIAS .....	210





## 4. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UN $\beta$ -NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS

### 4.1. INTRODUCCIÓN

El polipropileno isotáctico es capaz de cristalizar en varias formas cristalinas, incluyendo la morfología monoclinica  $\alpha$ , trigonal  $\beta$  y ortorrómbica  $\gamma$ <sup>1</sup>. Los grados comerciales de polipropileno cristalizan en su mayoría en la forma monoclinica, ya que es la forma de cristalización que se obtiene bajo las condiciones estándar de fabricación.

La formación de cristalización  $\beta$  en el polipropileno no ocurre bajo condiciones estándar sino que debe forzarse –mediante fuerzas de cizalla<sup>2,3</sup>, utilizando determinado gradiente de temperatura<sup>4</sup> o mediante adición de agentes nucleantes específicos<sup>5,6,7,8,9,10</sup>– y da lugar a propiedades bien diferenciadas de la forma  $\alpha$ , muy interesantes desde el punto de vista comercial. En los últimos años están apareciendo nuevas aplicaciones en film, termoformado y tubería.

Los cristales hexagonales que se obtienen con el polimorfo  $\beta$  tienen una celdilla unidad de mayor volumen y su densidad y punto de fusión son menores que en los cristales  $\alpha$ <sup>10,11,15</sup>. En la Tabla 4.1 se recogen estas características para ambos tipos de cristales<sup>11</sup>. Las esferulitas de tipo  $\beta$  ó hexagonal se diferencian también por presentar una birrefringencia negativa. Estas características se deben a que las esferulitas  $\beta$  presentan una estructura radial simple sin crecimiento tangencial<sup>12</sup>, por ello no muestran la típica cruz de malta de las esferulitas  $\alpha$ <sup>15</sup>.

Morfología	Volumen celdilla unidad ( $\text{\AA}^3$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
$\alpha$	905	160	0.936
$\beta$	3150	148	0.921

**Tabla 4.1:** Características de cristales  $\alpha$  y  $\beta$ .

La birrefringencia de una esferulita  $\Delta n$ , se define mediante la Ecuación 1.

$$\Delta n = n_r - n_t$$

**Ecuación 1**

Donde  $n_r$  y  $n_t$  son los índices de refracción en la dirección radial y tangencial de la esferulita respectivamente. En consecuencia, una esferulita positiva tiene un índice de refracción radial superior al índice de refracción tangencial, mientras que en una esferulita con birrefringencia negativa,  $n_t$  es mayor que  $n_r$ . Ópticamente puede distinguirse el tipo de birrefringencia de una esferulita mediante la observación al microscopio óptico utilizando un filtro o compensador ( $n\lambda$ ) que se coloca en posición diagonal entre los dos polarizadores cruzados. Así es posible diferenciar una esferulita con birrefringencia positiva si su primer y tercer cuadrante son azules y su segundo y cuarto cuadrante son amarillos, mientras que una esferulita negativa tendría un primer y tercer cuadrante amarillos y un segundo y cuarto cuadrante azules<sup>13</sup>. Estas diferencias pueden observarse en las muestras que se estudian en este capítulo.

Como se ha recogido en la introducción de esta memoria, existe mucha literatura sobre la formación de morfología  $\beta$  en homopolímeros, pero sólo unos pocos estudios abordan el análisis de la coexistencia de las tres morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en copolímeros azar de polipropileno y ninguno que trate este tipo de cristalización en terpolímeros. Este campo de investigación resulta especialmente interesante debido a que, como hemos visto, la introducción de un comonomero en la cadena de iPP actúa como defecto estructural induciendo la aparición de morfología  $\gamma$ . Por tanto la adición de un  $\beta$ -nucleante daría lugar a la coexistencia de las tres morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Adicionalmente, el estudio de las propiedades mecánicas permitiría relacionar las propiedades macroscópicas con la distribución de morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en polipropileno. La mayoría de los estudios que se han encontrado sobre las propiedades mecánicas del polipropileno  $\beta$ -nucleado se basan en el homopolímero, muy pocos abordan algún tipo de copolímero azar<sup>14</sup> y no se han encontrado trabajos que analicen el comportamiento macroscópico de copolímeros azar de 1-buteno ni de terpolímeros  $\beta$ -nucleados.

Con estos preliminares, el objetivo de este capítulo ha sido abordar el efecto que ejerce la presencia de un  $\beta$ -nucleante en un copolímero de etileno, un copolímero de 1-buteno y un terpolímero con un contenido medio de comonomero próximo al 5% mol, con objeto de conocer cómo afecta la presencia de dicho agente a la formación de los diferentes polimorfos, como función de la historia térmica aplicada y su repercusión en las propiedades finales. Se ha añadido al estudio un homopolímero como referencia para el establecimiento de comparativas.

## 4.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN $\beta$ -NUCLEANTE EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS SELECCIONADOS

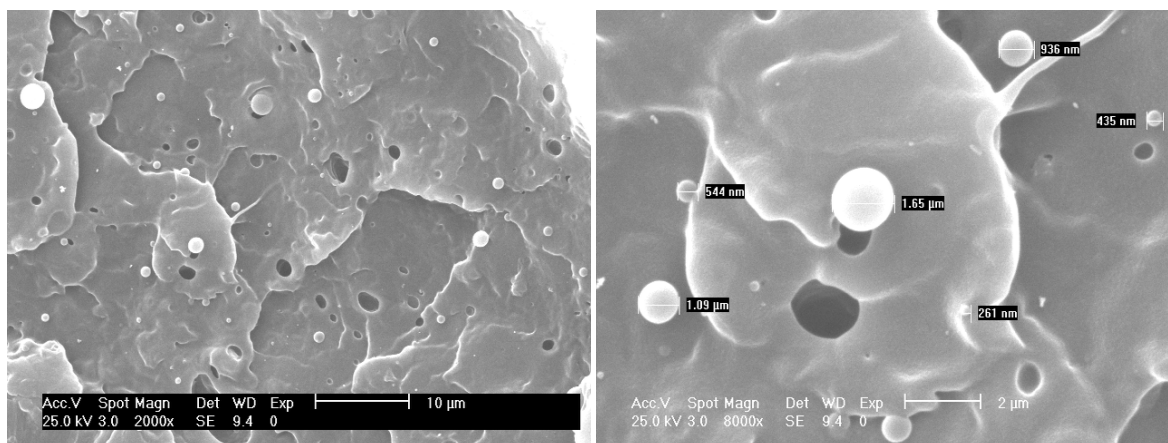
Con el objetivo de profundizar en el estudio de las morfologías cristalinas, se ha seleccionado una muestra de cada gama de productos estudiada en el Capítulo 3, los cuales se recogen en la Tabla 4.2 y se han mezclado con un agente  $\beta$ -nucleante para inducir la aparición de forma  $\beta$ . El procedimiento seguido se recoge en el Capítulo 2 de esta memoria.

Código	% mol comonomero	% wt comonomero	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	PI
HOMONU005	0	0	544,000	82,000	6.6
PRE4.8NU005	4.8% C <sub>2</sub>	3.3% C <sub>2</sub>	385,000	88,000	4.4
PRB5.0NU005	5.0% C <sub>4</sub>	6.6% C <sub>4</sub>	523,000	122,000	4.3
PRE1.5B3.0NU005	4.5% C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub>	5.0% C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub>	250,000	59,000	4.2

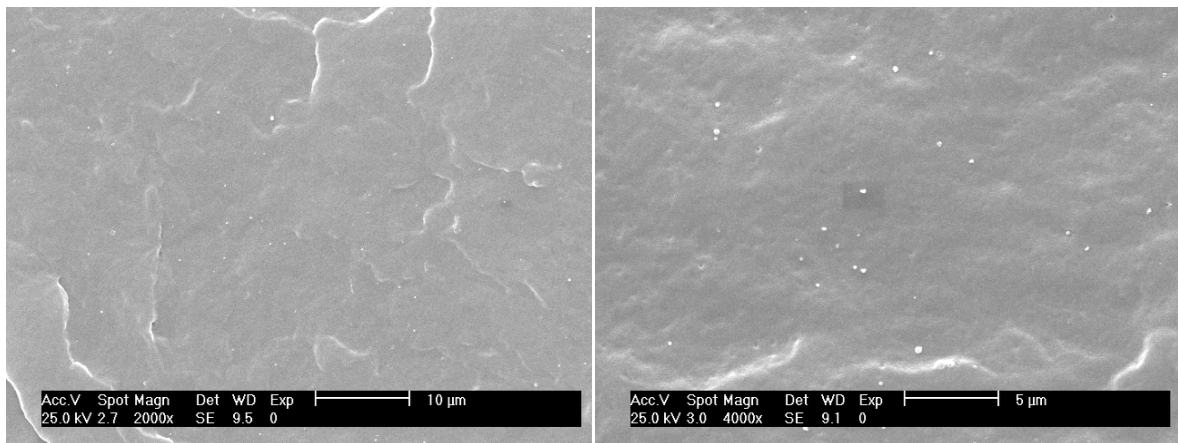
**Tabla 4.2:** Gama de polímeros nucleados.

### 4.2.1. Estudio de la distribución del agente nucleante mediante SEM

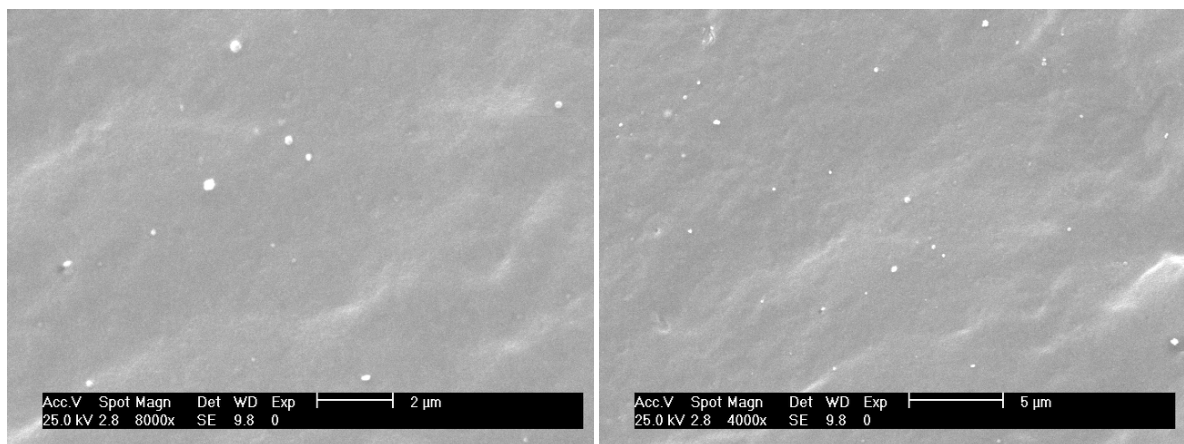
Se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de barrido para estudiar la superficie y el interior de las muestras nucleadas y obtener información de la distribución del nucleante en la matriz polimérica. Las siguientes fotografías de las Figuras 4.1 – 4.3 muestran este aspecto en el caso del homopolímero, los dos copolímeros, de etileno y de 1-buteno, y por último el terpolímero, respectivamente. En todos los casos se han encontrado partículas, que se identifican como el aditivo nucleante, distribuidas en la matriz.



**Figura 4.1:** Fotografía SEM de polímero HomoNu005. Izquierda: 2000x; Derecha: 8000x.



**Figura 4.2:** Fotografía SEM. Izquierda: PRB5.0Nu005 con 2000x. Derecha: PRE4.8Nu005 con 4000x.



**Figura 4.3:** Fotografía SEM del copolímero PRE1.5B3.0Nu005. Izquierda: 8000x. Derecha: 4000x.

#### 4.2.2. Estudio del estado cristalino mediante DRX

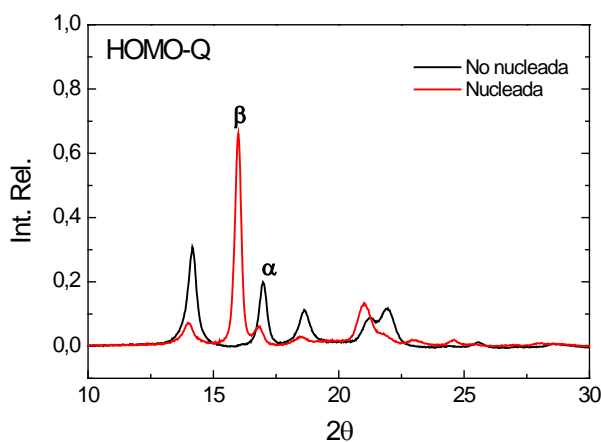
En la introducción de esta memoria se mencionan los aditivos más frecuentemente utilizados para la obtención de la forma  $\beta$  en polipropileno, así como la proporción de aditivo más adecuada para obtener una optimización de las propiedades mecánicas. Se ha comprobado que pequeños cambios en la dosificación del agente nucleante provoca dramáticas disminuciones de ductilidad, ya que existe una proporción de contenido en morfologías  $\beta$  y  $\alpha$  que optimiza el comportamiento mecánico<sup>15</sup>. Además, la concentración óptima de  $\beta$ -nucleante depende a su vez de la naturaleza del agente.

En este estudio se ha seleccionado el agente nucleante N,N-diciclohexyl-2,6-naphtaleno dicarboxamida por ser comercial (conocido como NU100), y por su efectiva actividad  $\beta$ -nucleante<sup>16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27</sup>. El grupo con el que se desarrolla esta memoria ha trabajado previamente con otros  $\beta$ -nucleantes<sup>28</sup> por lo que se considera de interés abordar el estudio de la  $\beta$ -nucleación mediante este agente. Como los trabajos previos han

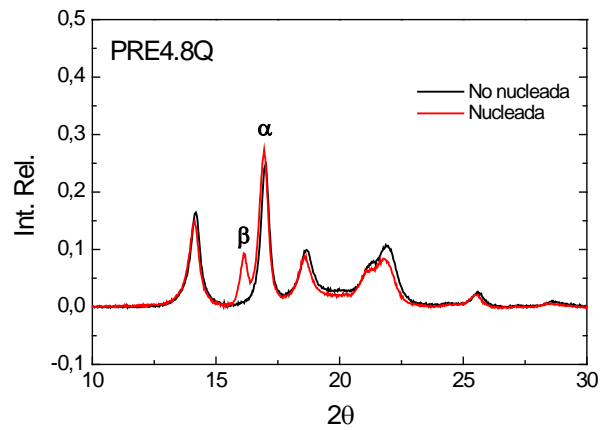
mostrado que este aditivo da lugar a un máximo en el contenido en cristales  $\beta$ , así como a un máximo en la tenacidad, a la concentración de 300-500 ppm<sup>16,26,27,29</sup>, se selecciona una concentración de 500 ppm.

Siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 2, la estructura cristalina se ha determinado mediante difracción de RX. A continuación se analiza cómo afecta el nucleante a la cristalinidad de los polímeros estudiados sobre muestras con enfriamiento Q. Más adelante se discutirá el efecto del tratamiento térmico, incluyendo las muestras S, así como el efecto de la distinta naturaleza del comonomero sobre muestras nucleadas.

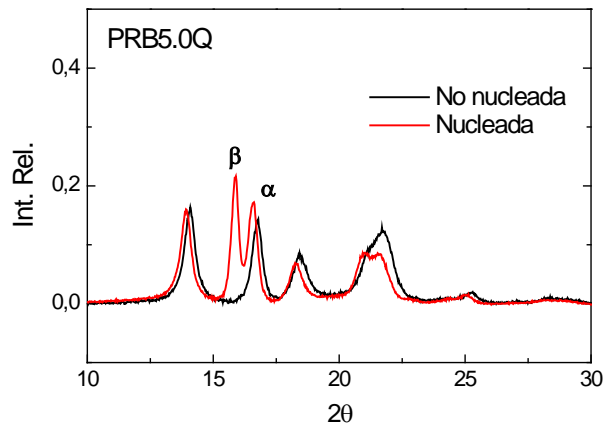
Los difractogramas obtenidos se recogen en las Figuras 4.4 – 4.7, que corresponden a los polímeros nucleados, enfriados con tratamiento Q, en comparación con los mismos polímeros sin nuclear. Las cristalinidades globales así obtenidas para las muestras Q se indican en la Tabla 4.3. El contenido en morfología  $\beta$  se calcula mediante el método recogido en el Capítulo 2. El error experimental de la medida de cristalinidad mediante difracción de rayos X es habitualmente de  $\pm 4$  unidades.



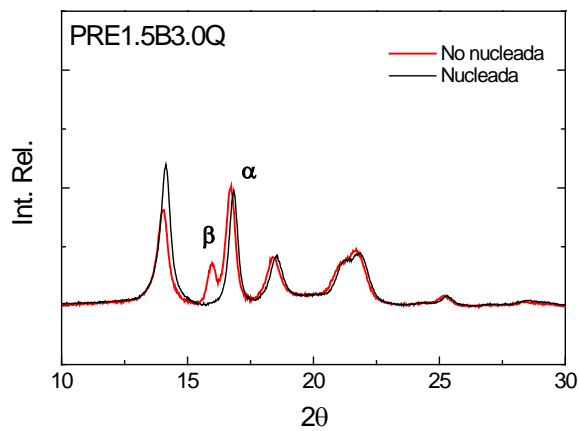
**Figura 4.4:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para HOMO-Q, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.5:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRE4.8Q, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.6:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRB5.0Q, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.7:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRE1.5B3.0Q, nucleado y sin nuclear.

Polímero	Grado cristalinidad $f_c$ (%)							
	Nucleadas				Sin nuclear			
Morfología	$f_{c_{TOTAL}}$ (%)	$f_{\alpha}$ (%)	$f_{\gamma}$ (%)	$f_{\beta}$ (%)	$f_{c_{TOTAL}}$ (%)	$f_{\alpha}$ (%)	$f_{\gamma}$ (%)	$f_{\beta}$ (%)
HOMONu005	60	31	0	29	55	55	0	0
PRE4.8Nu005	53	51	0	2	55	53	2	0
PRB5.0Nu005	58	50	0	8	54	54	0	0
PRE1.5B3.0Nu005	51	49	0	2	53	52	1	0

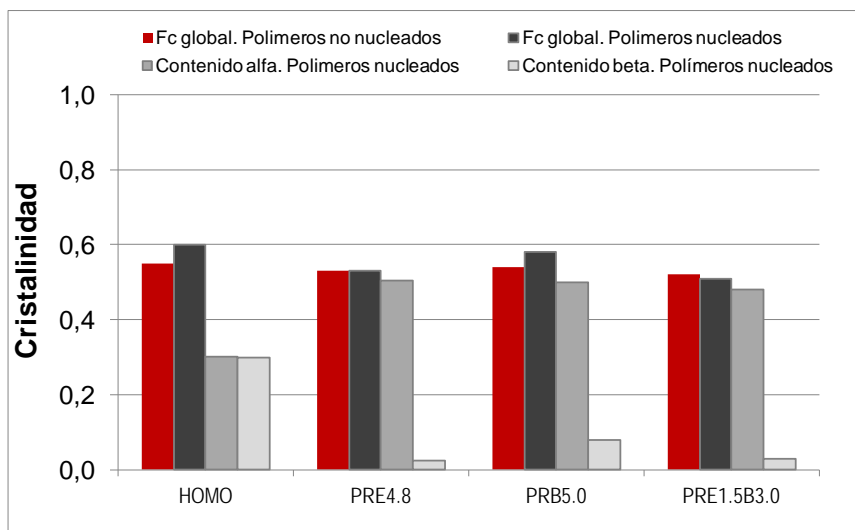
**Tabla 4.3:** Grado cristalinidad y contenido en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  por DRX en muestras nucleadas con tratamiento Q.

La Figura 4.4 representa el difractograma correspondiente al homopolímero. Se destaca la aparición de una señal a  $2\theta = 15.9$  en el homopolímero nucleado que no está presente en el homopolímero no nucleado. Corresponde a la difracción del plano con índices de Miller (210), típico de cristalización  $\beta$ , la cual, en las condiciones de cristalización utilizadas, sólo se observa cuando se añade el agente nucleante. A pesar de la intensidad de la señal, ésta representa un 70% del total de morfología  $\beta$  presente.

Los copolímeros de etileno y de 1-buteno y el terpolímero nucleados, representados en las Figuras 4.5 – 4.7, también presentan la señal a  $2\theta = 15.9$ , si bien la intensidad de la misma no es tan alta como en el caso del homopolímero y varía entre copolímeros y terpolímero. Ello nos indica que el contenido en cristalización  $\beta$  es distinto entre cada uno de estos polímeros, siendo el más elevado en el caso del homopolímero. Dentro de los demás polímeros el copolímero de 1-buteno presenta una intensidad de la señal correspondiente a la difracción del plano (210) más elevada que copolímero de etileno y terpolímero.

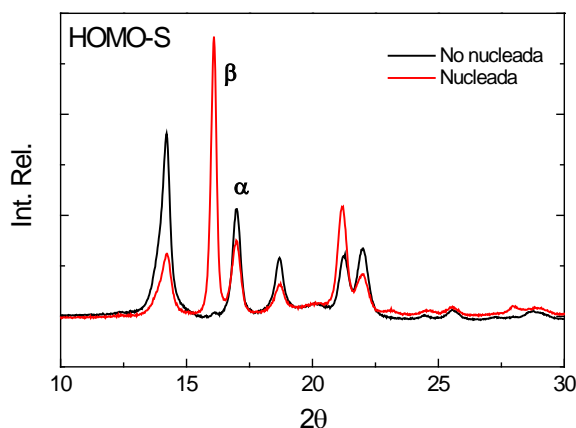
En la Figura 4.8 se representan los valores de cristalinidad global para las muestras nucleadas comparadas con las no nucleadas, desglosando a su vez la cristalinidad de los polímeros nucleados en sus correspondientes contribuciones  $\alpha$  y  $\beta$ . Es destacable la competitividad de la forma  $\beta$  con la forma  $\alpha$  la cual disminuye a medida que se incrementa la concentración de aquélla, como ocurre en el caso más llamativo del homopolímero.



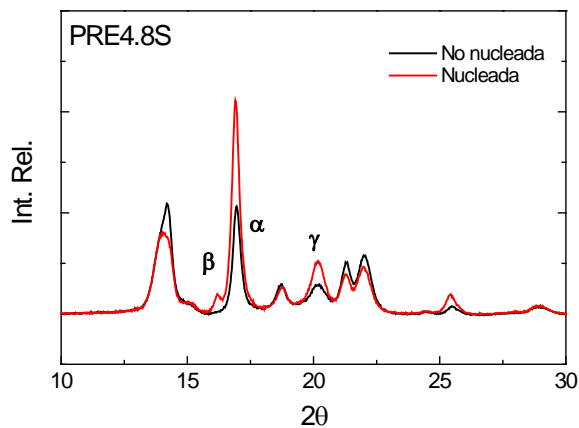


**Figura 4.8:** Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados y no nucleados con tratamiento Q.

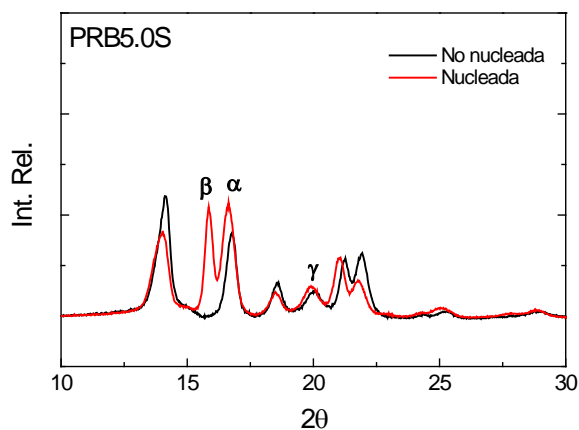
A continuación se representan en las Figuras 4.9 – 4.12 los difractogramas de las muestras S nucleadas y sin nuclear, las cuales se van a comparar con los previamente discutidos polímeros Q, para analizar el efecto del tratamiento térmico sobre las morfologías cristalinas. Las cristalinidades globales y los contenidos en cada morfología cristalina para las muestras S se recogen en la Tabla 4.4.



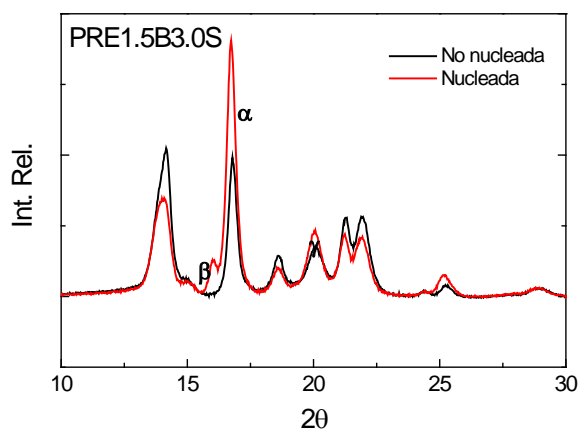
**Figura 4.9:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para HOMO-S, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.10:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRE4.8S, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.11:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRB5.0S, nucleado y sin nuclear.



**Figura 4.12:** Difractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para PRE1.5B3.0S, nucleado y sin nuclear.

Polimero	Grado cristalinidad $f_c$ (%)							
	Nucleadas				Sin nuclear			
Morfología	$f_{cTOTAL}$ (%)	$f_\alpha$ (%)	$f_\gamma$ (%)	$f_\beta$ (%)	$f_{cTOTAL}$ (%)	$f_\alpha$ (%)	$f_\gamma$ (%)	$f_\beta$ (%)
HOMONu005	64	39	3	21	61	56	5	0
PRE4.8Nu005	59	15	43	1	56	27	29	0
PRB5.0Nu005	62	25	30	8	59	35	24	0
PRE1.5B3.0Nu005	59	14	44	1	56	23	33	0

**Tabla 4.4:** Grado cristalinidad y contenido en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  por DRX en muestras nucleadas con tratamiento S.

Tanto en el homopolímero como en los copolímeros y el terpolímero nucleados, cuando se enfrían lentamente (S), presentan la señal a  $2\theta = 15.9$  típica de la morfología  $\beta$ . A diferencia de las muestras enfriadas rápidamente (Q), la intensidad de dicha señal es inferior, lo que conduce a una proporción de  $\beta$  menor en muestras S que en muestras Q.

En el caso de los copolímeros y el terpolímero nucleados que han sido enfriados con tratamiento S, aparece una difracción adicional a  $20.0^\circ$ , prácticamente inapreciable en el homopolímero, que corresponde a la forma ortorrómbica  $\gamma$  del PP. Esta morfología se ve favorecida por la introducción de defectos en la cadena y por las condiciones lentas de cristalización<sup>1</sup>. El homopolímero de polipropileno isotáctico de tipo Ziegler-Natta normalmente no cristaliza en la forma  $\gamma$ , sólo bajo determinadas condiciones. Por el contrario, el homopolímero de tipo metalocénico sí presenta este tipo de cristalización debido a la presencia de regioerreores en su estructura, los cuales actúan como defectos de cadena<sup>34</sup>.

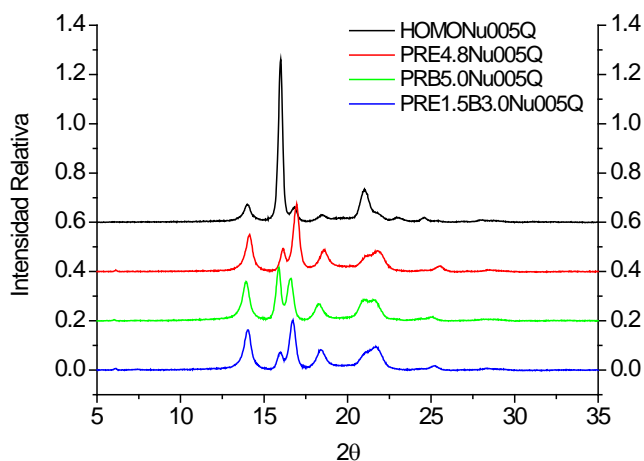
La forma trigonal  $\beta$  es termodinámicamente menos estable que las formas  $\alpha$  y  $\gamma$ , pero tiene superior velocidad de crecimiento cristalino, por lo que su aparición está influenciada por la cinética de cristalización y por tanto por la historia térmica aplicada. Por esta razón las muestras Q, que han cristalizado más rápido, tienen mayor proporción de morfología  $\beta$ , coincidiendo con otros resultados de la literatura<sup>30</sup>. Por el contrario, en aquellas muestras S, que han cristalizado lentamente, la estabilidad termodinámica de las morfologías  $\alpha$  y  $\gamma$  compite y predomina sobre la cristalización  $\beta$ .

A continuación se comparan los cuatro tipos de polímeros nucleados, para analizar el efecto del comonómero en la estructura cristalina, tanto en muestras Q como en muestras S. Para ello se representa en la Figura 4.13 y la Figura 4.14 las difracciones de los

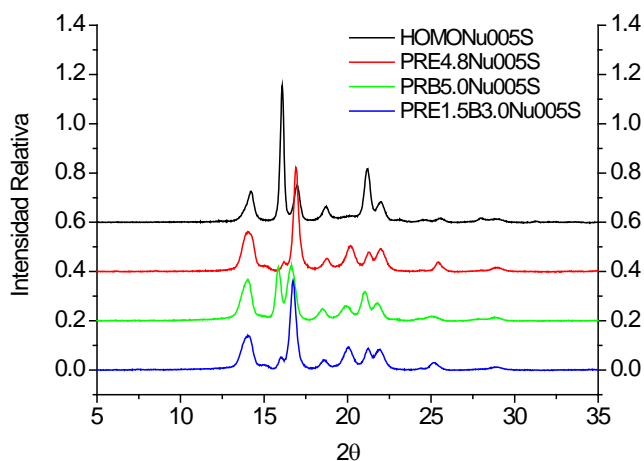
polímeros nucleados, enfriados con tratamiento Q y tratamiento S respectivamente. Las cristalinidades globales obtenidas de todas las muestras nucleadas se indican en la Tabla 4.5.

Polímero	Grado cristalinidad $f_c$ (%)							
	Q				S			
Morfología	$f_{cTOTAL}$ (%)	$f_\alpha$ (%)	$f_\gamma$ (%)	$f_\beta$ (%)	$f_{cTOTAL}$ (%)	$f_\alpha$ (%)	$f_\gamma$ (%)	$f_\beta$ (%)
HOMONu005	60	31	0	29	64	39	3	21
PRE4.8Nu005	53	51	0	2	59	15	43	1
PRB5.0Nu005	58	50	0	8	62	25	30	8
PRE1.5B3.0Nu005	51	49	0	2	59	14	44	1

**Tabla 4.5:** Grado cristalinidad y contenido en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  por DRX en muestras nucleadas.



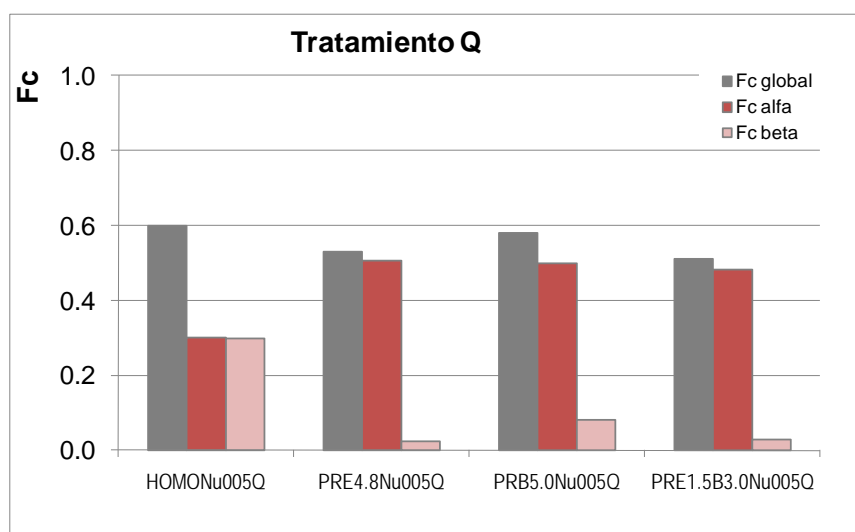
**Figura 4.13:** Diffractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para muestras nucleadas Q.



**Figura 4.14:** Diffractograma de rayos X con intensidades normalizadas y sustraído halo amorfo, para muestras nucleadas S.

Es de destacar que la proporción de cristales  $\beta$  en todos los copolímeros es notablemente inferior que la obtenida en el caso del homopolímero. La presencia de un comonomero dificulta la formación de cristales  $\beta$ , un resultado acorde con otros trabajos de la literatura<sup>31,32,33,40</sup>. Este efecto se observa tanto en las muestras Q, que no presentan morfología  $\gamma$ , como en las muestras S que, además de cristalización  $\alpha$ , también presentan morfología  $\gamma$ . Si comparamos lo que ocurre entre cada tipo de copolímero, se observa que la proporción de  $\beta$  en los copolímeros de 1-buteno es superior a la obtenida en copolímeros de etileno y terpolímeros. El copolímero de 1-buteno nucleado, que ha cristalizado lentamente, muestra una proporción de morfología  $\gamma$  inferior al copolímero de etileno y al terpolímero. Este comportamiento ya se había observado en los polímeros no nucleados, resultados que se recogen en el Capítulo 3. La menor formación de morfología  $\gamma$  en los copolímeros de 1-buteno favorece, o no impide, el crecimiento de cristales  $\beta$ , razón por la cual esta morfología presenta mayor contribución al total.

Para facilitar la comparación de los datos, se ha representado en la Figura 4.15 y Figura 4.16 cómo varía la proporción de cada morfología cristalina dependiendo del tipo de copolímero.



**Figura 4.15:** Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados con tratamiento Q.

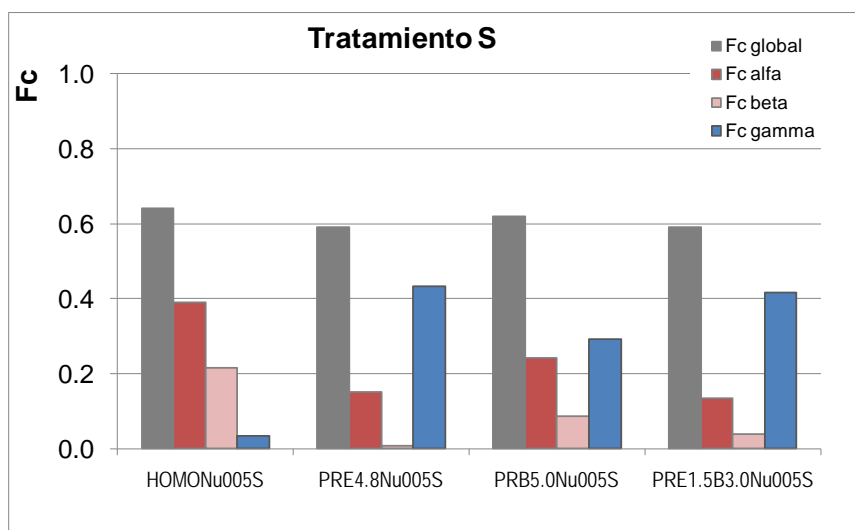


Figura 4.16: Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados con tratamiento S.

La disminución de la fase  $\beta$ , al aparecer cristalización  $\gamma$  en muestras con tratamiento S, nos lleva a la conclusión de que existe una competencia entre las morfologías cristalinas  $\beta$  y  $\gamma$ , de forma que los copolímeros que generan más cristalización  $\gamma$ , dan lugar a contenidos en  $\beta$  inferiores. Tal es el caso del copolímero de etileno y el terpolímero. Estos resultados están en línea con las conclusiones obtenidas por Krache *et al* en homo m-PP en el que se detecta la competición entre las formas  $\gamma$  y  $\beta$ <sup>34</sup>.

Además cabe destacar que en el caso de las muestras no nucleadas con tratamiento S (ver el Capítulo 3), la formación de  $\gamma$  era mayor en el caso de terpolímeros. Sin embargo, cuando se adiciona un  $\beta$ -nucleante, generando esta nueva morfología, se observa menor contenido en forma  $\gamma$  en el terpolímero que en el copolímero de etileno, lo que denota una competencia de formas de cristalización.

No obstante, en el caso de los polímeros con tratamiento Q, donde apenas existe forma  $\gamma$ , también se observa una disminución de cristalización  $\beta$  en todos los copolímeros, respecto al homopolímero. Lo que nos lleva a pensar que, además de existir una competencia entre formas cristalinas, la inclusión de un comonómero en la estructura es un factor que contribuye en sí mismo a dificultar la aparición de cristales de tipo  $\beta$ .

#### 4.2.3. Estudio del estado cristalino mediante DSC

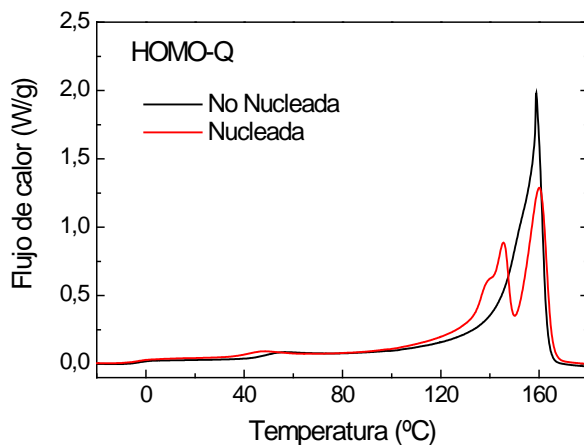
Se presentan en las Figuras 4.17 – 4.20 las endotermas de la primera fusión correspondiente a los polímeros nucleados, junto con los no nucleados, enfriados con tratamiento Q.

En el caso del homopolímero nucleado se detecta la presencia de dos picos de fusión bien diferenciados. Podemos asignar el pico de fusión a menor temperatura a la modificación del polimorfo  $\beta$ , según hemos visto por difracción de RX. Los cristales hexagonales que se obtienen con el polimorfo  $\beta$  tienen una celdilla unidad de mayor volumen y su densidad y punto de fusión es menor que la de los cristales  $\alpha$ . Por esta razón funden a temperaturas entre 10-15 °C inferiores<sup>35</sup>. Jacoby *et al* ha medido las temperaturas de fusión de las dos formas cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$  en el caso del homopolímero, encontrando para la morfología  $\alpha$  un valor de  $T_m = 160$  °C y para la morfología  $\beta$  un valor de  $T_m = 148$  °C<sup>10</sup>. Estos datos están en línea con los resultados obtenidos para el homopolímero estudiado en este trabajo.

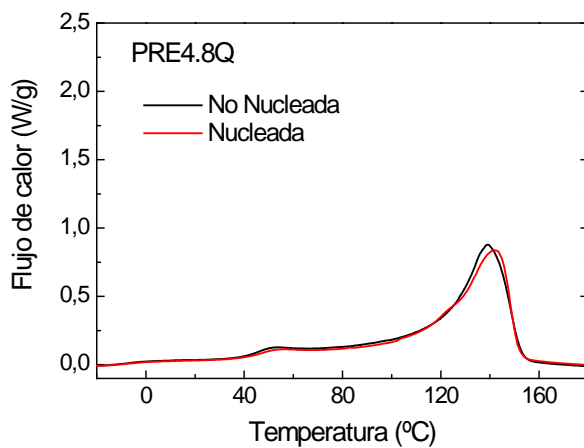
El pico de fusión que hemos asignado a la morfología  $\beta$  en el homopolímero nucleado, representado en la Figura 4.17, presenta un hombro que puede deberse a la presencia de dos fenómenos de perfeccionamiento cristalino asociados a la fase  $\beta$ , que corresponderían a la fusión de los cristales  $\beta_1$  originales y a la recrystalización de los mismos a una estructura cristalina  $\beta_2$  más estable que funde a continuación<sup>36</sup>. Otros autores sugieren que durante la fusión se produce un proceso exotérmico de recrystalización de los cristales  $\beta$  que se están fundiendo en cristales  $\alpha$ , los cuales a su vez funden a temperaturas superiores a los cristales  $\alpha$  inicialmente formados, debido a que se han creado a una elevada temperatura de recrystalización<sup>37,38,39</sup>.

Este tipo de fenómenos no solo ha sido discutido para el homopolímero, ya que Varga *et al* han descrito la presencia de procesos de tipo recrystalización  $\beta_1\beta_2$  y recrystalización  $\beta\alpha$  en copolímeros de 1-penteno, encontrando que estos procesos de perfeccionamiento estructural son incluso más frecuentes en el caso de copolímeros debido a que sus irregularidades estructurales generan cristales más imperfectos y con mayor inestabilidad<sup>40</sup>.

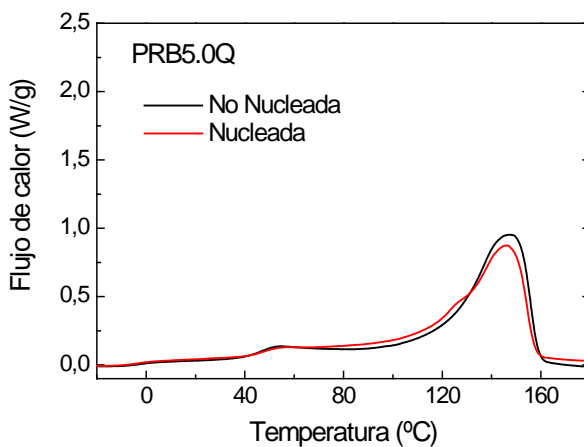
Las curvas de fusión de los copolímeros y terpolímeros no permiten detectar la presencia de polimorfismo. Las muestras nucleadas presentan un perfil bimodal y únicamente apoyándonos en los resultados de difracción de RX es posible asignar el hombro que aparece a baja temperatura a la fusión de la modificación  $\beta$ . En ningún caso es posible integrar las curvas y obtener los porcentajes de cada forma cristalina. Se concluye por tanto que la técnica de difracción de RX es más sensible que la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la detección y cuantificación de las morfologías cristalinas.



**Figura 4.17:** Endotermas de la 1ª fusión de HOMO-Q nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.

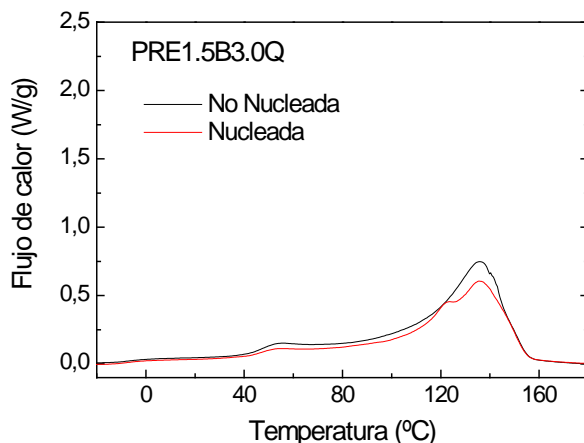


**Figura 4.18:** Endotermas de la 1ª fusión de PRE4.8Q nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



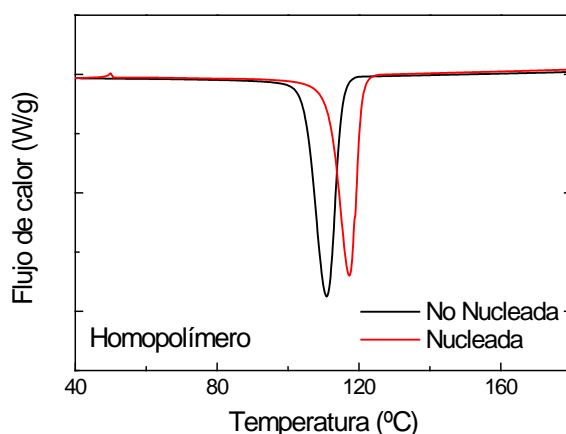
**Figura 4.19:** Endotermas de la 1ª fusión de PRB5.0Q nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



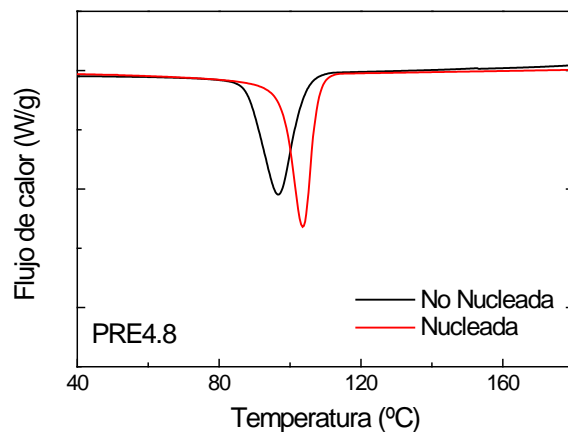


**Figura 4.20:** Endotermas de la 1ª fusión de PRE1.5B3.0Q nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.

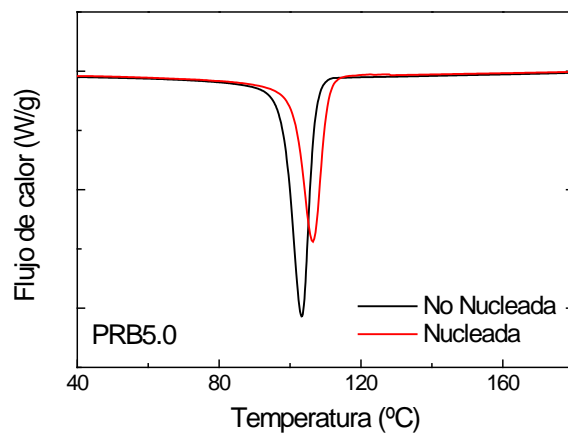
Las curvas de cristalización de los polímeros nucleados frente a los mismos sin nuclear, que se representan en las Figuras 4.21 – 4.24, aportan información adicional y de relevancia. El proceso de cristalización de muestras nucleadas ocurre a temperaturas más elevadas, es decir, se produce un incremento de la temperatura de cristalización  $T_c$ . En el caso de la cristalización no se observan dos picos de cristalización asociados a las morfologías  $\alpha$  y  $\beta$ , debido a que ambos procesos ocurren a temperaturas muy próximas y en el termograma aparecen solapados. En cambio, en la fusión es posible detectar los dos tipos de cristales, ya que presentan distinto tamaño y perfección de empaquetamiento, manifestándose en diferentes temperaturas de fusión.



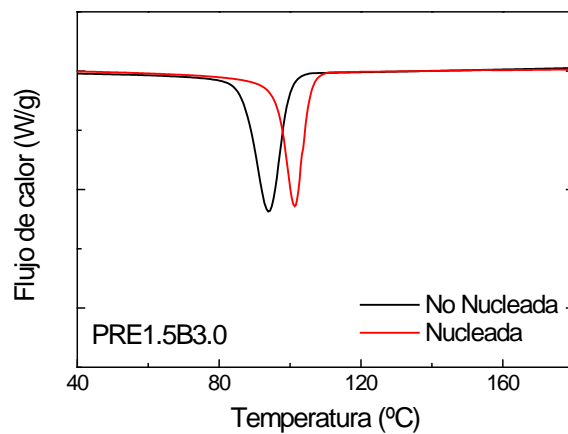
**Figura 4.21:** Exotermas de la cristalización del homopolímero nucleado y no nucleado. Velocidad de enfriamiento 20 °C/min.



**Figura 4.22:** Exotermas de la cristalización de PRE4.8 nucleado y no nucleado. Velocidad de enfriamiento 20 °C/min.



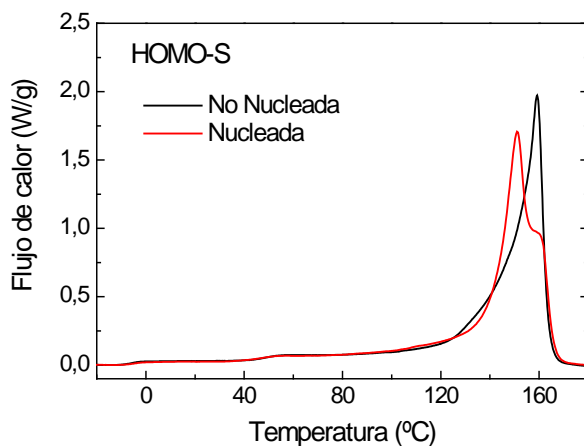
**Figura 4.23:** Exotermas de la cristalización de PRB5.0 nucleado y no nucleado. Velocidad de enfriamiento 20 °C/min.



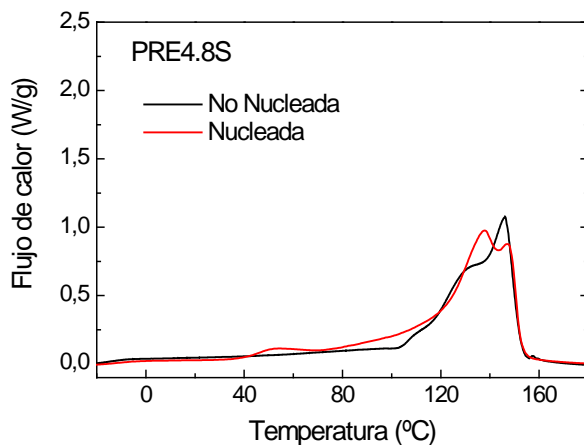
**Figura 4.24:** Exotermas de la cristalización de PRE1.5B3.0 nucleado y no nucleado. Velocidad de enfriamiento 20 °C/min.

En las Figuras 4.25 – 4.28 se representan las primeras fusiones de muestras enfriadas con tratamiento S. En el caso del homopolímero nucleado de la Figura 4.25, prácticamente se puede decir que la morfología cristalina predominante es  $\beta$ , ya que el pico que funde a menor temperatura es el que presenta mayor intensidad, mientras que a temperatura superior se observa un pequeño hombro que correspondería a los minoritarios cristales  $\alpha$ .

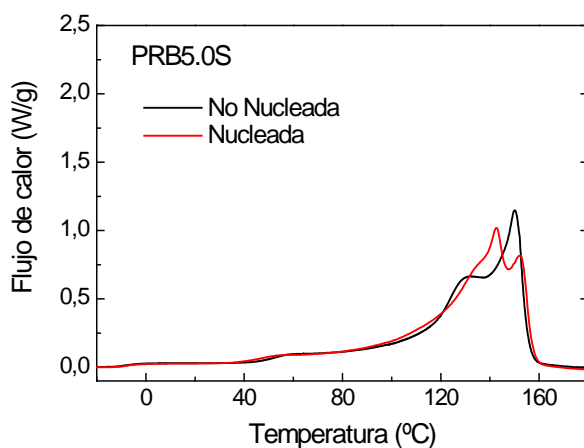
Los copolímeros, y en especial el terpolímero, presentan una endoterma de mayor superficie. Mediante difracción de RX se ha comprobado la presencia de cristalización  $\gamma$ , la cual funde a menor temperatura que la forma  $\alpha$ . Por tanto en muestras no nucleadas podemos asociar el pico de fusión de menor temperatura a la fusión de dicha forma  $\gamma$ . En muestras nucleadas los resultados de difracción nos indican la coexistencia de las tres formas cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Las dos últimas funden a menor temperatura que la forma  $\alpha$  y, aunque la fusión de cristales  $\gamma$  ocurre a temperatura ligeramente inferior que la de los cristales  $\beta$ , la diferencia es pequeña, por lo que tienden a solaparse y resulta difícil su identificación mediante DSC. No obstante la fusión de la forma  $\beta$  es más estrecha que la de la forma  $\gamma$ , lo que se puede comprobar fácilmente en la fusión del copolímero de 1-buteno representado en la Figura 4.27.



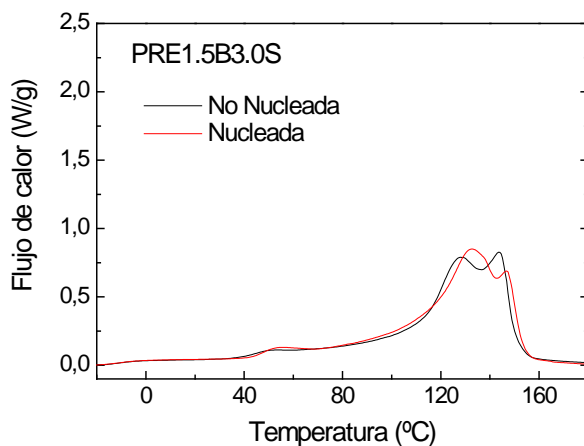
**Figura 4.25:** Endotermas de la 1ª fusión de HOMO-S nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



**Figura 4.26:** Endotermas de la 1ª fusión de PRE4.8S nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



**Figura 4.27:** Endotermas de la 1ª fusión de PRB5.0S nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



**Figura 4.28:** Endotermas de la 1ª fusión de PRE1.5B3.0S nucleado y no nucleado. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.

Si analizamos el efecto del tratamiento térmico sobre la temperatura de fusión, representado en la Tabla 4.6, la primera observación a destacar es un aumento de los valores de  $T_m$  en las muestras S respecto a sus homólogas enfriadas en condiciones Q. En segundo lugar, se destaca la diferencia entre los valores de  $T_{m\alpha}$  respecto al valor de  $T_m$  correspondiente a las demás morfologías existentes. La diferencia entre  $T_{m\alpha}$  y  $T_{m\beta}$  en muestras con enfriamiento Q es de aproximadamente 15%. Sin embargo en las muestras cristalizadas lentamente, que presentan las tres morfologías cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , –los picos de fusión de los cristales  $\beta$  y  $\gamma$  están solapados–, la diferencia entre  $T_{m\alpha}$  y  $T_{m\beta+\gamma}$  es inferior, alrededor del 9%. Como dato comparativo mencionar que la diferencia entre  $T_{m\alpha}$  y  $T_{m\gamma}$  en muestras sin nuclear con tratamiento S es del 12% aproximadamente (ver datos en Capítulo 3).

Se puede decir que la ventana de temperatura de fusión de un polipropileno que presenta cristalización  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se reduce, hecho que podría tener un efecto en los procesos de transformación. Por ejemplo, en el proceso de termoformado sería recomendable aumentar la ventana de procesado ya que disminuye el riesgo de combado de la pieza.

Muestras Q	$T_{m\alpha}^{F1}$ (°C)	$T_{m\beta}^{F1}$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)
HOMONu005Q	160.0	145.0	15.0
PRE4.8Nu005Q	142.0	125.0	17.0
PRB5.0Nu005Q	146.0	128.0	18.0
PRE1.5B3.0Nu005Q	136.0	123.5	12.5
Muestras S	$T_{m\alpha}^{F1}$ (°C)	$T_{m\beta+\gamma}^{F1}$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)
HOMONu005S	160.0	151.0	9.0
PRE4.8Nu005S	147.0	138.0	9.0
PRB5.0Nu005S	152.0	142.5	9.5
PRE1.5B3.0Nu005S	142.5	132.5	10.0

**Tabla 4.6:**  $\Delta T_m$  de la 1ª fusión de muestras nucleadas Q y S.

Con la finalidad de analizar cómo afecta la naturaleza del comonomero en las muestras nucleadas, en la Figura 4.29 y Figura 4.30 se representa la primera fusión de las cuatro muestras nucleadas con un  $\beta$ -nucleante, obtenidas mediante enfriamiento rápido (Q) y enfriamiento lento (S), mientras que la Figura 4.31 recoge la segunda fusión. Los valores correspondientes a la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la temperatura de fusión  $T_m$  y la cristalinidad  $f_c$ , en cada uno de estos barridos, se recogen en las Tablas 4.7 – 4.9. Los aspectos más relevantes de estas curvas se analizan a continuación.

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^{F1}$ (J/g)	$f_c^{F1}$ (%)	$T_m^{\beta^{F1}}$ (°C)	$T_m^{\alpha^{F1}}$ (°C)	$T_g^{F1}$ (°C)
HOMONu005Q	0	82,5	50,0	145,0	160,0	-2
PRE4.8Nu005Q	4,8% C <sub>2</sub>	86,5	52,0	125,0*	142,0	-6
PRB5.0Nu005Q	5,0% C <sub>4</sub>	95,5	57,0	128,0*	146,0	-2
PRE1.5B3.0Nu005Q	1,5% C <sub>2</sub> + 3,0% C <sub>4</sub>	77,0	46,0	123,5*	136,0	-6

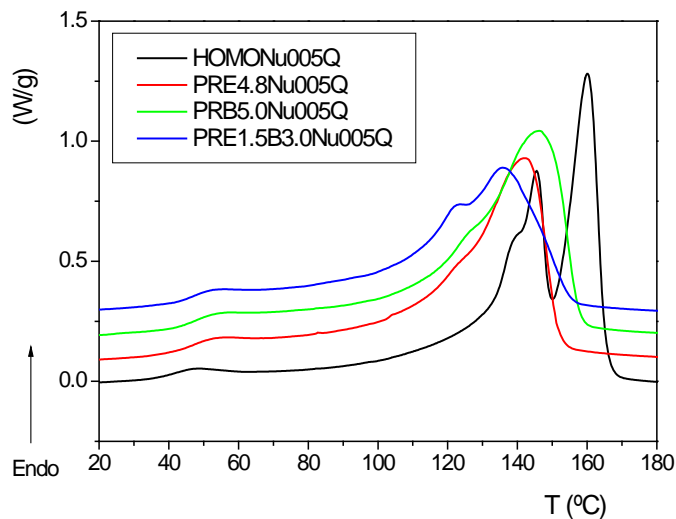
**Tabla 4.7:** Transición vítrea, temperatura de fusión, entalpía y cristalinidad de muestras nucleadas Q en la primera fusión. \* Hombro. Error experimental  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $T_g \pm 1^\circ\text{C}$ .

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^{F1}$ (J/g)	$f_c^{F1}$ (%)	$T_m^{\beta+\gamma^{F1}}$ (°C)	$T_m^{\alpha^{F1}}$ (°C)	$T_g^{F1}$ (°C)
HOMONu005S	0	111,0	66,5	151,0	160,0	-5
PRE4.8Nu005S	4,8% C <sub>2</sub>	105,5	63,0	138,0	147,0	-12
PRB5.0Nu005S	5,0% C <sub>4</sub>	112,0	67,0	142,5	152,0	-7
PRE1.5B3.0Nu005S	1,5% C <sub>2</sub> + 3,0% C <sub>4</sub>	105,5	63,0	132,5	142,5	-11

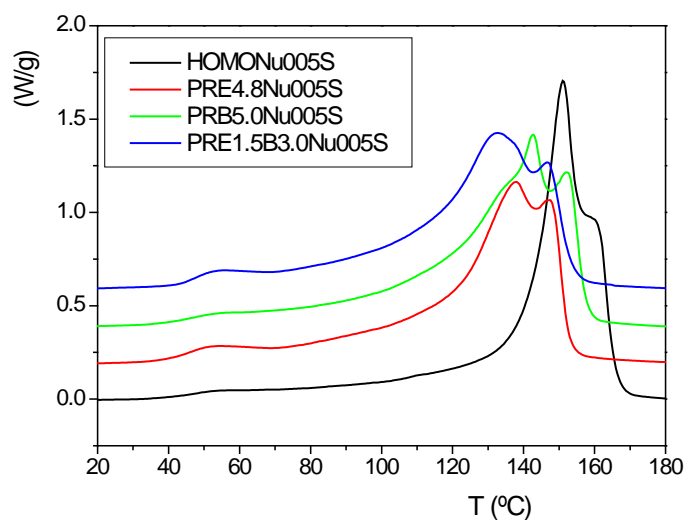
**Tabla 4.8:** Transición vítrea, temperatura de fusión, entalpía y cristalinidad de muestras nucleadas S en la primera fusión. Error experimental  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $T_g \pm 1^\circ\text{C}$ .

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^{F2}$ (J/g)	$f_c^{F2}$ (%)	$T_m^{\beta^{F2}}$ (°C)	$T_m^{\alpha^{F2}}$ (°C)	$T_g^{F2}$ (°C)
HOMONu005	0	93,5	56,0	146,0	161,5	-7
PRE4.8Nu005	4,8% C <sub>2</sub>	85,5	51,5	136,0	142,5	-13
PRB5.0Nu005	5,0% C <sub>4</sub>	90,0	54,0	136,0	152,5	-9
PRE1.5B3.0NU005	1,5% C <sub>2</sub> + 3,0% C <sub>4</sub>	73,0	44,0	129,0	138,5	-12

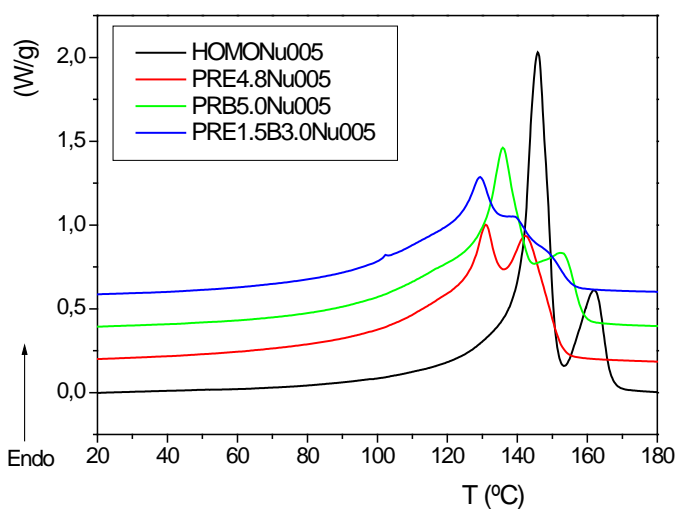
**Tabla 4.9:** Transición vítrea, temperatura de fusión, entalpía y cristalinidad de muestras nucleadas Q en la segunda fusión. Error experimental  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $T_g \pm 1^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.29:** Endotermas 1ª fusión muestras nucleadas Q. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



**Figura 4.30:** Endotermas 1ª fusión muestras nucleadas S. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.



**Figura 4.31:** Endotermas 2ª fusión de muestras nucleadas. Velocidad de calentamiento 20 °C/min.

El análisis de las endotermas de fusión se centra en la región de temperaturas alrededor de 120 – 160 °C correspondiente a la fusión del polímero. Todas las transiciones térmicas de los copolímeros tienen lugar a temperaturas inferiores a las del homopolímero, como era de esperar. La morfología  $\beta$ , como consecuencia de la adición del nucleante externo, está presente en todas las muestras y se observa tanto en la primera como en la segunda fusión.

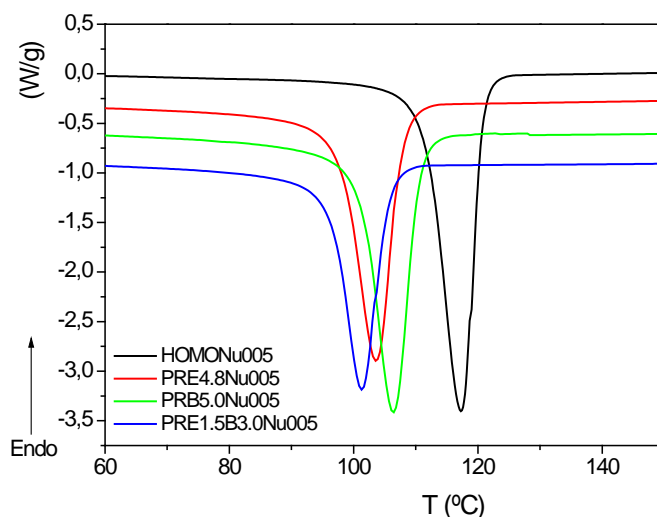
En cuanto a la forma de dichas endotermas, cabe resaltar que todas ellas presentan un perfil bimodal o multimodal, tanto en la primera como en la segunda fusión. Este fenómeno se debe principalmente a la existencia de varios tipos de morfologías cristalinas, como se ha discutido previamente, así como a fenómenos de fusión y recristalización.

Las endotermas de la primera fusión de las muestras Q destacan por la anchura de sus bandas, especialmente en los terpolímeros, donde la introducción de dos tipos de comonomero favorece el crecimiento de cristales más pequeños e imperfectos, que tienden a fundir y recristalizar de nuevo en estructuras más estables durante el barrido de temperatura que tiene lugar en el calorímetro. Asimismo, los valores de  $T_m$  son inferiores en el caso del terpolímero. Estas características hacen de los terpolímeros  $\beta$ -nucleados idóneos para aplicaciones donde se requieran temperaturas de inicio al sellado bajas, como por ejemplo en filmes para envase y embalaje.

Las endotermas de la segunda fusión del homopolímero, los copolímeros y el terpolímero revelan picos de fusión más definidos, ya que presentan una distribución de entidades cristalinas diferente a las muestras enfriadas rápidamente. El homopolímero presenta dos picos de fusión correspondiente a cristales tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$  separados y claramente definidos. Los copolímeros presentan también dos picos pero más solapados y con una anchura de bandas mayor que el homopolímero, en este caso se debe a la presencia adicional de morfología  $\gamma$  que funde a temperaturas muy próximas a la forma  $\beta$ .

Las exotermas de cristalización se muestran en la Figura 4.32. Los valores correspondientes a la temperatura de cristalización  $T_c$  y grado de cristalinidad  $f_c$  se recogen en la Tabla 4.10. Como ocurre en los procesos de fusión, el homopolímero presenta un comportamiento diferente y cristaliza a temperaturas más altas que los copolímeros y terpolímero. De nuevo se comprueba que los copolímeros de 1-buteno modifican en menor grado la cristalinidad del polipropileno, por lo que exhiben las cristalinidades y valores de  $T_c$  más elevados de entre los tres tipos de copolímeros y terpolímero.





**Figura 4.32:** Exotermas de cristalización de muestras nucleadas.

Muestra	% mol comonomero	$\Delta H^C$ (J/g)	$f_c^C$ (%)	$T_c$ (°C)
HOMONu005	0	78,5	47,0	117,0
PRE4.8Nu005	4,8% C <sub>2</sub>	67,5	40,0	103,5
PRB5.0Nu005	5,0% C <sub>4</sub>	71,0	42,5	106,5
PRE1.5B3.0Nu005	1,5% C <sub>2</sub> + 3,0% C <sub>4</sub>	59,0	35,5	101,0

**Tabla 4.10:** Temperatura de cristalización, entalpía y cristalinidad de muestras nucleadas en la cristalización.

Los valores de entalpía  $\Delta H$  obtenidos en la cristalización son inferiores a los obtenidos a partir de la segunda fusión, lo que indica que las muestras evolucionan y se producen procesos de fusión y recristalización en el proceso de calentamiento.

Dada la importancia que tendría en la aplicación industrial de estos productos la temperatura de fusión  $T_m$ , se ha querido representar en las Figuras 4.33 – 4.35 cómo evoluciona este parámetro para muestras nucleadas y sin nuclear. Se evidencia que los polímeros nucleados presentan una temperatura de fusión de cristales  $\alpha$  similar a la de los polímeros no nucleados. En cuanto a la segunda temperatura de fusión  $T_m$  que se observa a menores temperaturas, en el caso del homopolímero (Q y S) y de los copolímeros y terpolímeros Q se asocia a la fusión de los cristales  $\beta$ . Sin embargo en los copolímeros y terpolímeros S se observan picos solapados que corresponden a la fusión de cristales  $\beta+\gamma$ .

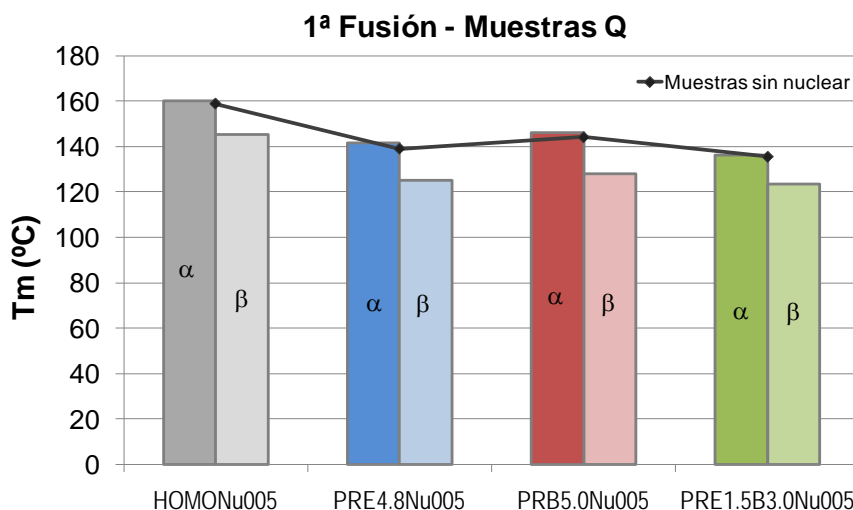


Figura 4.33:  $T_m$  de la 1ª fusión de muestras nucleadas Q vs muestras no nucleadas Q.

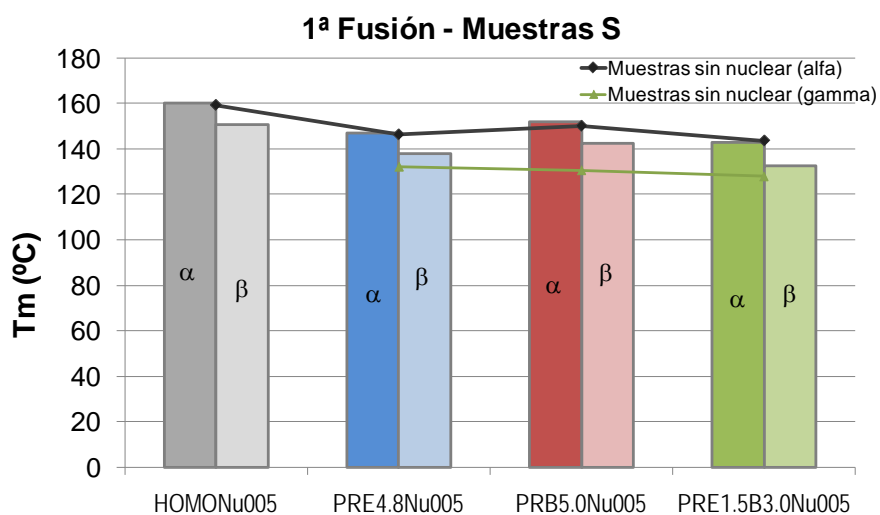


Figura 4.34:  $T_m$  de la 1ª fusión de muestras nucleadas S vs muestra no nucleadas S.

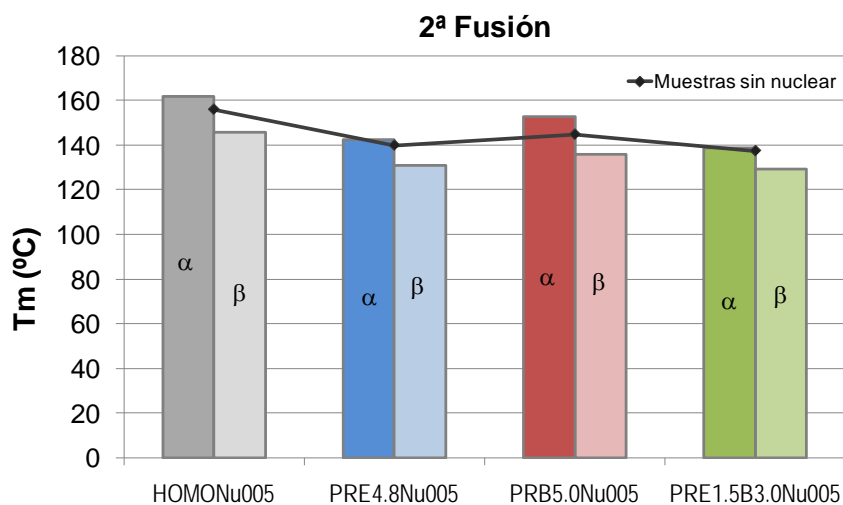


Figura 4.35:  $T_m$  de la 2ª fusión de muestras nucleadas.

En la Figura 4.36 se representa cómo evoluciona la cristalinidad medida a partir de las curvas de fusión. En esta gráfica se destaca que las muestras nucleadas que han cristalizado rápidamente (Q) presentan un grado de cristalinidad inferior que las no nucleadas. Sin embargo no ocurre lo mismo con aquéllas que han cristalizado lentamente (S) donde las muestras nucleadas presentan valores de cristalinidad similares o incluso ligeramente superiores que las no nucleadas. La explicación a esta diferencia podría encontrarse en la menor entalpía de fusión de los cristales  $\beta$ , que ha sido medida por varios autores.

A pesar de la dificultad de encontrar un método para producir cristales  $\beta$  con suficiente pureza, Shi *et al* sintetizaron muestras de iPP con alta proporción de forma  $\beta$ , reportando un valor de entalpía de fusión para los cristales  $\beta$  de  $\Delta H^0 = 192 \text{ J/g}^{41}$ . También Cheung *et al* cristalizaron, con un agente  $\beta$ -nucleante basado en ácido pimérico y estearato cálcico, en condiciones isotermas utilizando un método en dos etapas, para alcanzar un polímero libre de cristalización  $\alpha$ . La entalpía de fusión del polímero obtenido, considerado como  $\beta$ -iPP puro, fue de  $\Delta H^0 = 168.5 \text{ J/g}^{42}$ . Por tanto, en base a estos datos, es razonable esperar que, cuando se incrementa la proporción de cristales  $\beta$  frente a los cristales  $\alpha$  en muestras  $\beta$ -nucleadas, la entalpía de fusión, y por tanto el grado de cristalinidad, disminuya.

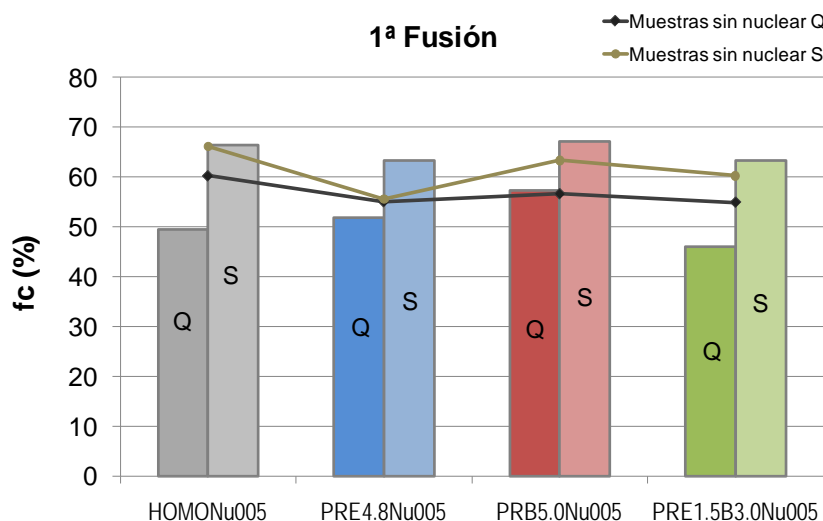
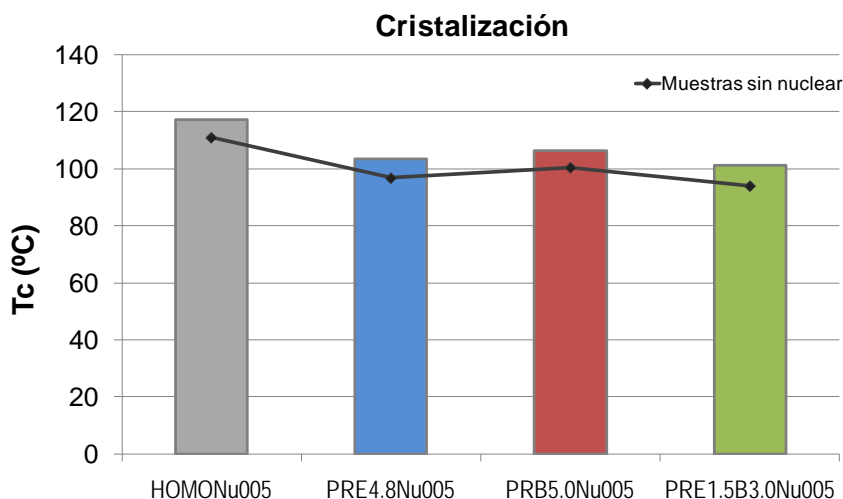


Figura 4.36: Fc de la 1ª fusión de muestras nucleadas.

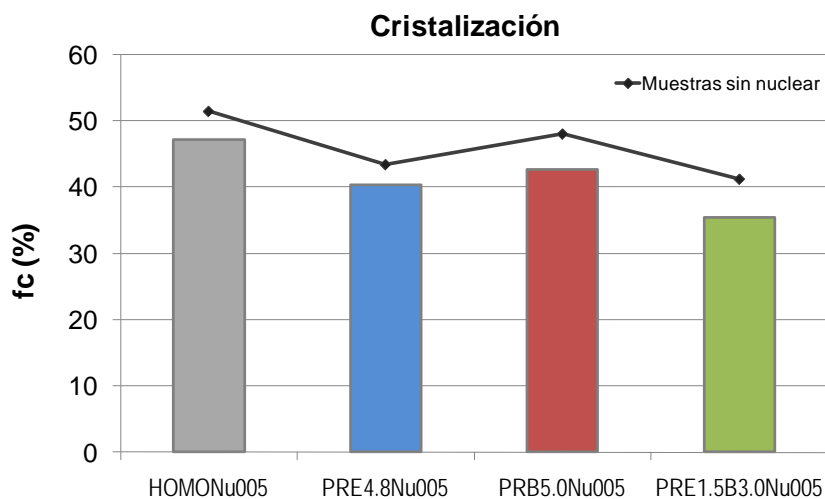
Si comparamos los parámetros de la cristalización de polímeros nucleados frente a los mismos no nucleados en la Figura 4.38, se observa un incremento de la temperatura de cristalización, pero no así de la cristalinidad total. La adición de un nucleante disminuye el tiempo de inducción de la cristalización ya que el polímero fundido no tiene que formar sus propios núcleos para iniciar la cristalización, sino que el nucleante proporciona una superficie o núcleo que reduce la barrera de energía libre necesaria para que se inicie el

proceso de cristalización. Por ello la temperatura de cristalización se ve incrementada, y se modifica la densidad y el tamaño esferulítico.

Como hemos visto en el estudio de la fusión, cuando se incrementa la proporción de cristales  $\beta$  frente a cristales  $\alpha$ , se produce una disminución de la cristalinidad debido a la menor entalpía de fusión de los cristales  $\beta$  respecto a los  $\alpha$ . Este efecto también estaría presente en el proceso de cristalización. Además, pueden existir otros factores, como la concentración de agente nucleante. Es sabido que los sistemas nucleados, si bien en general la entalpía de cristalización  $\Delta H_c$  aumenta –aunque siempre de forma menos significativa que la temperatura de cristalización– hasta una determinada concentración de agente nucleante, alcanzada dicha concentración límite, la elevada concentración de núcleos cristalinos puede provocar la aparición de un mayor número de defectos cristalinos, lo que conduciría a niveles de cristalinidad más bajos<sup>43</sup>.



**Figura 4.37:** Tc de la cristalización de muestras nucleadas.



**Figura 4.38:** Fc de la cristalización de muestras nucleadas frente a muestras no nucleadas.

#### 4.2.4. Ensayo de tracción

En la Tabla 4.11 se recogen los datos del ensayo de tracción, para ambos tratamientos térmicos Q y S, que se realizaron a la velocidad de estirado de 5 mm/min y a una temperatura de 25 °C. La comparación de la respuesta mecánica a la tracción entre los terpolímeros y los dos tipos de copolímero, junto con el homopolímero de referencia, se muestra en la Figura 4.39 y Figura 4.40.

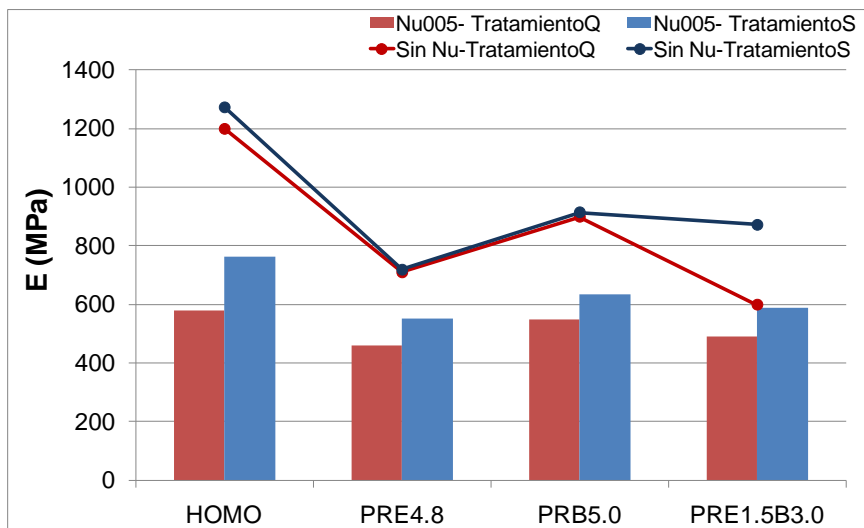
La incorporación de comonomero reduce la rigidez del polipropileno como se observa por comparación con los datos de módulo de tracción y esfuerzo de tracción en fluencia, ya que se interrumpe la estructura cristalina. La disminución de rigidez es más acusada con etileno que con 1-buteno, debido a que el último se incorpora en mayor proporción a la estructura cristalina del polipropileno, a las dos velocidades de enfriamiento estudiadas, muestras Q y S. Este hecho tiene lugar tanto en muestras nucleadas como sin nuclear, como se comprueba en la Figura 4.39 y la Figura 4.40. Por el contrario los copolímeros de 1-buteno son los que registran menor alargamiento. De nuevo estas observaciones son más acusadas en el caso de las muestras S enfriadas lentamente.

El terpolímero, a pesar de tener una cristalinidad y contenido en modificación  $\gamma$  muy similar a la del copolímero de etileno, presenta superior módulo elástico. En el caso de los terpolímeros, la introducción de dos tipos de defectos podría originar un mayor empaquetamiento de cristales debido a una distribución de tamaño cristalino más ancha, efecto que tendría una influencia directa sobre el módulo elástico.

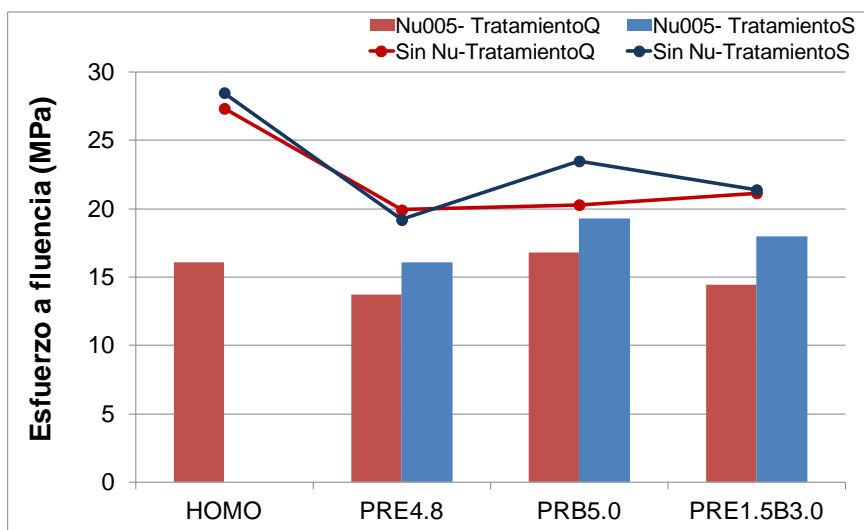
Código	Esfuerzo de rotura (MPa)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	Alargamiento en rotura (%)	Alargamiento en fluencia (%)	E (MPa)	Tenacidad Área (J/m <sup>2</sup> )
<i>Muestras con tratamiento Q (quenching)</i>						
HOMONu005	32.5 ± 1.1	16.1 ± 0.4	835 ± 27	10.8 ± 0.7	579 ± 30	0.24 ± 0.01
PRE4.8Nu005	30.0 ± 1.0	13.7 ± 0.1	873 ± 27	11.9 ± 0.2	459 ± 33	0.21 ± 0.01
PRB5.0Nu005	38.2 ± 3.2	16.8 ± 1.2	884 ± 53	11.1 ± 0.4	550 ± 30	0.28 ± 0.03
PRE1.5B3.0Nu005	32.2 ± 2.6	14.5 ± 0.1	901 ± 30	11.8 ± 0.3	490 ± 7	0.23 ± 0.02
<i>Muestras con tratamiento S (slow cooling)</i>						
HOMONu005 *	-	-	-	-	764 ± 35	-
PRE4.8Nu005	32.5 ± 3.3	16.1 ± 0.7	820 ± 85	13.4 ± 0.5	553 ± 38	0.25 ± 0.04
PRB5.0Nu005	34.8 ± 0.6	19.3 ± 0.6	800 ± 35	10.7 ± 0.0	633 ± 56	0.26 ± 0.01
PRE1.5B3.0Nu005	31.4 ± 6.9	18.0 ± 2.7	808 ± 48	12.7 ± 0.1	589 ± 34	0.27 ± 0.06

**Tabla 4.11:** Resultados del ensayo de tracción en muestras nucleadas.

\*Probetas rompen antes de alcanzar el punto de fluencia.



**Figura 4.39:** Módulo de tracción. Muestras nucleadas.



**Figura 4.40:** Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia. Muestras nucleadas.

En la Figura 4.41 y Figura 4.42 se ha representado la evolución del módulo de tracción, con el contenido en cristalinidad global y la proporción de contenidos de las morfologías cristalinas existentes, con el objeto de relacionar la propiedad mecánica con la estructura.

En las muestras nucleadas se observa una mayor disminución del módulo elástico en las muestras Q respecto a las S que en las muestras no nucleadas. Este decremento coincide con una disminución de la cristalinidad global, pero especialmente con una caída de la morfología monoclinica, debido a la aparición de cristales de tipo trigonal inducidos por el  $\beta$ -nucleante.

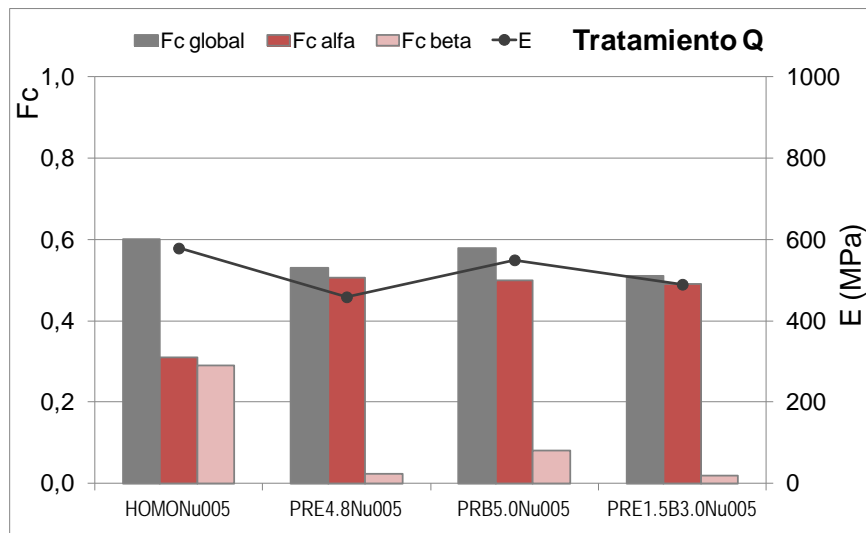


Figura 4.41: Comparativa entre módulo de tracción y contenidos cristalinos para muestras Q.

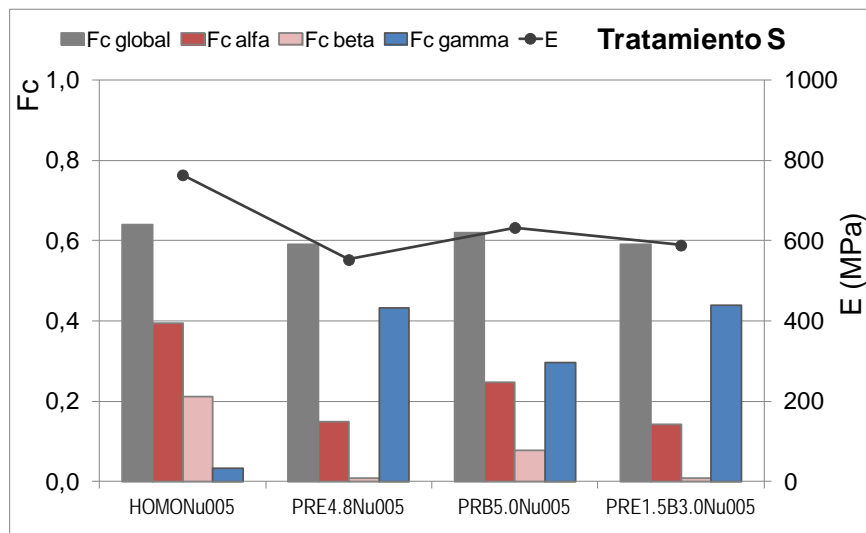


Figura 4.42: Comparativa entre módulo de tracción y contenidos cristalinos para muestras S.

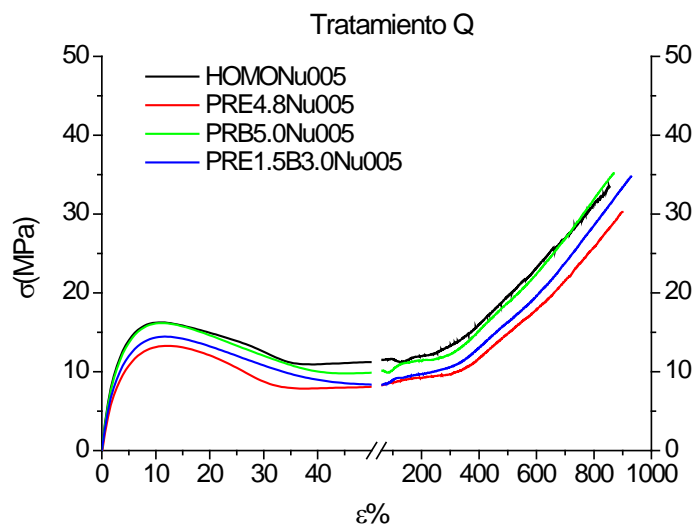
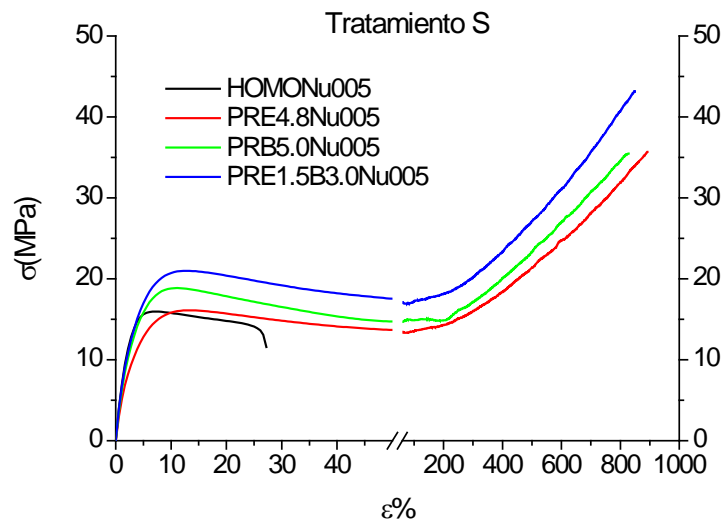


Figura 4.43: Curvas esfuerzo-deformación. Tratamiento Q.



**Figura 4.44:** Curvas esfuerzo-deformación. Tratamiento S.

La Figura 4.43 y Figura 4.44 muestran el mecanismo de deformación de los copolímeros que se conoce como proceso de estirado en frío, y tiene lugar en polímeros semicristalinos. Pasado el punto de fluencia, las cadenas plegadas que forman las lamelas de la esferulita pasan a formar estructuras fibrilares de cadenas extendidas, produciéndose una orientación molecular en la dirección de estirado. Si comparamos las muestras nucleadas frente a sus homólogas no nucleadas, estudiadas en el Capítulo 3, se destaca una mayor suavidad en las curvas de los polímeros nucleados, probablemente debido a la presencia de esferulitas tipo  $\beta$ , que sufren transformaciones a esferulitas  $\alpha$ , cuando son sometidas a una deformación<sup>40,44</sup>. Según se ha demostrado, la fase  $\beta$  es estable hasta que se alcanza el punto de fluencia, a partir de ese momento se produce un estirado en frío que implica una “fusión” o “decrystalización” de los cristales existentes y recristalización en una estructura nueva y fibrilar. Esta fusión no se produce a la temperatura normal de fusión de  $\beta$ -iPP, ya que la velocidad de estirado en el ensayo de tracción es demasiado baja. Jushka y Harrison<sup>45</sup> señalaron que la energía mecánica aplicada, debilita las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas de polímero en el cristal, aumentando la energía potencial interna del sistema durante el ensayo de tracción, de manera que cuando dicha energía interna alcanza cierto valor crítico, la fase fundida podría ser tan estable como la fase cristalina, permitiendo una reorganización de las cadenas moleculares. Li y Cheung detectan, en muestras  $\beta$ -nucleadas que son sometidas a una tracción, que después del punto de fluencia e iniciado el cuello de estirado, se produce una disminución de fase  $\beta$  y un aumento de fase  $\alpha$ <sup>44</sup>.

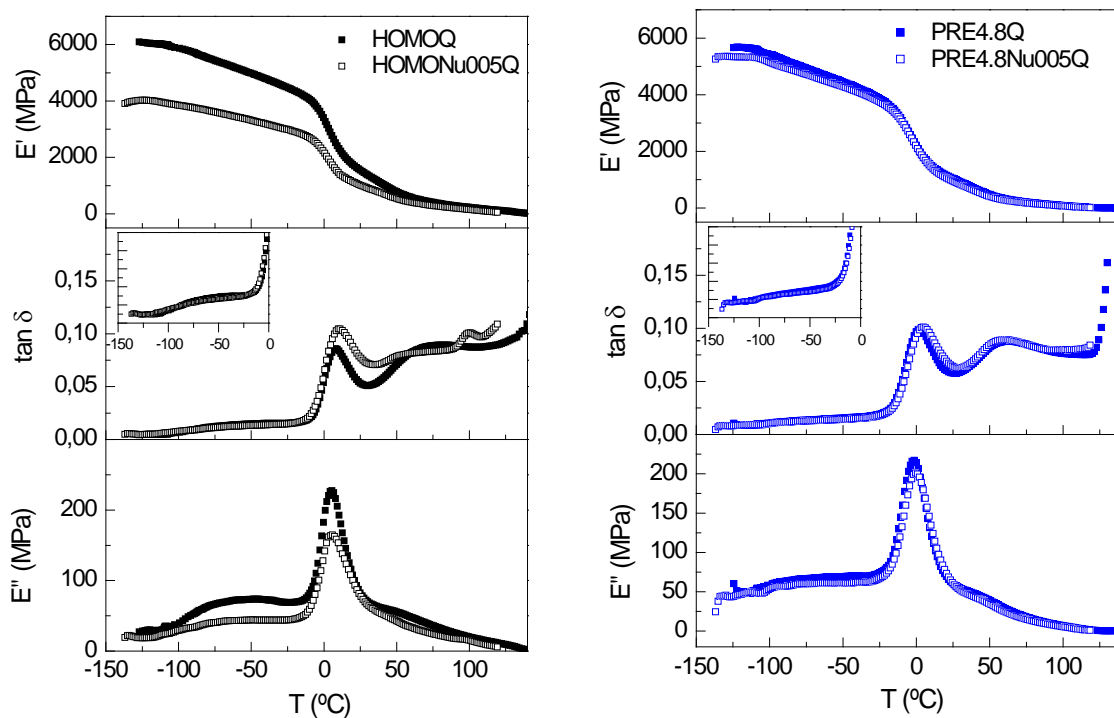


#### 4.2.5. Propiedades mecanodinámicas

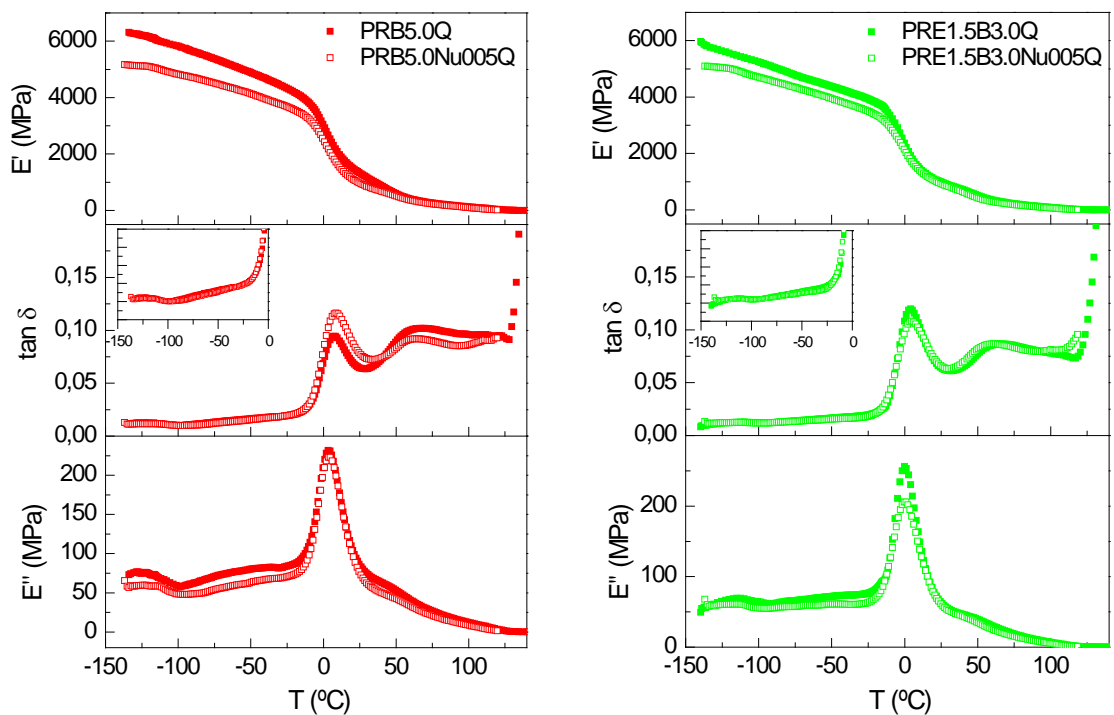
La Figura 4.45 y Figura 4.46 recogen el comportamiento mecanodinámico de las tres gamas con tratamiento térmico Q. Se incluye la curva de un polipropileno homopolímero como referencia. En todas las gráficas utilizadas se ha tomado la frecuencia de 3 Hz por ser la que habitualmente se emplea para comparar resultados con otras técnicas, como calorimetría diferencial de barrido.

El homopolímero nucleado experimenta una disminución del módulo de almacenamiento respecto a su homólogo no nucleado. A pesar de que la cristalinidad global se ve incrementada, la proporción de cristales  $\alpha$  en las muestras nucleadas disminuye, y aumenta la proporción de cristales  $\beta$ , en consecuencia se produce una mayor movilidad de las cadenas<sup>10,46</sup>. Este mismo efecto también se observa en copolímeros de 1-buteno, cuya proporción en modificación  $\beta$  es también importante. En el caso del copolímero de etileno y el terpolímero la disminución del módulo cuando están nucleados es inferior ya que son los dos tipos que menor proporción de  $\beta$  presentan.

En cuanto a la intensidad de las relajaciones en las gráficas de la tangente de pérdida y el módulo de pérdida, todos los polímeros nucleados presentan un incremento de intensidad en la relajación  $\beta$ , respecto a sus homólogos no nucleados, asociado a una mayor movilidad de las cadenas, a medida que aumenta la concentración de estructura trigonal<sup>10,46</sup>. Al igual que ocurre en el módulo de almacenamiento, este efecto es mayor en el homopolímero y el copolímero de 1-buteno que en el copolímero de etileno y el terpolímero.



**Figura 4.45:** Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para homopolímero y copolímero de etileno nucleados y no nucleados, con tratamiento Q.



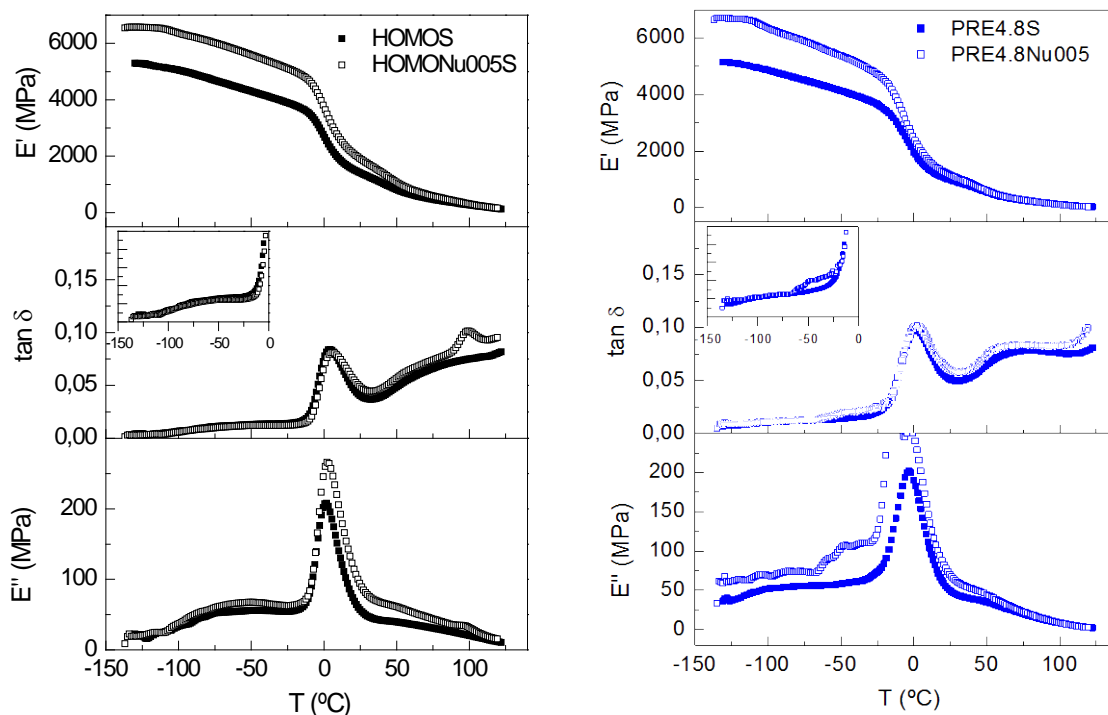
**Figura 4.46:** Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para copolímero de 1-buteno y terpolímero nucleados y no nucleados, con tratamiento Q.

También se destaca un desplazamiento de la transición  $\alpha$ , que representa la fase cristalina, a temperaturas inferiores, al aumentar la concentración de cristales trigonales, sugiriendo una mayor facilidad para la activación de movimientos en la fase cristalina. Adicionalmente se produce una traslación de la transición  $\beta$ , asociada a la fase amorfa, a temperaturas superiores respecto al polipropileno no nucleado. Este fenómeno se ha atribuido a una ligera inmovilización de la fase amorfa en  $\beta$ -iPP debido a un mayor número de "tie moléculas"<sup>47</sup>.

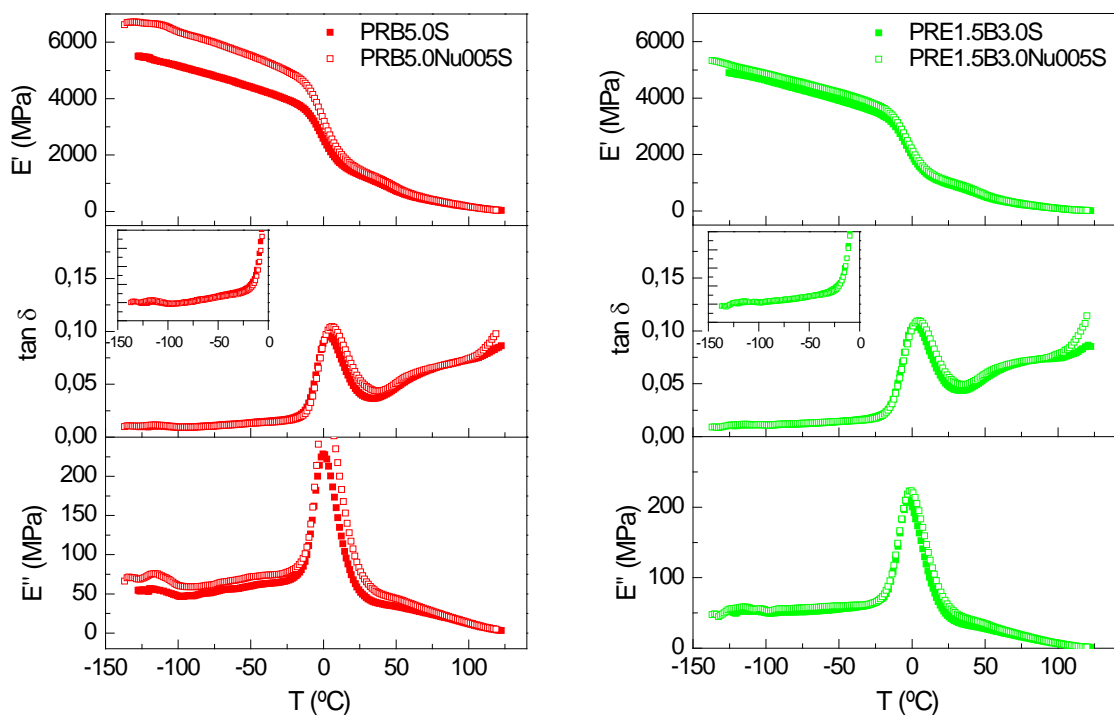
Las curvas mecanodinámicas de los mismos polímeros enfriadas con tratamiento S se recogen en la Figura 4.47 y Figura 4.48. En la gráfica del homopolímero se observa que el homopolímero nucleado presenta un módulo de almacenamiento y una intensidad de la relajación  $\alpha$ , asociada a la fase cristalina, superior a la de su homólogo no nucleado. Al contrario de lo que ocurría con las muestras enfriadas con tratamiento Q, en este caso son las muestras nucleadas las que presentan menor movilidad de cadenas, lo que estaría asociado no solo a un nivel de cristalinidad más alto, sino también a una mayor proporción de cristales monoclinicos.

En los copolímeros de etileno y 1-buteno también se observan las mismas diferencias entre muestras nucleadas y no nucleadas. Cuando los copolímeros cristalizan lentamente aparece la forma cristalina ortorrómbica  $\gamma$ , la cual compite con las morfologías monoclinica y trigonal. Este efecto, sumado al incremento de cristalinidad global, hace que disminuya la movilidad de cadenas en las muestras nucleadas.

En el caso del terpolímero, la muestra nucleada y la no nucleada presentan similares módulos de almacenamiento y la intensidad de la relajación  $\alpha$  asociada a la fase cristalina es similar. Este polímero es el que presenta mayor proporción de cristalización ortorrómbica, debido a la mayor interrupción de la secuencia cristalina que producen los dos tipos de comonómeros, por lo que las diferencias en el modo de relajación de los dos tipos de cristales podría influir en la intensidad.



**Figura 4.47:** Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para homopolímero y copolímero de etileno nucleados y no nucleados, con tratamiento S.



**Figura 4.48:** Curvas mecanodinámicas a 3 Hz para copolímero de 1-buteno y terpolímero nucleados y no nucleados, con tratamiento S.

#### 4.2.6. Microdureza

La microdureza es una medida superficial que nos permite obtener información sobre la rigidez de un polímero con muy poca cantidad de muestra. La variación de la microdureza con el tipo y la concentración de comonómero se detalla en la Tabla 4.12. Como se ha determinado en los polímeros sin nuclear, los copolímeros de etileno y terpolímeros presentan los valores más bajos, mientras que los copolímeros de 1-buteno tienen una microdureza superior a consecuencia de su mayor cristalinidad. Al igual que sucedía en el ensayo de tracción, estas tendencias son más notorias en las muestras con tratamiento S ya que existe un mayor grado de perfección cristalina, aunque haya polimorfismo.

Muestra	Q	S	CR40	CR20	CR8	CR2
HOMONu005	56 $\pm$ 2	83 $\pm$ 6	66 $\pm$ 7	61 $\pm$ 4	68 $\pm$ 6	97 $\pm$ 5
PRE4.8Nu005	46 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1	47 $\pm$ 3	45 $\pm$ 1	44 $\pm$ 4	45 $\pm$ 2
PRB5.0Nu005	50 $\pm$ 2	70 $\pm$ 2	51 $\pm$ 2	51 $\pm$ 3	66 $\pm$ 3	60 $\pm$ 5
PRE1.5B3.0Nu005	41 $\pm$ 1	50 $\pm$ 2	47 $\pm$ 2	52 $\pm$ 6	81 $\pm$ 3	51 $\pm$ 3

**Tabla 4.12:** Medidas de microdureza. Muestras nucleadas. Soporte cristal,  $T^a$  24°C.

En la Figura 4.49 se representan gráficamente estos datos, así como los resultados que se habían obtenido en las muestras sin nucleante. Cabe destacar que el homopolímero cristalizado con tratamiento Q presenta una microdureza inferior en la muestra nucleada, lo que se asocia a la contribución de los cristales  $\beta$ , que aumentan la ductilidad del material.

La microdureza de esferulitas  $\beta$  y  $\alpha$  ha sido medida por Seidler y Koch<sup>48</sup> en un homopolímero y un copolímero de etileno, utilizando un microscopio óptico para detectar los dos tipos de esferulitas. Dichos autores han encontrado en ambos casos menores valores de microdureza y módulo, obtenidos por microindentación, en esferulitas  $\beta$  que en esferulitas  $\alpha$ .

Este efecto se aprecia también, si bien en menor proporción, en copolímeros y terpolímeros, ya que el contenido en cristalización  $\beta$  es inferior al observado en el homopolímero. Estos resultados concuerdan a su vez con los obtenidos en las medidas mecanodinámicas discutidos anteriormente.

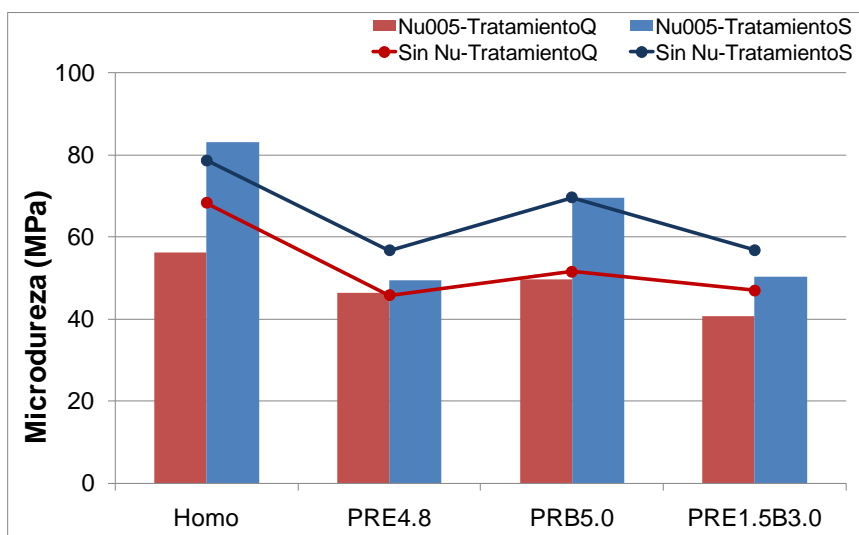


Figura 4.49: Microdureza de polímeros nucleados. Comparativa entre muestras Q y S.

En las gráficas que se recogen en la Figura 4.50 y la Figura 4.51 se compara la microdureza con los contenidos cristalinicos. En ellas se destaca el incremento de microdureza que se produce cuando aumenta el contenido cristalino global. Este efecto es más acusado en las muestras S que han sido enfriadas lentamente. Además el valor más elevado de microdureza coincide con el mayor contenido en cristalización  $\alpha$ , que presentan homopolímero y copolímero de 1-buteno. Por el contrario, el valor más bajo de microdureza lo presenta el copolímero de etileno y el terpolímero, ya que son los que contienen menor proporción de modificación  $\alpha$ . La forma  $\gamma$  no contribuye a incrementar la microdureza ni el módulo elástico.

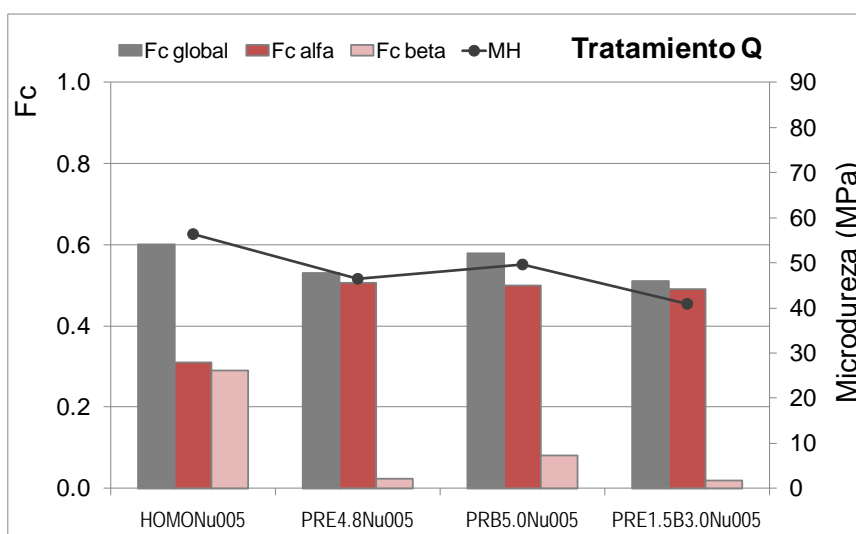
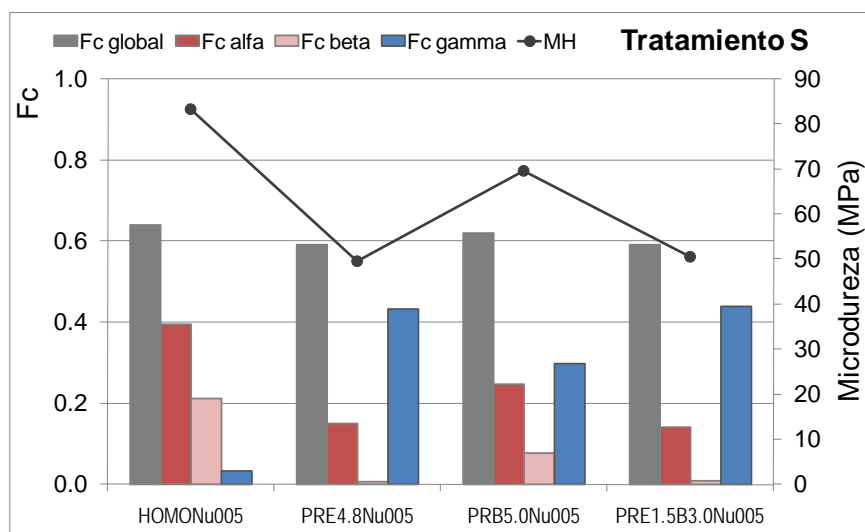


Figura 4.50: Comparativa entre microdureza y contenidos cristalinicos para muestras Q.



**Figura 4.51:** Comparativa entre microdureza y contenidos cristalinos para muestras S.

#### 4.2.7. Propiedades ópticas

La Figura 4.52 y Figura 4.53 representan los resultados obtenidos en la medida de las propiedades ópticas de los polímeros nucleados frente a los mismos no nucleados. Los datos numéricos se recogen en la Tabla 4.13. La claridad de las muestras nucleadas es muy inferior a la de los mismos polímeros sin nuclear. La nucleación que se ha conseguido mediante la adición de un  $\beta$ -nucleante ha empeorado la transparencia de todos los polímeros.

En la Figura 4.54 y Figura 4.55 se han representado los resultados de cada una de las medidas ópticas en muestras nucleadas, junto con los contenidos cristalinos, con el objeto de establecer relaciones con la cristalinidad total y las proporciones de morfologías cristalinas presentes. En este sentido se observa que las propiedades ópticas empeoran en aquellos polímeros que presentan mayor cristalinidad y superior contenido en forma  $\beta$ . Tal es el caso del homopolímero y el copolímero de 1-buteno.

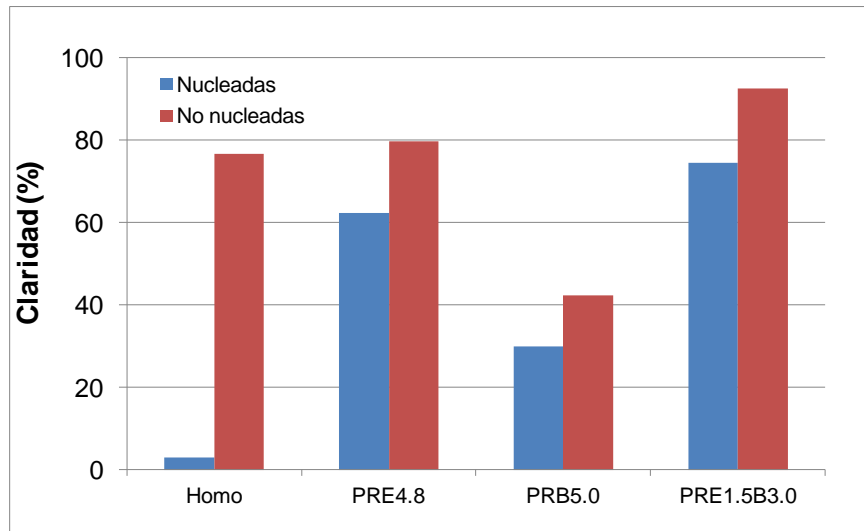


Figura 4.52: Resultados de claridad sobre polímeros nucleados frente a no nucleados.

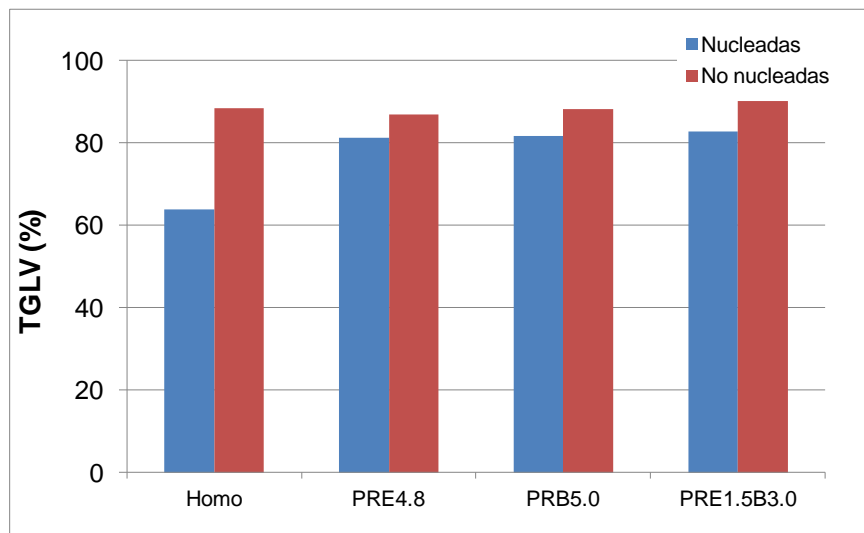


Figura 4.53: Resultados de TGLV sobre polímeros nucleados frente a no nucleados.

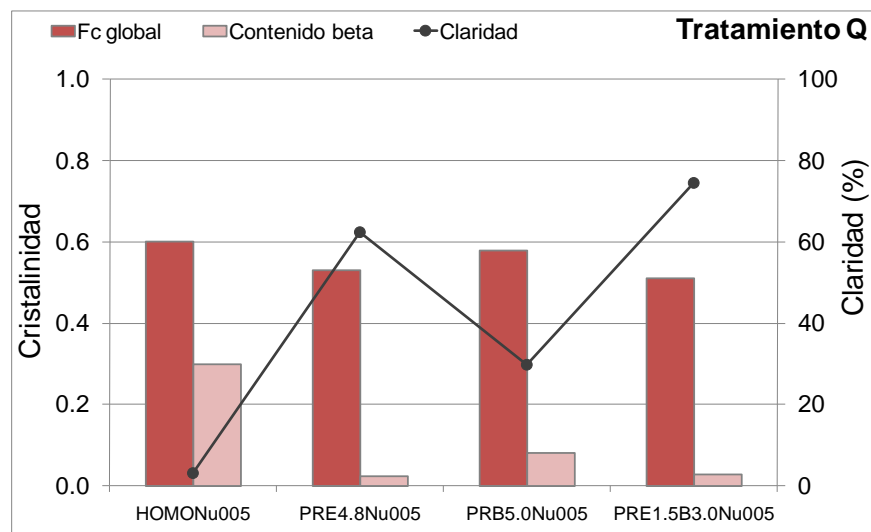
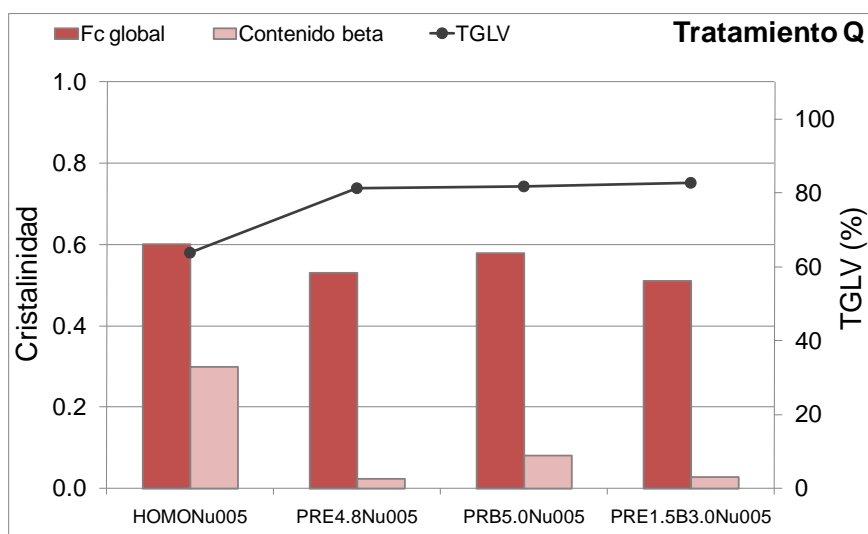


Figura 4.54: Resultados de claridad sobre polímeros nucleados.





**Figura 4.55:** Resultados de TGLV sobre polímeros nucleados.

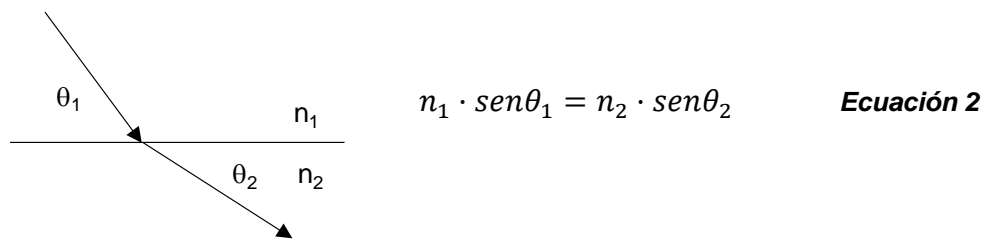
Parámetros	HomoNu005Q	PRE4.8Nu005Q	PRB5.0Nu005Q	PRE1.5B3.0Nu005Q
Claridad (%)	3.05	62.43	29.88	74.52
TGLV(%)	63.83	81.31	81.74	82.66
Turbidez (%)	101.00	92.54	96.64	90.76

**Tabla 4.13:** Medidas ópticas. Muestras nucleadas.

Como sabemos la morfología  $\beta$  cristaliza en celdillas hexagonales que dan lugar a esferulitas con una birrefringencia negativa<sup>49</sup> y puede observarse al microscopio óptico, utilizando un compensador, como se recoge más adelante en el apartado 4.3.5 de este capítulo.

La birrefringencia o doble refracción es una propiedad de ciertos cuerpos, de desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí como si el material tuviera dos índices de refracción distintos. Puede describirse asignando dos índices de refracción diferentes al material para las distintas polarizaciones. La birrefringencia de una esferulita  $\Delta n$ , se define mediante la Ecuación 1 (página 143).

Los diferentes índices de refracción que existen entre los cristales  $\alpha$  y  $\beta$ , hacen que el haz de luz incidente sufra una dispersión superior al atravesar la muestra, según la Ley de Snells, lo cual produce una disminución de la claridad de la muestra.



En cuanto a cómo influye la naturaleza del comonomero, la TGLV (transmisión global de luz visible) y la claridad de los terpolímeros es superior a los copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno. Por el contrario, los copolímeros de 1-buteno son los que presentan menor claridad y transmisión global.

### 4.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN EN LA MORFOLOGÍA CRISTALINA DE COPOLÍMEROS Y TERPOLÍMEROS $\beta$ -NUCLEADOS

Estudios previos de la cristalización de polipropileno homopolímero  $\beta$ -nucleado en condiciones dinámicas<sup>7,8,50,51,52</sup> e isoterma<sup>1,53,54</sup> han demostrado que la temperatura y la velocidad de cristalización son determinantes para conseguir una óptima concentración de modificación  $\beta$ , y por tanto en las propiedades mecánicas del material. Esta información es muy importante para el transformador del material, que debe conocer qué temperatura seleccionar y qué velocidad de enfriamiento debe elegir en su proceso para obtener el polipropileno con las propiedades deseadas.

Los trabajos mencionados han revelado que existe un rango de temperatura de cristalización que favorece la formación de cristales  $\beta$ <sup>55,56,57</sup>. Inicialmente Turner Jones, Aizlewood y Beckett describían que la máxima concentración de cristales  $\beta$  se obtiene en el intervalo de temperatura comprendido entre 100-130 °C<sup>1</sup>. Posteriormente otros autores han ampliado este rango, desde temperatura ambiente hasta 127 °C<sup>7,8,50</sup>. Varga establece la existencia de una temperatura superior crítica, que denomina  $T_{\beta\alpha}$ , a partir de la cual  $G_{\alpha} > G_{\beta}$ , estableciendo el valor de dicha temperatura en 140 °C para el homopolímero<sup>58</sup>. Lotz *et al* determinan un límite inferior de temperatura, alrededor de 110 °C<sup>59</sup>, que resulta más difícil de reconocer debido a la rapidez de la cristalización y al pequeño tamaño de las esferulitas, de ahí que algunos autores no hayan podido establecer esta temperatura. Se encuentra por tanto generalmente establecido que el  $\beta$ -iPP presenta una temperatura límite tanto inferior como superior, las cuales en el homopolímero se encuentran en torno a 100-140 °C.

En el caso de los copolímeros se han reportado trabajos en la gama de copolímeros de etileno<sup>60,61</sup> y copolímero de 1-penteno<sup>40</sup>, encontrando que también en los copolímeros existe una temperatura crítica a partir de la cual la formación de cristales  $\beta$  disminuye. Si bien en el caso del homopolímero esta temperatura se había determinado alrededor de 140°C, en los copolímeros es inferior y disminuye a medida que aumenta la concentración de comonomero.

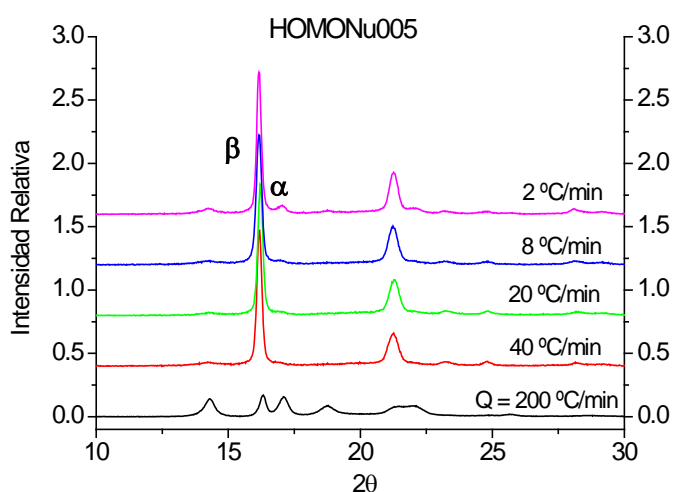
La velocidad de crecimiento cristalino también tiene gran influencia en la aparición de las distintas morfologías, ya que la aparición de una u otra viene gobernada por factores cinéticos y termodinámicos. La velocidad de cristalización afecta directamente al valor de la entalpía de fusión y a la temperatura de cristalización, en general a medida que disminuye

la velocidad de cristalización se incrementa la temperatura de cristalización y aumenta la entalpía de fusión<sup>11</sup>. En cuanto a la proporción relativa de polimorfos, se ha encontrado que velocidades de cristalización altas favorecen la aparición de forma  $\beta$  en copolímeros de etileno, mientras que en homopolímeros de tipo Ziegler Natta disminuye la proporción de  $\beta$  a favor de la modificación  $\alpha$ . El distinto comportamiento observado entre homopolímeros y copolímeros se achaca a la contribución de la cristalización  $\gamma$  presente en los copolímeros, la cual se ve favorecida en condiciones lentas de cristalización<sup>61</sup>.

No se han encontrado en la literatura estudios acerca de la cristalización de copolímeros de 1-buteno y terpolímeros, nucleados con un agente  $\beta$ -nucleante, y cómo afecta la temperatura y la velocidad de cristalización, por lo que se considera de interés abordar este trabajo y determinar cuáles son las condiciones óptimas para la transformación de estos polímeros, frente a un copolímero de etileno y un homopolímero de referencia.

#### 4.3.1. Influencia de la velocidad de cristalización en la morfología cristalina

El objetivo de este estudio es analizar cómo varían las proporciones de morfologías cristalinas con la velocidad de cristalización y detectar si existen unas condiciones óptimas de cristalización que favorezcan la formación de una morfología u otra. Para ello en las Figuras 4.56 – 4.59 se recogen los difractogramas de RX del homopolímero, los copolímeros PRE4.8Nu005, PRB5.0Nu005 y el terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 realizados sobre placas cristalizadas a las velocidades de 2, 8, 20 y 40 °C/min. Esta cristalización a velocidad controlada se ha llevado a cabo en un equipo de DSC con cápsulas abiertas. Adicionalmente se ha añadido el difractograma de la plancha enfriada con tratamiento Q, cuya velocidad de cristalización se ha estimado en 200 °C/min aproximadamente.



**Figura 4.56:** Difractograma del homopolímero HOMONu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

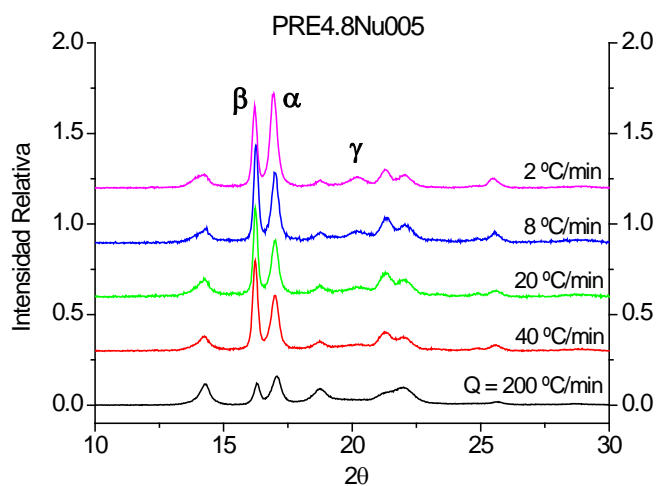


Figura 4.57: Difractograma del copolímero PRE4.8Nu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

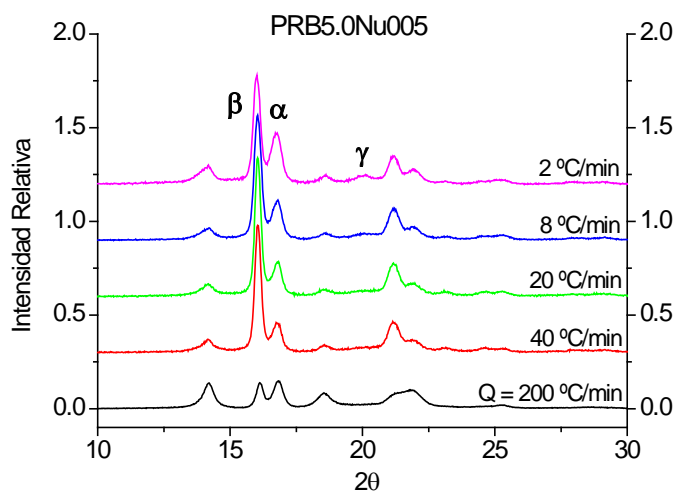


Figura 4.58: Difractograma del copolímero PRB5.0Nu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

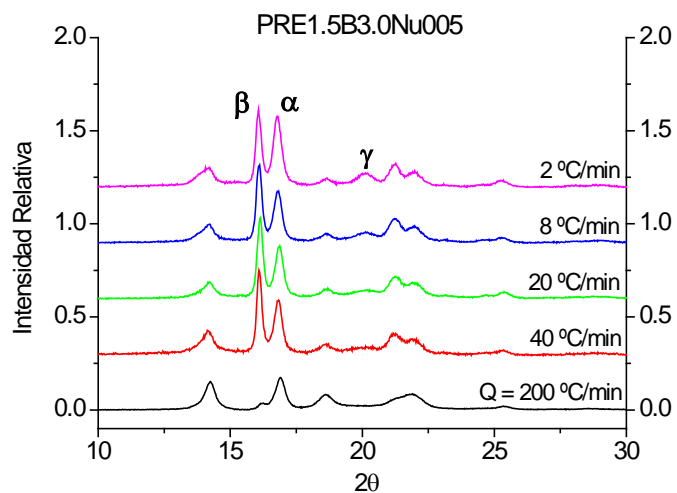


Figura 4.59: Difractograma del terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

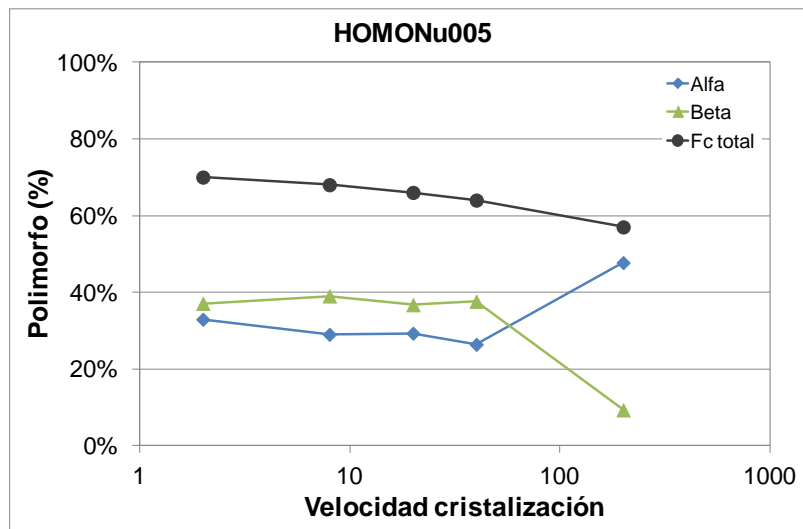
A partir de estos difractogramas se han calculado los grados de cristalización global, así como la contribución de cada morfología cristalina, monoclinica  $\alpha$ , trigonal  $\beta$  y ortorrómbica  $\gamma$ , para cada velocidad de cristalización. En la Tabla 4.14 se recogen los datos obtenidos, los cuales se representan gráficamente en las Figuras 4.60 – 4.63.

Muestra	f <sub>c</sub> TOTAL (%)	f <sub><math>\alpha</math></sub> (%)	f <sub><math>\gamma</math></sub> (%)	f <sub><math>\beta</math></sub> (%)
<i>HOMONu005</i>				
CR2	70	33	0	37
CR8	68	29	0	39
CR20	66	29	0	37
CR40	64	26	0	38
Q	57	48	0	9
<i>PRE4.8Nu005</i>				
CR2	68	18	34	15
CR8	67	25	25	17
CR20	66	28	23	15
CR40	60	28	14	18
Q	56	49	0	7
<i>PRB5.0Nu005</i>				
CR2	70	24	20	26
CR8	69	25	13	31
CR20	66	26	10	31
CR40	64	31	6	28
Q	56	49	0	7
<i>PRE1.5B3.0Nu005</i>				
CR2	66	15	37	15
CR8	62	23	24	15
CR20	62	28	17	17
CR40	60	31	13	16
Q	52	49	0	3

**Tabla 4.14:** Grado de cristalinidad y contenido en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Muestras nucleadas cristalizadas a 2, 8, 20 y 40 °C/min.

Hay que tener en cuenta que estos datos se han realizado sobre planchas finas preparadas para este estudio, por lo que los datos de la muestra con tratamiento Q no coinciden con los resultados obtenidos en el apartado 4.3.1 en el que se estudia el estado cristalino para muestras con tratamiento Q y S sobre planchas de espesor superior.

Las gráficas evidencian cómo el homopolímero no da lugar a forma  $\gamma$  a ninguna de las velocidades estudiadas. Sin embargo tanto el terpolímero como los copolímeros generan esta morfología, la cual aumenta a medida que disminuye la velocidad de cristalización, como era de esperar<sup>62,63</sup>.

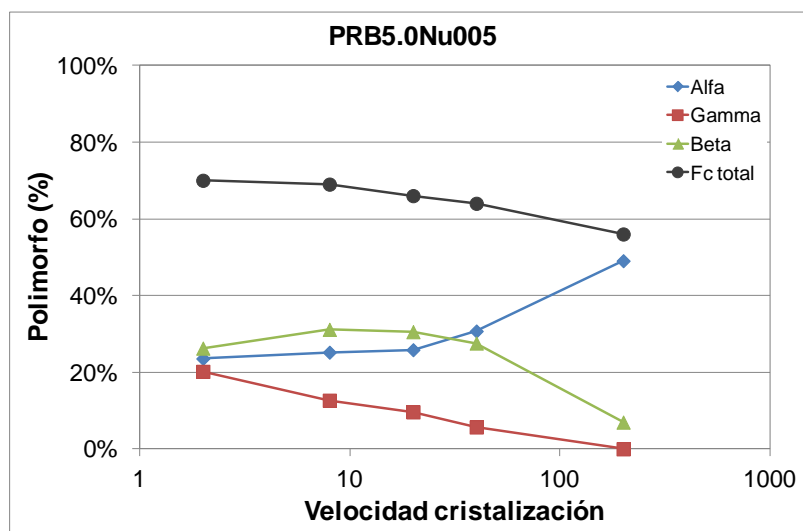


**Figura 4.60:** Cristalinidad por DRX del homopolímero cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

El polimorfo  $\beta$  se observa en todos los polímeros, si bien es en el homopolímero, seguido del copolímero de 1-buteno, donde esta forma adquiere su mayor proporción, a todas las velocidades estudiadas. La formación de cristalización  $\beta$  se ve favorecida a velocidades lentas de cristalización, pero no es necesario alcanzar velocidades extremadamente lentas, sino que existe un “plateau” de velocidad a partir del cual la proporción de  $\beta$  no crece, sino que se mantiene constante. En los casos que se estudian se detecta que en el intervalo de 2 - 40 °C/min la proporción de  $\beta$  es similar y no se ve afectada por la velocidad. No obstante a velocidades superiores o en muestras subenfriadas rápidamente (tratamiento Q) tiene lugar una disminución drástica de la morfología  $\beta$ , a favor de la formación de  $\alpha$ . Este resultado ya ha sido reportado para un homopolímero de tipo Ziegler-Natta<sup>34,61</sup>.

El copolímero de 1-buteno también presenta predominancia de forma  $\beta$  a velocidades lentas, como ocurre en el homopolímero, si bien a 40 °C/min la morfología  $\alpha$  compite y ya es ligeramente superior. En este caso, aparece además cristalización  $\gamma$ , que se ve favorecida por la interrupción de la secuencia isotáctica por defectos estructurales como un comonomero<sup>40,62,63</sup>. Debido a la contribución de dicha forma  $\gamma$ , se reduce tanto la proporción de cristales  $\beta$ , como de cristales  $\alpha$ . No obstante la morfología  $\gamma$  es inferior a las demás morfologías para todas las velocidades de cristalización. Es de señalar que en el rango de velocidades lentas entre 2 – 20 °C/min se produce una disminución de la

cristalinidad global a medida que aumenta la velocidad de cristalización, que corresponde únicamente a la disminución de cristales  $\gamma$ , ya que las otras dos morfologías permanecen prácticamente inalterables. Cuando la velocidad de cristalización es muy rápida, se produce un incremento muy notable de la morfología  $\alpha$ , a costa de un decremento brusco de la proporción de formas  $\beta$  y  $\gamma$ .



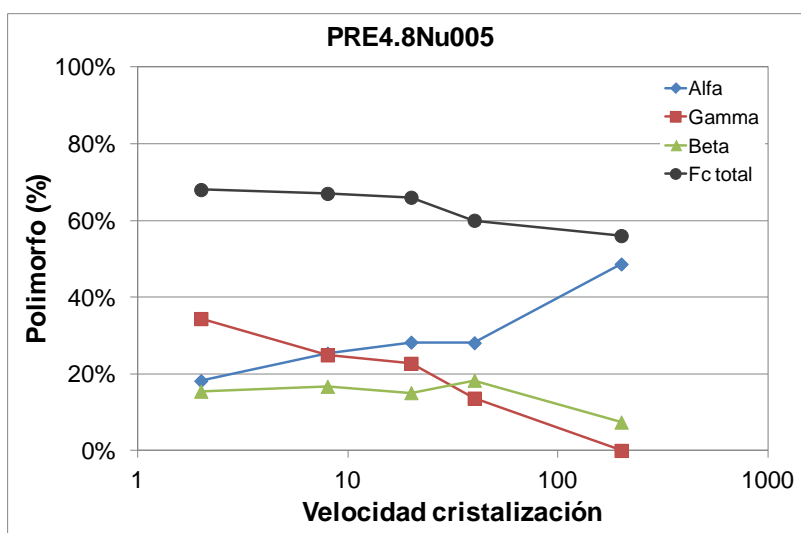
**Figura 4.61:** Cristalinidad por DRX de PRB5.0Nu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

El copolímero de etileno y el terpolímero presentan predominancia de forma  $\gamma$  frente a  $\beta$ , a velocidades lentas, al contrario de lo que les ocurre al homopolímero y al copolímero de 1-buteno. La razón estriba en que la habilidad de nucleación de los defectos estructurales de cadena, que dan lugar a la modificación  $\gamma$ , predominan sobre el efecto del agente  $\beta$ -nucleante añadido. Estos casos se asemejan al homopolímero metalocénico  $\beta$ -nucleado estudiado por Krache *et al* donde los defectos estructurales corresponden a regio y estereorrorros<sup>34</sup>. Por contrario, contrasta con el resultado obtenido por Xiao y Feng donde detectan, para un copolímero de etileno, un incremento de modificación  $\beta$  a costa de una disminución de  $\alpha$ , cuando aumenta la velocidad de cristalización<sup>61</sup>. A diferencia de las conclusiones de Xiao y Feng los resultados obtenidos en esta memoria muestran en todos los casos un incremento de morfología  $\alpha$  cuando la velocidad de cristalización aumenta.

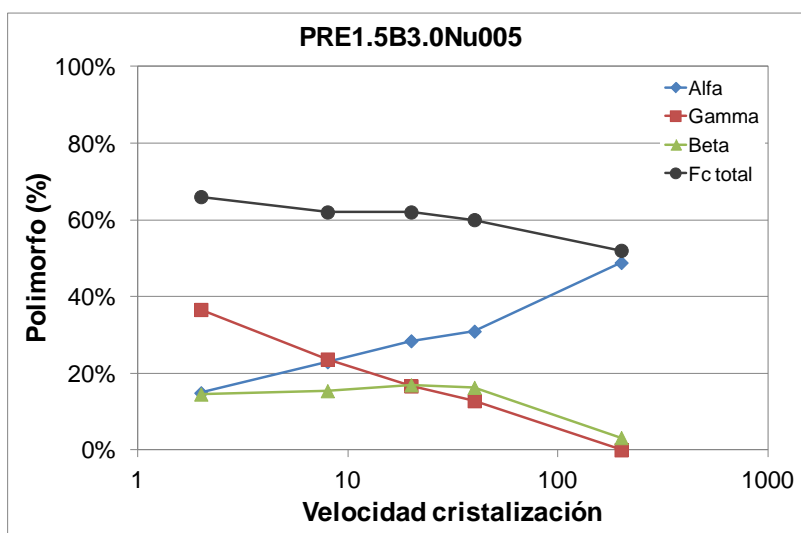
Tal y como ocurría en el homopolímero y copolímero de 1-buteno, la cristalización  $\beta$  permanece constante en el intervalo de velocidades 2 – 40 °C/min también en el copolímero de etileno y en el terpolímero, y no empieza a disminuir hasta alcanzar velocidades superiores. Sin embargo, en todos los casos, la morfología  $\gamma$  disminuye paulatinamente a medida que se incrementa la velocidad de cristalización.



Se destaca que la concentración “plateau” de cristales  $\beta$  en el terpolímero y en el copolímero de etileno no alcanza el 20%, mientras que en el caso del homopolímero se acerca al 40%. La forma  $\alpha$  aumenta progresivamente a medida que se incrementa la velocidad de cristalización y se incrementa de forma muy notable en muestras subenfriadas rápidamente (tratamiento Q), a costa de la drástica disminución de las morfologías  $\beta$  y  $\gamma$ .



**Figura 4.62:** Cristalinidad por DRX de PRE4.8NU005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.



**Figura 4.63:** Cristalinidad por DRX de PRE1.5B3.0Nu005 cristalizado a 2, 8, 20, 40 y 200 °C/min.

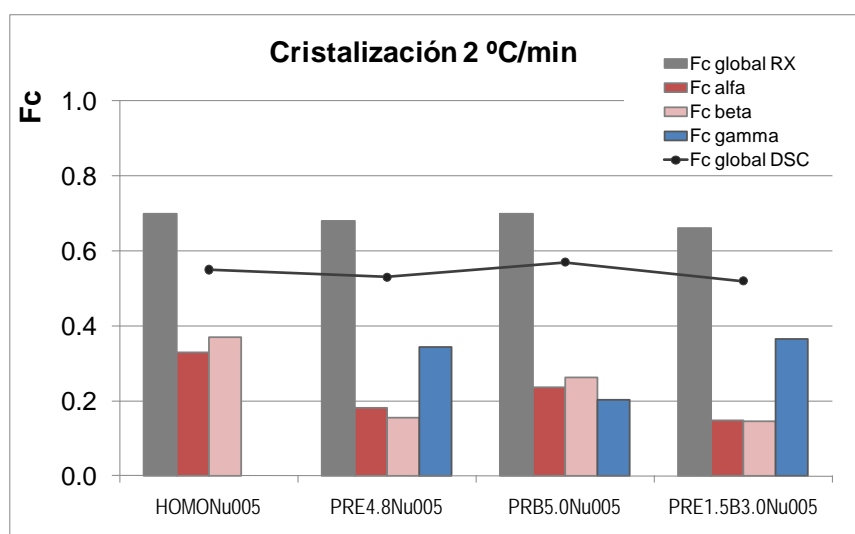
Las experiencias de cristalización dinámica a varias velocidades de cristalización nos han permitido comprobar que el proceso de cristalización está gobernado por factores cinéticos y termodinámicos, de manera que la formación de una estructura u otra depende de cuál de estos factores predomine durante la cristalización<sup>64</sup>. Altas velocidades de cristalización favorecen la formación de la estructura monoclinica  $\alpha$  y trigonal  $\beta$ , mientras que

condiciones lentas de cristalización favorecen la presencia de la estructura ortorrómbica  $\gamma$ . La estructura ortorrómbica es termodinámicamente más estable, de ahí su predominancia cuando las condiciones de cristalización son lentas. La estructura  $\beta$  es termodinámicamente menos estable que la forma  $\alpha$ , sin embargo tiene una velocidad de crecimiento mayor por debajo de la temperatura de 140 °C<sup>53</sup>.

En las Figuras 4.64 – 4.67 se representan los mismos datos, pero desde otro punto de vista, con el objetivo de comparar cómo varían las proporciones de morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , a cada velocidad de cristalización, entre los cuatro tipos de polímeros nucleados.

Como hemos visto previamente, en estos mismos polímeros sin nuclear, el terpolímero con tratamiento S es el que presenta mayor contenido en forma  $\gamma$ . Cuando se adiciona un  $\beta$ -nucleante, en muestras enfriadas con el mismo tratamiento S, se observa que el copolímero que presenta mayor contenido en forma  $\gamma$ , no siempre es el terpolímero. Así, cuando las velocidades de cristalización son muy lentas, a 2 °C/min, terpolímero y copolímero de etileno presentan similares contenidos en forma  $\gamma$ . Pero a medida que aumenta la velocidad de cristalización, es el copolímero de etileno el que presenta mayor contenido en  $\gamma$ . El copolímero de 1-buteno es el copolímero que presenta menor contenido en  $\gamma$  a todas las velocidades de cristalización que se han estudiado.

En cuanto a la morfología  $\beta$ , se resalta de nuevo que es el homopolímero, seguido del copolímero de 1-buteno, el que presentan mayor formación de cristales  $\beta$  a todas las velocidades de cristalización, en línea con lo observado en las muestras enfriadas con tratamiento Q y S en el apartado 4.2.4 de este capítulo.



**Figura 4.64:** Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados a 2 °C/min.

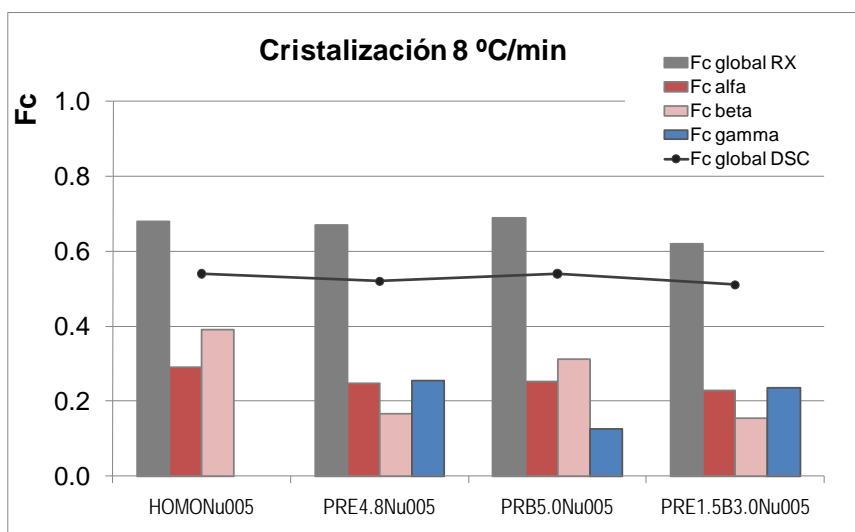


Figura 4.65: Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados a 8 °C/min.

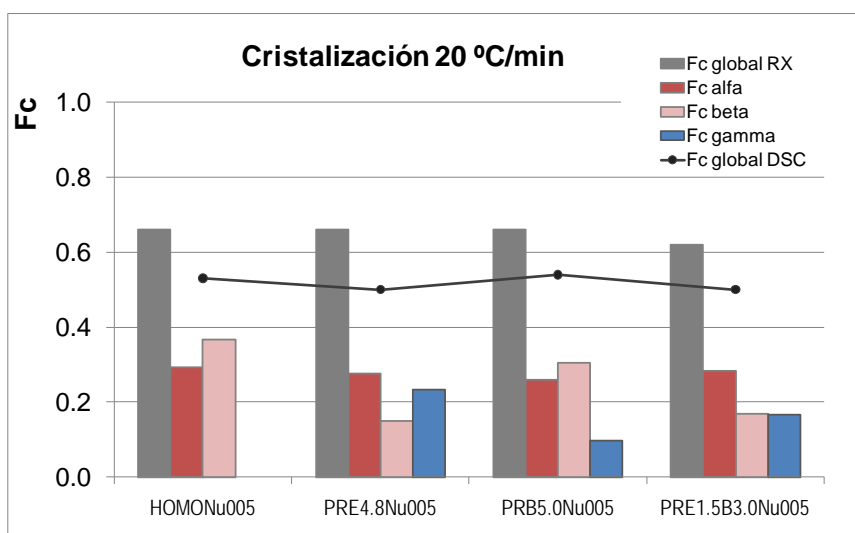


Figura 4.66: Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados a 20 °C/min.

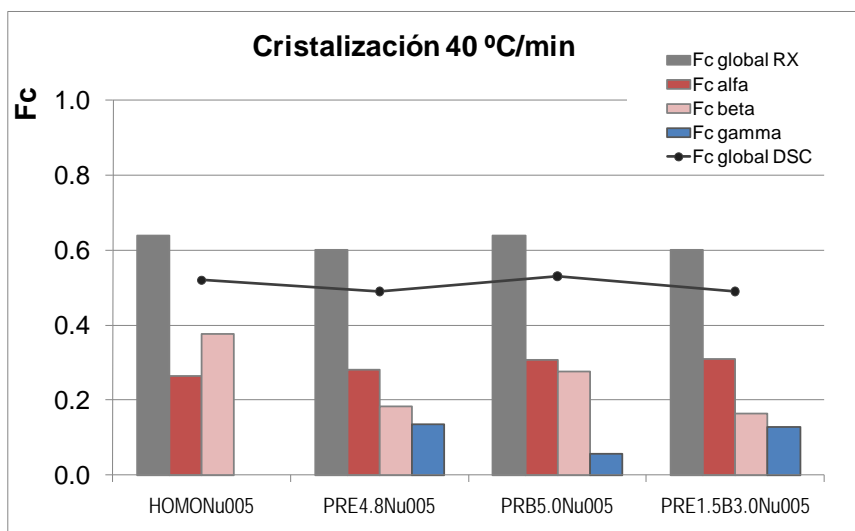


Figura 4.67: Cristalinidad por DRX de polímeros nucleados enfriados a 40 °C/min.

### 4.3.2. Influencia de la velocidad de cristalización en la microdureza

En la Figura 4.68 se recogen los resultados de la medida de microdureza Vickers sobre planchas enfriadas a distintas velocidades para los cuatro tipos de polímeros. Si comparamos cada uno de estos productos entre sí, el homopolímero presenta la microdureza más elevada, seguido del copolímero de 1-buteno. La razón estriba en los valores de cristalinidad más elevados que tienen ambos polímeros. Los peores valores se detectan en el copolímero de etileno. El terpolímero a bajas velocidades de enfriamiento presenta valores de microdureza superiores a los del copolímero de etileno, a pesar de que los valores de cristalinidad total y contenido en morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  es muy similar. Este mismo efecto se ha observado en el módulo elástico de tracción y se cree que podría estar relacionado con un mayor empaquetamiento de cristales debido a una distribución de tamaño cristalino más ancha.

En general destaca que el valor más alto de microdureza se encuentra a velocidades lentas, 2 - 40 °C/min donde la cristalinidad global es más elevada. Cuando las muestras son enfriadas rápidamente, como es el caso del tratamiento Q cuya velocidad de enfriamiento se ha estimado en 200 °C/min, la microdureza superficial disminuye. Esta disminución se observa en todas las muestras como puede verse claramente en las Figuras 4.69 – 4.72.

El efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microdureza en la superficie de la muestra queda demostrado, y es de gran utilidad en la transformación del material. Si el polipropileno se transforma por extrusión en un film o fibra donde el espesor es pequeño, la velocidad de cristalización tendrá que ser considerada como un parámetro importante para modificar las propiedades mecánicas del material. Por el contrario, si el polipropileno se transforma por inyección donde los espesores de las piezas son mayores, la falta de conductividad térmica característica del polipropileno haría que la parte interna de la pieza sea prácticamente insensible a la temperatura externa. En este caso, la velocidad de cristalización no sería tan crítica para la modificación de propiedades mecánicas del producto final.

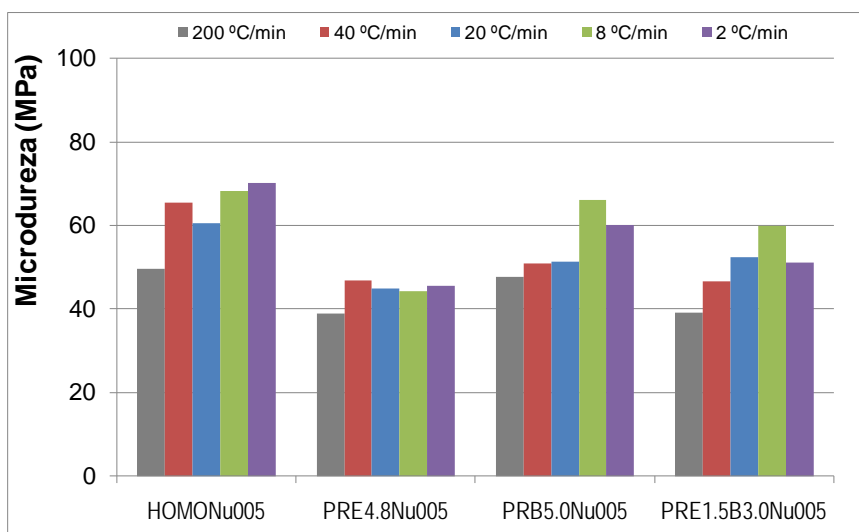


Figura 4.68: Resultados de microdureza sobre polímeros nucleados. Muestras a las velocidades de enfriamiento de 2, 8, 20, 40, 200 °C/min.

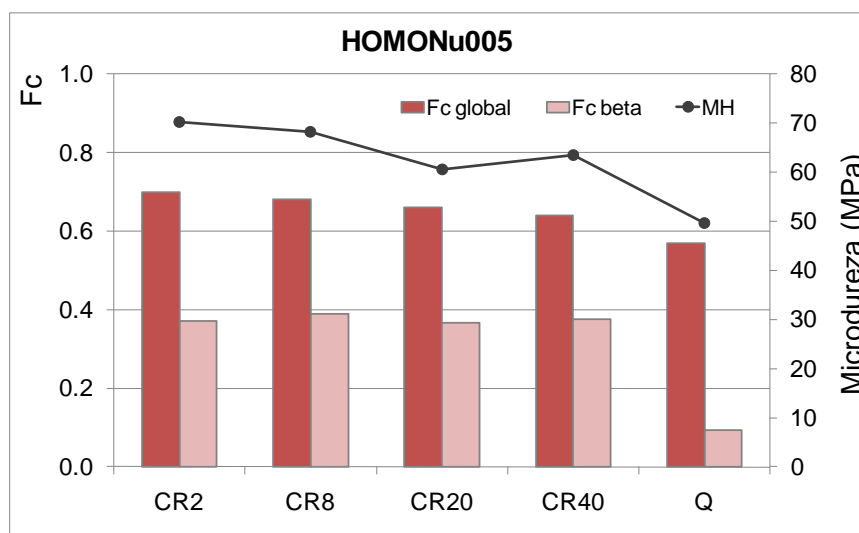


Figura 4.69: Influencia de la morfología cristalina en la microdureza para el homopolímero.

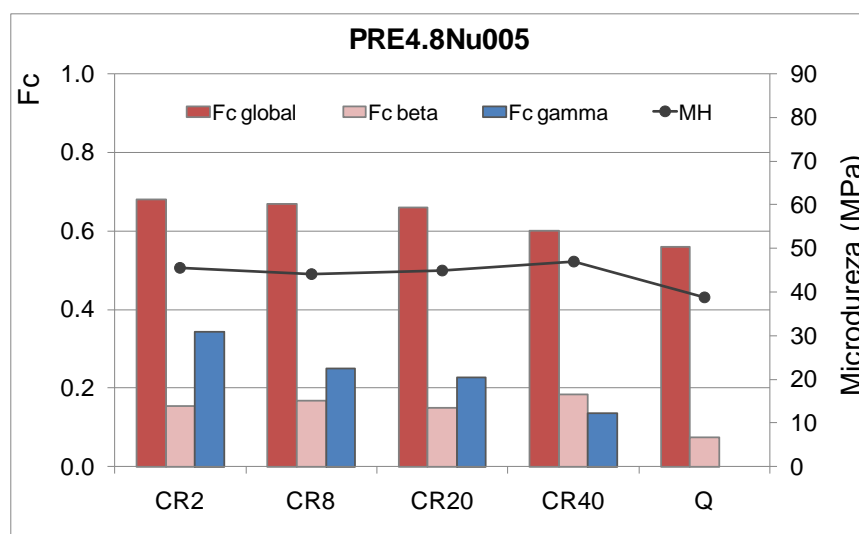
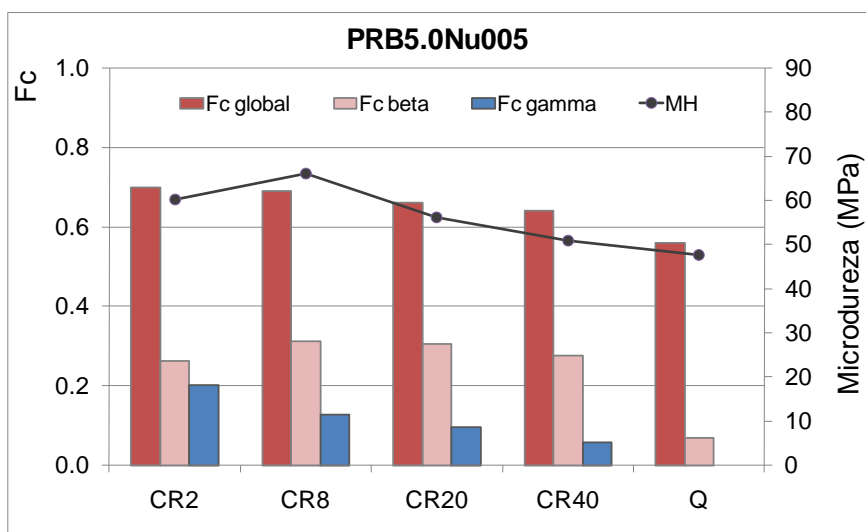
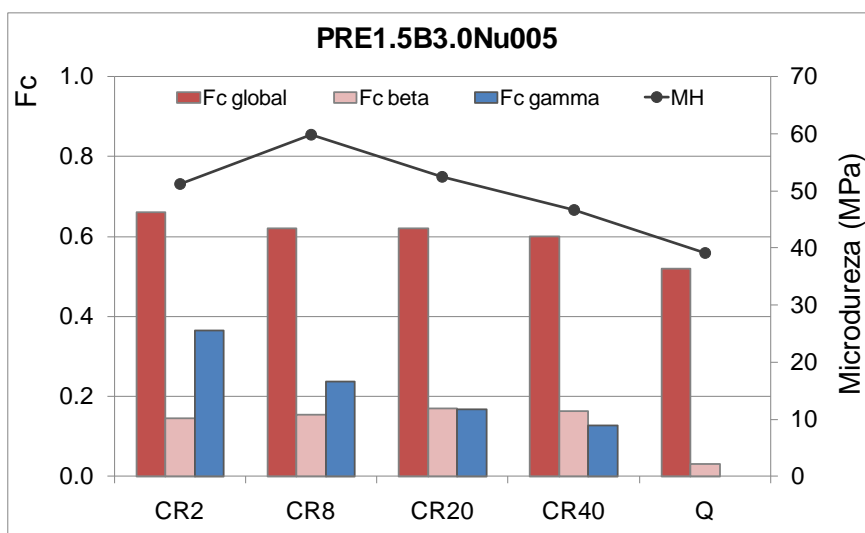


Figura 4.70: Influencia de la morfología cristalina en la microdureza para el copolímero de etileno PRE4.8Nu005.



**Figura 4.71:** Influencia de la morfología cristalina en la microdureza para el copolímero de 1-buteno PRB5.0Nu005.



**Figura 4.72:** Influencia de la morfología cristalina en la microdureza para el terpolímero PRE1.5B3.0Nu005.

#### 4.3.3. Influencia de la temperatura de cristalización en la morfología cristalina

Con el objetivo de comprender mejor el efecto de las condiciones de cristalización sobre la aparición de distintas morfologías de cristalización y determinar las condiciones óptimas de cristalización, se ha completado este estudio realizando experimentos de difracción de RX en condiciones isoterma. Las muestras se han preparado sometiendo a las siguientes condiciones de tratamiento térmico en DSC:

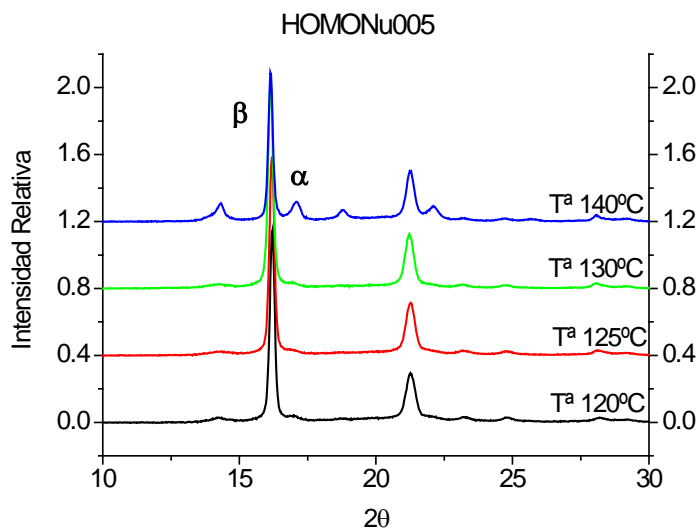
- 1º etapa: Fusión hasta 220 °C
- 2ª etapa: Enfriamiento hasta la temperatura de cristalización  $T_c$  a la velocidad de 30 °C/min.

- 3ª etapa: Cristalización a  $T_c$  determinada.
- 4ª etapa: Cristalización hasta 30 °C a 10 °C/min.

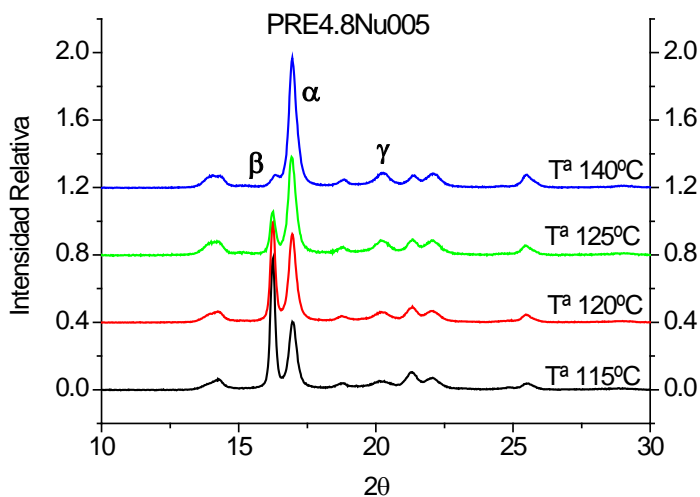
El homopolímero HOMONu005 se ha cristalizado a las temperaturas de 120, 125, 130 y 140 °C, mientras que los copolímeros PRE4.8Nu005, PRB5.0Nu005 y el terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 han sido cristalizados a las temperaturas de 115, 120, 125 y 130 °C. La elección de las temperaturas de cristalización se ha realizado teniendo en cuenta que la mínima temperatura debe ser superior y no muy próxima a la  $T_c$ , ya que si no, el polímero cristalizaría rápidamente. El límite superior se establece en temperaturas donde el tiempo de cristalización no sea excesivamente largo. Por esta razón, en el homopolímero no se ha llegado a 115 °C porque a esa temperatura ya estaría cristalizado, mientras que en los copolímeros no se alcanza la temperatura de 140 °C porque se requerirían tiempos muy largos para la cristalización. Los difractogramas obtenidos se representan en las Figuras 4.73 – 4.76, a partir de los cuales se determinan los resultados de cristalinidad global y proporción de cada polimorfo, recogidos en la Tabla 4.15.

Muestra	$f_c$ TOTAL (%)	$f_\alpha$ (%)	$f_\gamma$ (%)	$f_\beta$ (%)
<i>HOMONu005</i>				
T120	70	30	0	40
T125	70	28	0	42
T130	70	26	0	44
T140	70	42	0	28
<i>PRE4.8Nu005</i>				
T115	65	15	26	24
T120	64	13	33	17
T125	65	14	43	8
T130	66	15	50	2
<i>PRB5.0Nu005</i>				
T115	70	21	6	43
T120	70	19	8	42
T125	70	16	12	41
T130	70	23	23	23
<i>PRE1.5B3.0Nu005</i>				
T115	64	14	29	21
T120	64	13	37	14
T125	64	13	36	14
T130	64	15	42	7

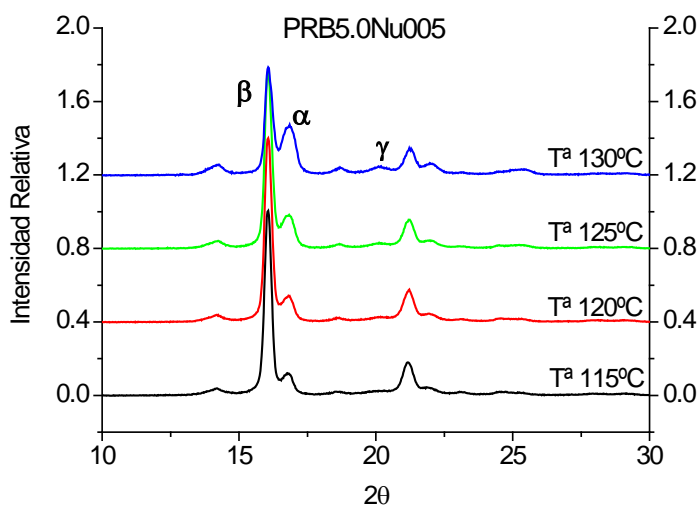
**Tabla 4.15:** Grado de cristalinidad y contenido en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Muestras nucleadas cristalizadas a 115, 120, 125, 130 y 140 °C.



**Figura 4.73:** Diffractograma del homopolímero HOMONu005 cristalizado a 120, 125, 130 y 140°C.

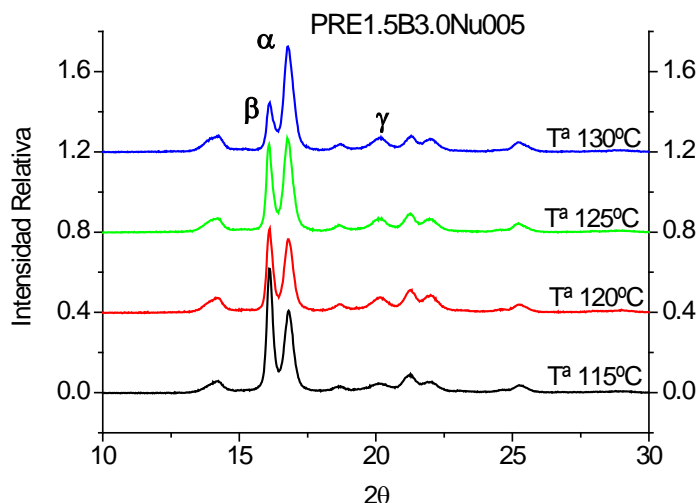


**Figura 4.74:** Diffractograma del copolímero PRE4.8Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.



**Figura 4.75:** Diffractograma del copolímero PRB5.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.





**Figura 4.76:** Difractograma de terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

Los resultados de cristalinidad que se han obtenido se muestran gráficamente en las Figuras 4.77 – 4.80 para realizar un análisis comparativo. Representan el contenido de cada morfología cristalina al final de cada experimento de cristalización realizado en condiciones isotermas a una temperatura dada.

El homopolímero presenta las difracciones correspondientes a las morfologías  $\alpha$  y  $\beta$ . No genera una proporción apreciable de la forma cristalina  $\gamma$  a ninguna de las temperaturas de cristalización estudiadas, tal y como ha ocurrido en los experimentos llevados a cabo en condiciones dinámicas. Sin embargo, todos los copolímeros y el terpolímero presentan la difracción característica del polimorfo  $\gamma$ , la cual aumenta a medida que se incrementa la temperatura de cristalización, un resultado que coincide con lo descrito en la literatura<sup>34</sup>.

El polimorfo  $\beta$  es predominante en el homopolímero y en el copolímero de 1-buteno, con valores superiores al 40%, cuando la temperatura de cristalización no es muy alta. En la literatura se ha descrito que la formación de estructura  $\beta$  tiene lugar favorablemente en un intervalo de temperatura determinado<sup>57,54</sup>, así los resultados obtenidos se encuentran en línea con esta idea. Si bien en el intervalo bajo de temperatura no se ha encontrado un límite donde la forma  $\beta$  empiece a disminuir; en el intervalo alto de temperatura se detecta que a partir de 130 °C en el homopolímero y en 125 °C en el caso de los copolímeros de 1-buteno la proporción de polimorfo  $\beta$  disminuye en favor de la morfología monoclinica  $\alpha$ . Algunos autores han descrito que este límite de temperatura en el que la fase  $\beta$  empieza a disminuir, ocurre debido a que se producen transiciones de cristales tipo  $\beta$  a cristales tipo  $\alpha$ <sup>57</sup>. Otra explicación es que la velocidad de crecimiento cristalino de la morfología  $\alpha$  es superior a la de la forma  $\beta$  a partir de cierta temperatura límite<sup>65</sup>.

Si bien la formación de cristalización  $\beta$  se ve favorecida a temperaturas de cristalización bajas, no es necesario alcanzar temperaturas extremadamente bajas, sino que de nuevo se observa un “plateau” a partir del cual la proporción de  $\beta$  no crece, sino que se mantiene constante. En los casos que se estudian se detecta que a temperaturas en el rango de 120-130 °C para el homopolímero y 115-125 °C para el copolímero de 1-buteno la proporción de  $\beta$  se mantiene en su máxima proporción.

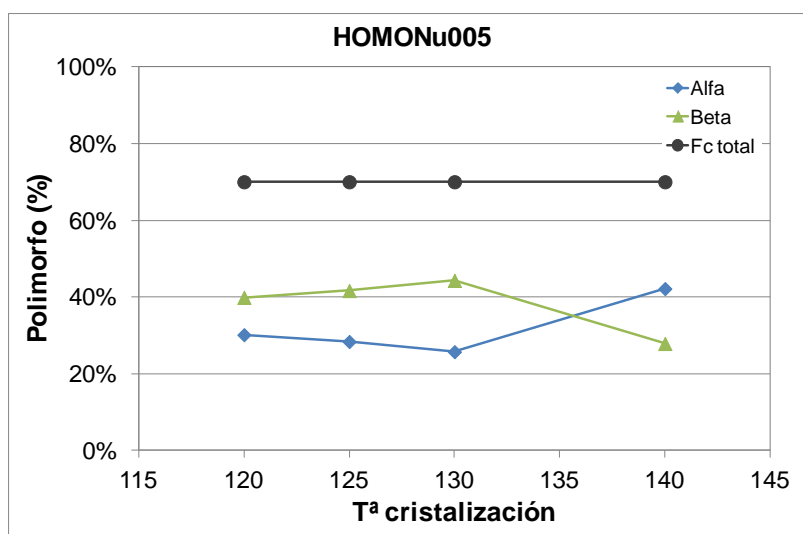
En el copolímero de 1-buteno aparece de nuevo cristalización  $\gamma$ , la cual se ve incrementada a medida que aumenta la temperatura de cristalización. Debido a la contribución de dicha forma  $\gamma$ , se reduce la proporción de cristales  $\alpha$ , no así la proporción de cristales  $\beta$ , que es muy similar a la obtenida en el caso del homopolímero donde no existe cristalización  $\gamma$ . Cuando la temperatura de cristalización es más elevada, se produce un incremento leve de la morfología  $\alpha$ , y un incremento más notable de la morfología  $\gamma$ , a costa de un descenso brusco de la proporción de  $\beta$ . Este comportamiento se ha detectado en un homopolímero metalocénico  $\beta$ -nucleado, donde la aparición de forma  $\gamma$  está asociada a la presencia de regioerrores propios de polipropileno metalocénico<sup>34</sup>.

Krache *et al* estudian la competición de las morfologías cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en un polipropileno metalocénico homopolímero al que se le ha adicionado determinada concentración de un aditivo  $\beta$ -nucleante, frente a su equivalente Ziegler-Natta, en función de la velocidad y la temperatura de cristalización. Sus resultados revelan la dificultad que presenta el homopolímero metalocénico para la aparición de morfología  $\beta$ , debido a su elevado contenido en defectos estructurales (regioerrores y estereerrores), que favorecen la generación de morfología  $\gamma$ . Por tanto predomina el efecto de los defectos estructurales en el desarrollo de forma  $\gamma$  sobre el efecto de la adición del  $\beta$ -nucleante. Además, señalan la importancia de las condiciones de cristalización en la aparición de una u otra morfología y observan tendencias opuestas entre el homopolímero metalocénico y Ziegler-Natta. Mientras el primero da lugar a mayor proporción de modificación  $\beta$  cuando las velocidades de cristalización son altas o las temperaturas de cristalización son bajas, el segundo se comporta de manera inversa<sup>34</sup>.

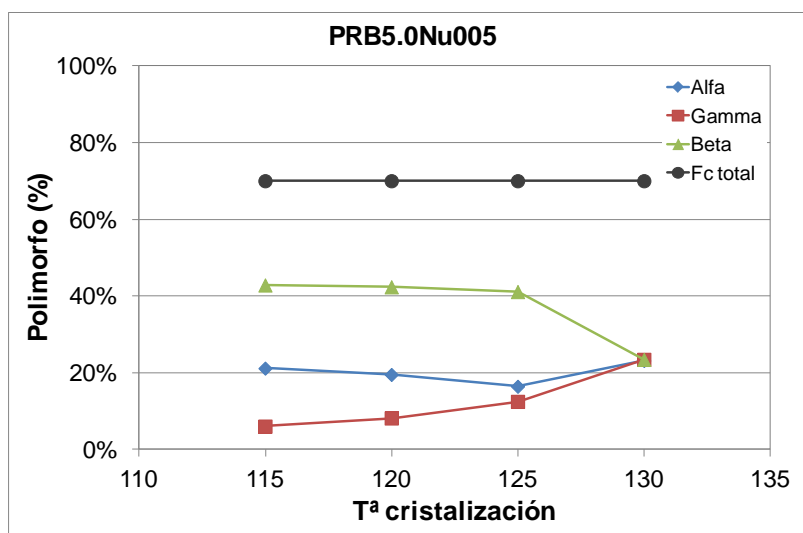
Al contrario de lo que les ocurre al homopolímero y al copolímero de 1-buteno, la forma predominante, a todas las temperaturas de cristalización estudiadas, para el copolímero de etileno y el terpolímero es la morfología  $\gamma$ , la cual se incrementa a medida que aumenta la temperatura de cristalización. Por el contrario la morfología  $\beta$  disminuye paulatinamente a medida que aumenta la temperatura de cristalización, de forma contraria al incremento de

cristalización  $\gamma$ . La cristalización  $\alpha$  permanece constante en el rango de temperatura 115 - 130 °C en ambos casos.

Parece que las morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  compiten de manera diferente en cada uno de los copolímeros y terpolímero. Mientras que en el caso del copolímero de 1-buteno la competición tiene lugar entre la forma monoclinica  $\alpha$  y trigonal  $\beta$ ; en el caso del copolímero de etileno y terpolímero, donde la proporción de morfología ortorrómbica  $\gamma$  es superior, ésta compite con la formación de cristales de tipo  $\beta$ .



**Figura 4.77:** Cristalinidad por DRX de HOMONu005 cristalizado a 120, 125, 130 y 140 °C.



**Figura 4.78:** Cristalinidad por DRX de PRB5.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

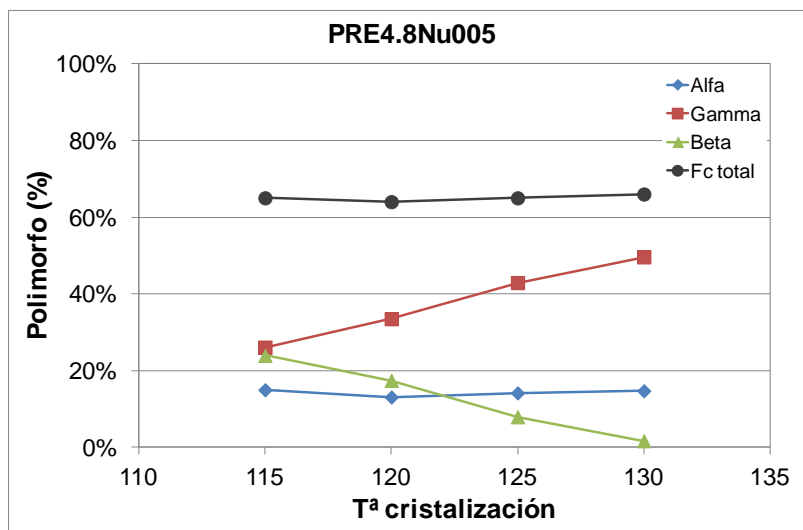


Figura 4.79: Cristalinidad por DRX de PRE4.8Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

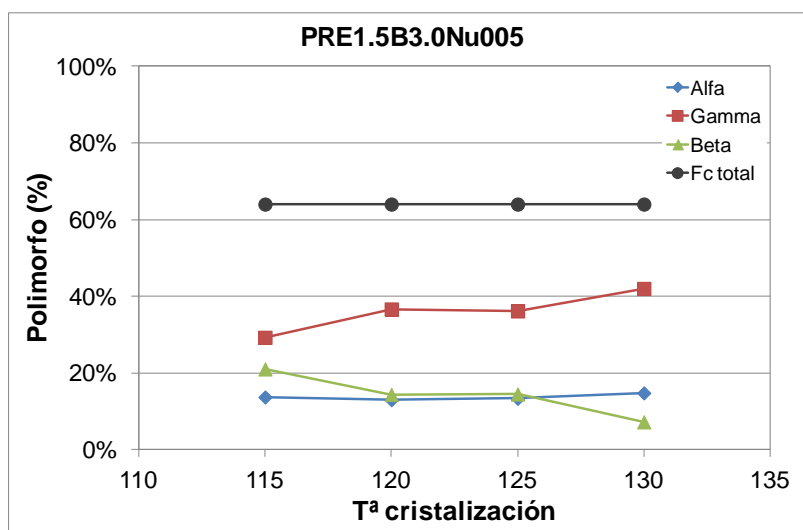


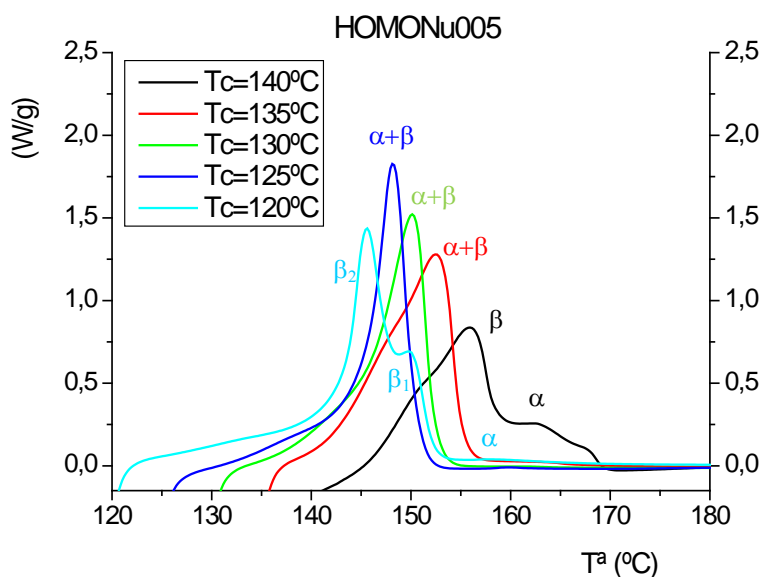
Figura 4.80: Cristalinidad por DRX de PRE1.5B3.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

#### 4.3.4. Influencia de la temperatura de cristalización en los parámetros térmicos

Las Figuras 4.81 – 4.84 muestran las curvas de DSC correspondientes a la fusión a 10 °C/min de homopolímero, copolímeros y terpolímero, después de someterlas a cristalización en condiciones isoterma. Las muestras han seguido el siguiente tratamiento térmico:

- 1<sup>o</sup> etapa: Fusión hasta 220 °C
- 2<sup>a</sup> etapa: Enfriamiento hasta la temperatura de cristalización  $T_c$  a la velocidad de 30 °C/min.
- 3<sup>a</sup> etapa: Cristalización a  $T_c$  determinada.
- 4<sup>a</sup> etapa: Fusión a 220 °C a 10 °C/min.

El homopolímero HOMONu005 se ha cristalizado a las temperaturas de 120, 125, 130, 135 y 140 °C, mientras que los copolímeros PRE4.8Nu005, PRB5.0Nu005 y el terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 han sido cristalizados a las temperaturas de 115, 120, 125 y 130 °C. El análisis cuantitativo de las morfologías cristalinas existentes se ha realizado mediante difracción de rayos X, no obstante las endotermas de fusión nos permiten estudiar el grado de perfección cristalina y cómo evolucionan las temperaturas de fusión en función de las condiciones de cristalización.



**Figura 4.81:** Curvas de fusión del homopolímero HOMONu005 cristalizado a 120, 125, 130, 135 y 140 °C.

HOMONu005	$T_m \beta$ (°C)	$T_m \gamma$ (°C)	$T_m \alpha$ (°C)
$T_c$ 120 °C	145.5	-	149.9
$T_c$ 125 °C	148.1s	-	148.1
$T_c$ 130 °C	150.2s	-	150.2
$T_c$ 135 °C	148.0h	-	152.5
$T_c$ 140 °C	150.7h	-	155.7

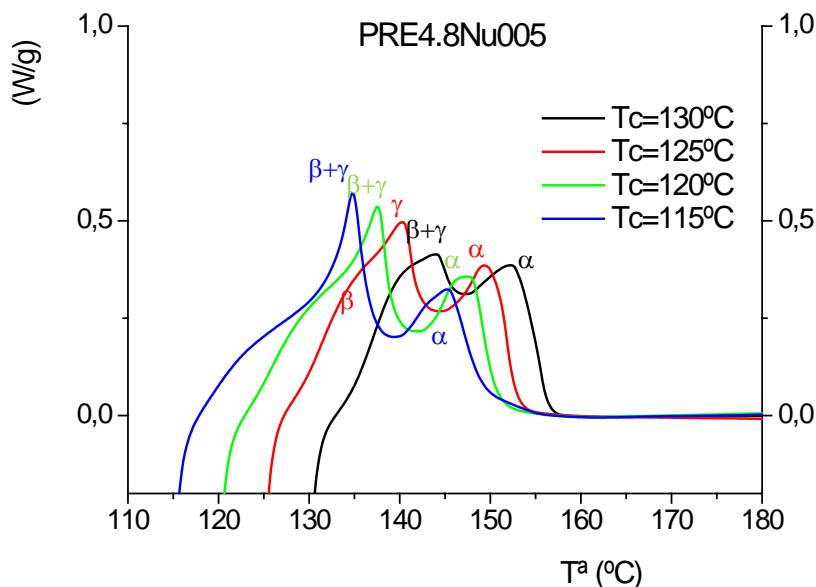
**Tabla 4.16:** Temperaturas de fusión de HOMONu005 tras cristalización isoterma a 120, 125, 130, 135 y 140 °C. Nota: s = pico solapado; h = hombro.

La Tabla 4.16 recoge los valores de las temperaturas de fusión de cada morfología en el homopolímero HOMONu005, indicando en cada caso si se trata de un pico bien definido, un hombro sobre un pico principal o bien la señal se encuentra solapada.

Como se ha comprobado, el homopolímero disminuye su proporción de modificación  $\beta$  cuando cristaliza por encima de 130 °C, si bien sigue manteniendo un equilibrio en las morfologías  $\alpha$  monoclinica y  $\beta$  trigonal. Las endotermas de fusión de la Figura 4.81 muestran la presencia de ambas morfologías en todo el rango de temperaturas, si bien no es posible cuantificar su contenido ya que los picos de fusión se solapan.

Cuando la cristalización se produce a la temperatura más elevada, 140 °C, el proceso es más lento y los cristales formados tienen un mayor grado de perfección cristalina. De ahí que la temperatura de fusión, tanto de los cristales  $\alpha$  como de los  $\beta$ , sea más elevada. Por otro lado, la fusión de los cristales  $\beta$  se observa como un hombro a temperatura inferior.

Al disminuir la temperatura a 125 y 130 °C únicamente observamos un pico, si bien corresponde a la fusión de ambos tipos de cristales  $\alpha$  y  $\beta$ , cuya presencia ha quedado confirmada en los difractogramas de RX recogidos en la Figura 4.73. Cuando la cristalización se realiza a la temperatura de 120 °C se observan dos picos claramente separados aunque solapados, a mayor y menor temperatura, que pueden corresponder a las estructuras cristalinas  $\beta_1\beta_2$  con distinto grado de perfeccionamiento<sup>30,40,66</sup>, y una endoterma de menor intensidad a alta temperatura que correspondería a cristales  $\alpha$ .



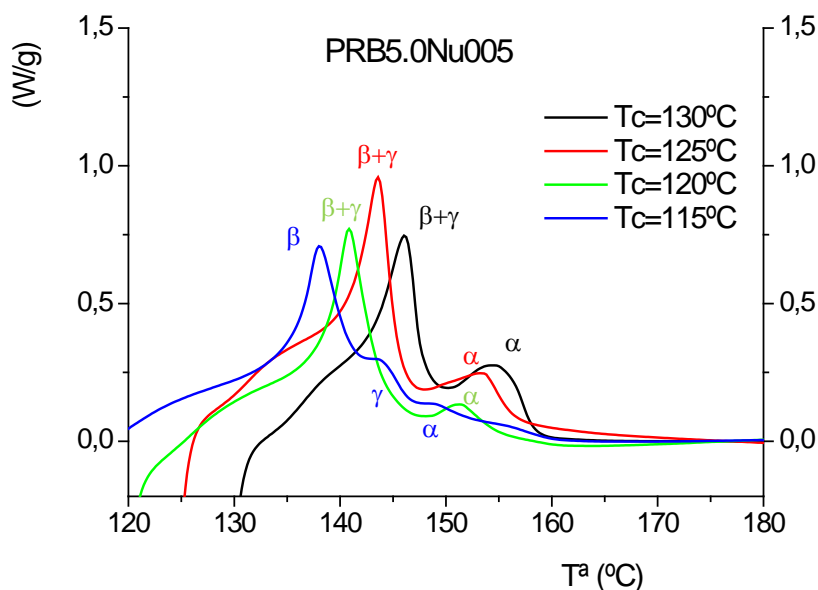
**Figura 4.82:** Curvas de fusión del copolímero PRE4.8Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

PRB4.8Nu005	$T_m \beta$ (°C)	$T_m \gamma$ (°C)	$T_m \alpha$ (°C)
$T_c$ 115 °C	134.8s	134.8	145.0
$T_c$ 120 °C	137.4s	137.4	147.7
$T_c$ 125 °C	135.2h	140.4	149.5
$T_c$ 130 °C	140.0h	144.0	152.4

**Tabla 4.17:** Temperaturas de fusión de PRB4.8Nu005 tras cristalización isoterma a 115, 120, 125 y 130 °C. Nota: s = pico solapado; h = hombro.

El copolímero de etileno PRE4.8Nu005 muestra unas endotermas de fusión más complejas tras la cristalización isoterma en la Figura 4.82, debido a la presencia de tres morfologías cristalinas,  $\alpha$  monoclinica,  $\beta$  trigonal y  $\gamma$  ortorrómbica. La presencia de estas morfologías se ha comprobado mediante difracción de RX, como se visualiza en la Figura 4.74 y se muestran los contenidos en los diferentes polimorfos en la Figura 4.79. La fusión de los cristales  $\alpha$  aparece como un pico definido que no solapa con los demás, a temperatura más elevada que las demás modificaciones cristalinas. A medida que aumenta la temperatura de cristalización isoterma, el pico de fusión se desplaza a temperaturas superiores, como ocurre con el homopolímero, debido al mayor grado de perfección cristalina que se obtiene cuando la cristalización es más lenta. Las morfologías  $\beta$  y  $\gamma$  aparecen como picos solapados. A la temperatura de cristalización de 130 °C la modificación  $\gamma$  es predominante en el copolímero de etileno, como se ha comprobado mediante difracción de RX, y se verifica mediante calorimetría. A temperaturas inferiores, donde la cristalización ortorrómbica no está cinéticamente tan favorecida, existe una mayor

proporción de morfología trigonal  $\beta$ , si bien nunca supera la concentración de cristales ortorrómbicos  $\gamma$ .



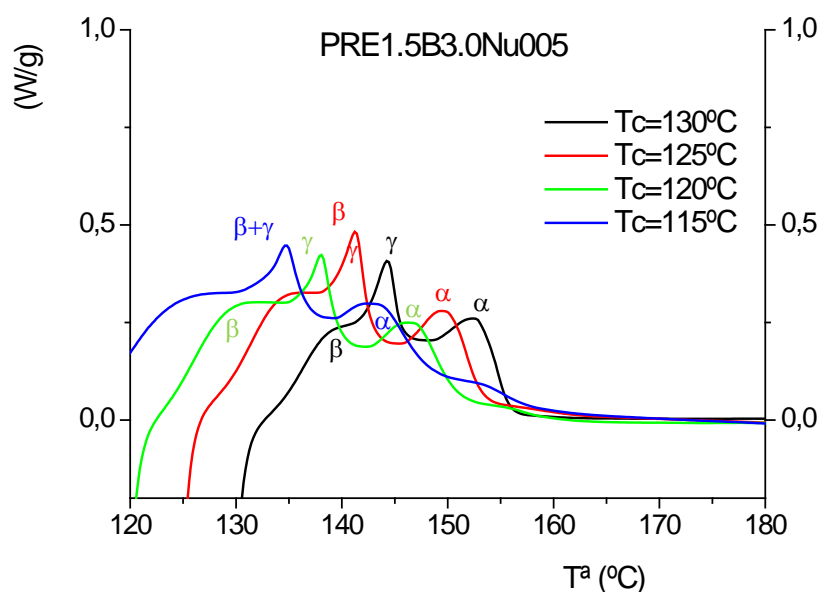
**Figura 4.83:** Curvas de fusión del copolímero PRB5.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

PRB5.0Nu005	$T_m \beta$ (°C)	$T_m \gamma$ (°C)	$T_m \alpha$ (°C)
$T_c$ 115 °C	138.0	144.0	149.0
$T_c$ 120 °C	141.0s	141.0	151.0
$T_c$ 125 °C	144.0s	144.0	154.0
$T_c$ 130 °C	139.0h	146.0	155.0

**Tabla 4.18:** Temperaturas de fusión de PRB5.0Nu005 tras cristalización isoterma a 115, 120, 125 y 130 °C. Nota: s = pico solapado; h = hombro.

En el caso del copolímero de 1-buteno PRB5.0Nu005, los rayos X indican la presencia de morfología predominante  $\beta$  cuando la cristalización isoterma se realiza en el rango inferior de temperatura 115 – 125 °C. Las endotermas de fusión que se recogen en la Figura 4.83 corroboran los datos de difracción, mostrando a baja temperatura de cristalización ( $T_c=115$  °C) un marcado pico de fusión para la modificación  $\beta$ , con un área marcadamente superior a la correspondiente a los picos de fusión de cristales  $\alpha$  y cristales  $\gamma$ . Al aumentar la temperatura de cristalización ( $T_c = 120$  y  $125$  °C) los picos correspondientes a las morfologías  $\beta$  y  $\gamma$  aparecen solapados. A la temperatura de  $T_c = 130$  °C la modificación  $\beta$  aparece diferenciada como un hombro que funde a temperatura inferior a la morfología  $\gamma$ , y con una intensidad menor que la que se detecta a temperaturas superiores, corroborando los datos de rayos X. La morfología  $\alpha$ , si bien en contenido no varía al aumentar la temperatura de cristalización, mejora su perfección cristalina, por lo que su pico de fusión se desplaza a temperaturas superiores.





**Figura 4.84:** Curvas de fusión del terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 cristalizado a 115, 120, 125 y 130 °C.

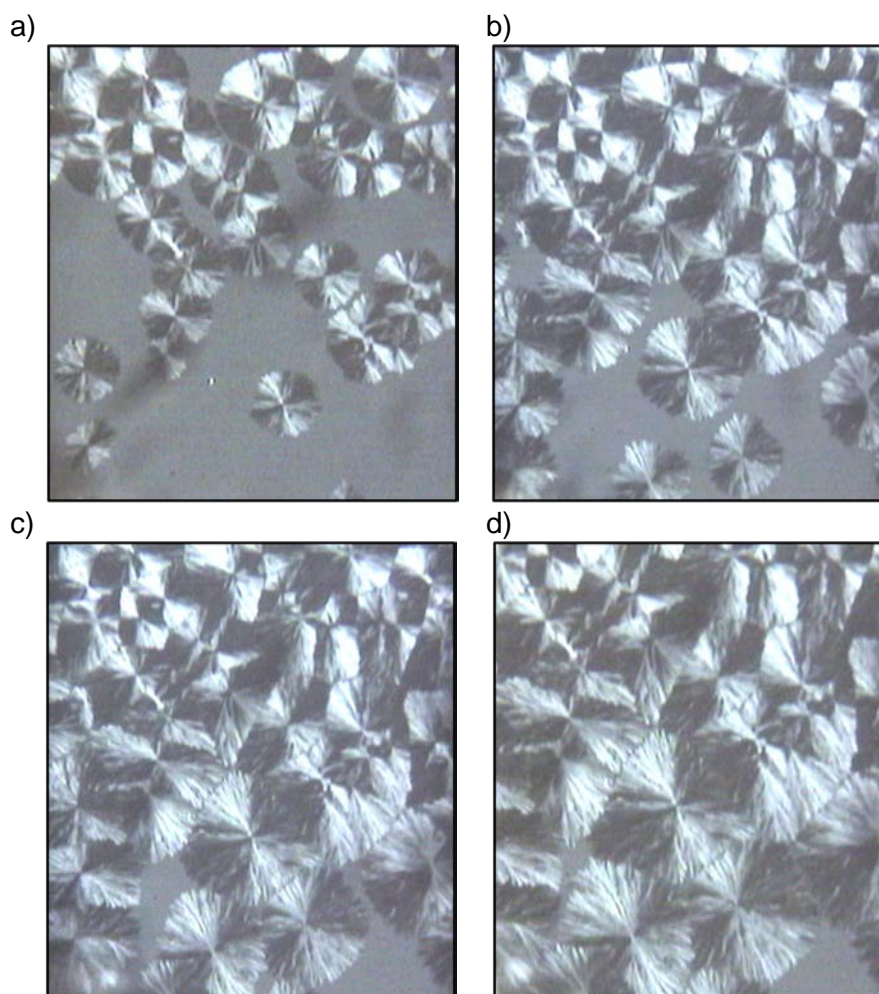
PRE1.5B3.0Nu005	$T_m \beta$ (°C)	$T_m \gamma$ (°C)	$T_m \alpha$ (°C)
$T_c$ 115 °C	135.0s	135.0	143.5
$T_c$ 120 °C	133.0h	138.0	146.5
$T_c$ 125 °C	135.0h	141.0	149.5
$T_c$ 130 °C	139.0h	144.0	152.5

**Tabla 4.19:** Temperaturas de fusión de PRE1.5B3.0Nu005 tras cristalización isoterma a 115, 120, 125 y 130 °C. Nota: s = pico solapado; h = hombro.

Como ha ocurrido para el copolímero de etileno, en el terpolímero PRE1.5B3.0Nu005 predomina la morfología  $\gamma$ , la cual se incrementa a medida que aumenta la temperatura de cristalización. Por el contrario la morfología  $\beta$  disminuye paulatinamente a medida que aumenta la temperatura de cristalización, de forma contraria al incremento de cristalización  $\gamma$ . La cristalización  $\alpha$  permanece constante en el rango de temperatura 115 - 130 °C en ambos casos. Los datos de calorimetría muestran una clara predominancia de la morfología  $\gamma$ , cuyo pico de fusión incrementa su intensidad a medida que aumenta la temperatura de cristalización isoterma. La forma  $\beta$  aparece en unos casos como un hombro o bien solapado con el pico de fusión  $\gamma$ . La morfología  $\alpha$  se muestra bien diferenciada perfeccionando su tamaño cristalino a medida que se incrementa la temperatura de cristalización, como ha ocurrido con el homopolímero y los dos copolímeros estudiados.

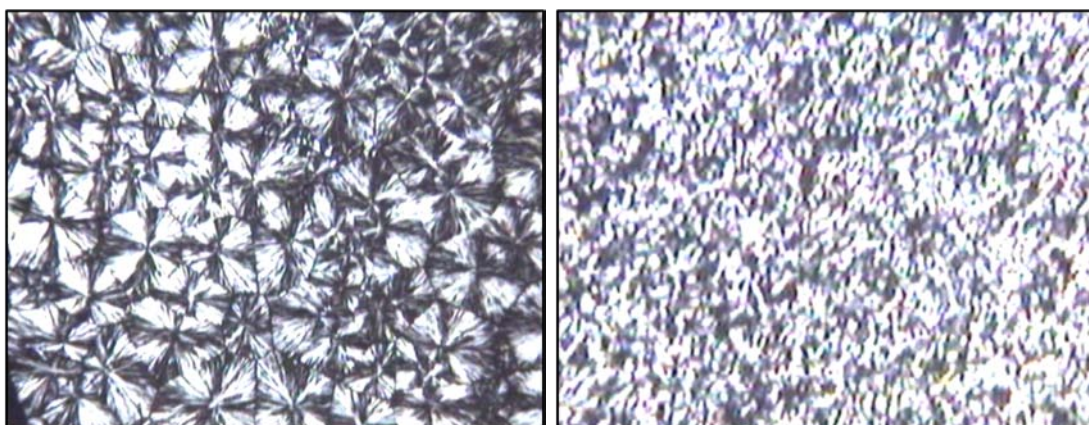
### 4.3.5. Microscopía óptica

La microscopía óptica permite estudiar cómo se ven afectadas las esferulitas cristalinas por efecto de la adición de un nucleante. Es sabido que la nucleación heterogénea en polipropileno produce un aumento de la densidad cristalina, es decir el número de esferulitas presentes se incrementa y dichas esferulitas son de menor tamaño que en el caso del polipropileno sin nuclear. Dependiendo del tipo de nucleante, el tamaño de las esferulitas es mayor o menor, lo que afecta en gran medida a la transparencia del producto obtenido. A través de esta técnica, las esferulitas aparecen como estructuras de simetría esférica compuestas por haces de líneas radiales que parten del centro, formando la típica cruz de malta con alta birrefringencia positiva, tal y como se puede ver en la Figura 4.85 que muestra el crecimiento esferulítico en el tiempo. Estas esferulitas crecen a partir de núcleos generados en el fundido. Estudios de la estructura de las esferulitas han comprobado mediante difracción de RX que la orientación de las celdillas es tal que las cadenas son perpendiculares a la dirección radial y que una dirección cristalográfica determinada es paralela al radio de la esferulita<sup>67,68</sup>.

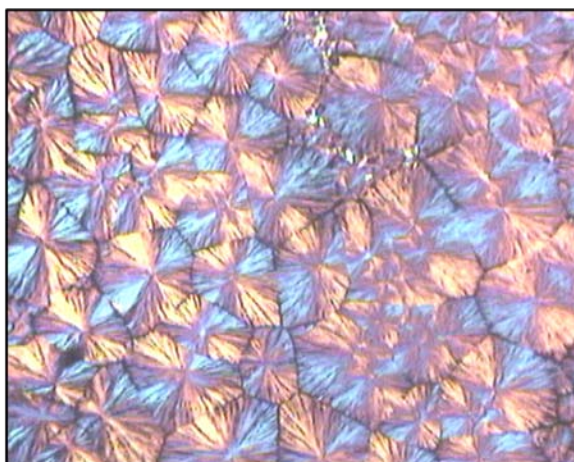


**Figura 4.85:** Crecimiento esferulítico en un homopolímero no nucleado cristalizado isotérmicamente a 140 °C. Objetivo 6.3x, 1 mm=26  $\mu$ m. a) 10 min; b) 15 min; c) 20 min; d) 25 min.

En la Figura 4.86 se presenta cómo aumenta el número de núcleos cristalinos en un homopolímero  $\beta$ -nucleado respecto a la misma muestra sin nuclear, ambas cristalizadas en condiciones isotermas a 130 °C. La apariencia granular, típica de muestras con una gran densidad de núcleos cristalinos, no permite detectar la presencia de esferulitas de tipo  $\alpha$  o  $\beta$  en la muestra nucleada, cuya presencia han revelado los datos de difracción de RX y calorimetría diferencial de barrido. En la Figura 4.87 se presenta el homopolímero sin nuclear utilizando un compensador que nos muestra la birrefringencia con los colores azul y amarillo, lo que permite identificar la esferulita tipo  $\alpha$  presente en el homopolímero.



**Figura 4.86:** Homopolímero cristalizado isotérmicamente a 130 °C. Objetivo 6.3x, 1 mm=20  $\mu$ m. Izquierda: Sin nuclear (HOMO). Derecha: Nucleado (HOMONu005).

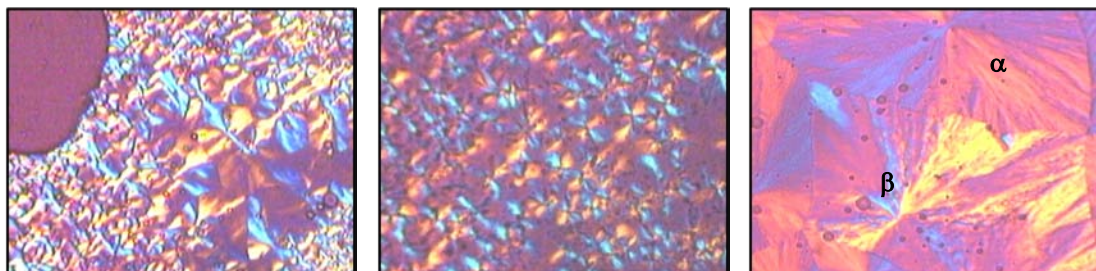


**Figura 4.87:** Homopolímero sin nuclear cristalizado isotérmicamente a 130 °C. Objetivo 6,3x con compensador  $n\lambda$ , 1 mm=18  $\mu$ m.

Utilizando un objetivo de mayores aumentos se puede detectar en el homopolímero  $\beta$ -nucleado la presencia de entidades cristalinas individuales de tipo  $\beta$ -hedrítico y algunas de tipo  $\beta$ -esferulítico<sup>69,70,71</sup>. La utilización de un compensador permite diferenciar estas estructuras de las esferulitas tipo  $\alpha$ , debido a la birrefringencia negativa, que se observa en los colores invertidos, y a la superior intensidad y brillo de las estructuras  $\beta$ . Así en la



Figura 4.88 se aprecia claramente la presencia de las dos esferulitas  $\alpha$  y  $\beta$ , gracias a sus distintas birrefringencias<sup>12</sup>, que se distinguen por una coloración amarillo intenso en direcciones perpendiculares según se trate de esferulita  $\alpha$  o  $\beta$ <sup>72</sup>.



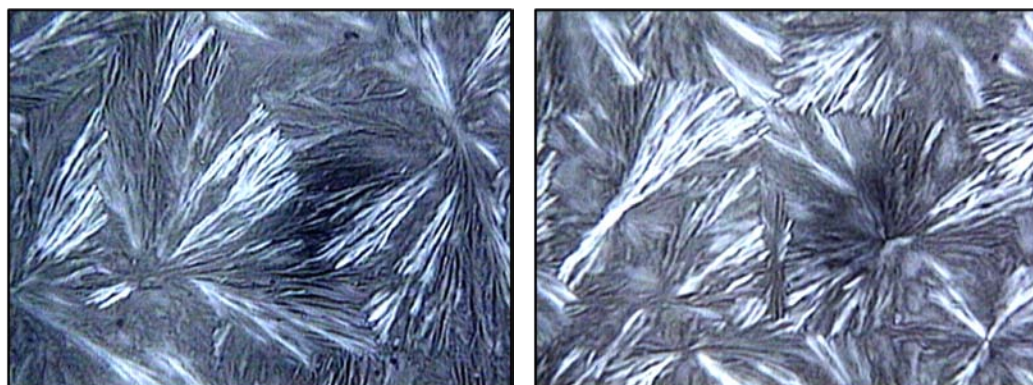
**Figura 4.88:** Homopolímero  $\beta$ -nucleado cristalizado isotérmicamente a 140 °C. Izquierda: Objetivo 12.5x con compensador  $n\lambda$ , 1 mm=15  $\mu$ m; Centro: Objetivo 25x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=7500  $\mu$ m; Derecha: Objetivo 50x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=3600  $\mu$ m.

La diferencia entre el homopolímero y los copolímeros y terpolímero en cuanto a formación esferulítica también puede apreciarse mediante el microscopio óptico. Otros autores ya han estudiado la estructura supramolecular en copolímeros de polipropileno  $\beta$ -nucleados<sup>63</sup>, no obstante el terpolímero no ha sido descrito. En la Figura 4.89 se exponen los detalles morfológicos de las estructuras cristalinas que se han desarrollado en la cristalización isoterma a 125 °C de los copolímeros PRB5.0, PRE4.8 y el terpolímero PRE1.5B3.0, todos ellos sin nuclear. Se destaca la mayor imperfección esferulítica del terpolímero, debido a la interrupción de la cadena de iPP con dos tipos de comonómeros, lo que da lugar a un menor tamaño cristalino, calculado mediante difracción de RX, como se recoge en el Capítulo 3.

Un examen detallado descubre la existencia de dos morfologías claramente diferentes en los copolímeros y terpolímero no nucleados. Por un lado la esferulita clásica correspondiente a la forma monoclinica  $\alpha$  con birrefringencia positiva y crecimiento lineal de la laminilla, mientras que la micrografía de la Figura 4.90 presenta una morfología diferente, con una estructura ramificada característica de la presencia de la celdilla ortorrómbica  $\gamma$ , también con birrefringencia positiva. En este caso el crecimiento de la forma  $\gamma$  tiene lugar sobre las laminillas ya existentes de la estructura  $\alpha$ , dando lugar al aspecto típico de ramillete. En los copolímeros y el terpolímero la estructura tipo ramillete es mayoritaria, mientras que en el caso del homopolímero son las esferulitas clásicas las que ocupan la mayor parte de la superficie cristalizada.

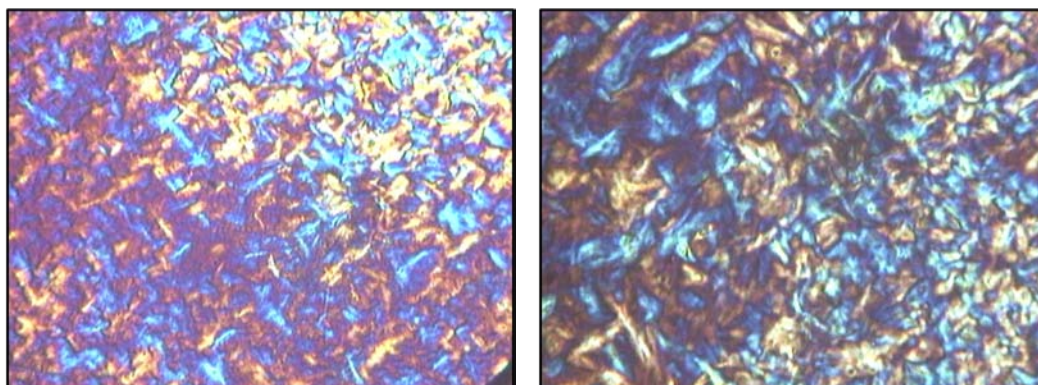


**Figura 4.89:** Polímeros sin nuclear cristalizados a 125 °C con objetivo 12.5x, 1mm=15  $\mu$ m. Izquierda: PRE4.8; Centro: PRB5.0; Derecha: PRE1.5B3.0.



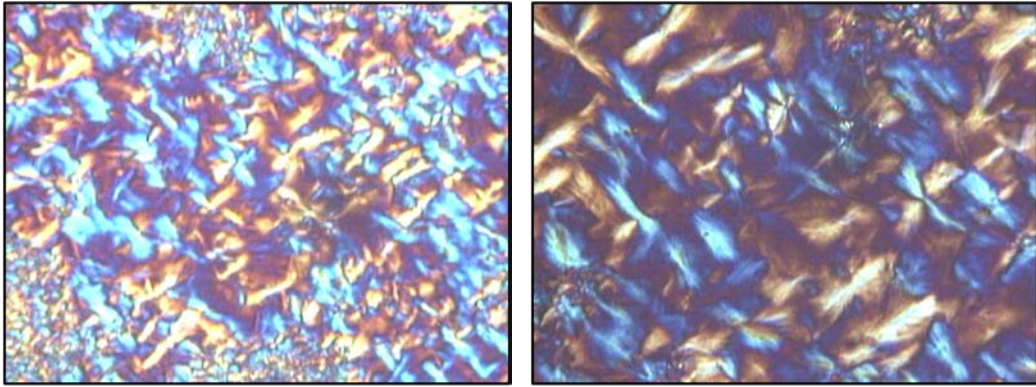
**Figura 4.90:** Estructura esferulítica tipo ramillete ( $\gamma$  ortorrómbica): Izquierda PRE1.5B3.0; Derecha: PRB5.0. Objetivo 50x, 1 cm=2500  $\mu$ m.

La supraestructura de los mismos copolímeros y terpolímeros  $\beta$ -nucleados, cristalizados en condiciones isoterma, se muestran en las Figuras 4.91 – 4.93. Como ocurría en el homopolímero, se observa una mezcla de estructuras polimórficas, con morfologías  $\beta$  más intensas y de coloración inversa a las estructuras  $\alpha$ . Se destaca una mayor proporción de estructuras  $\beta$  en el copolímero de 1-buteno.

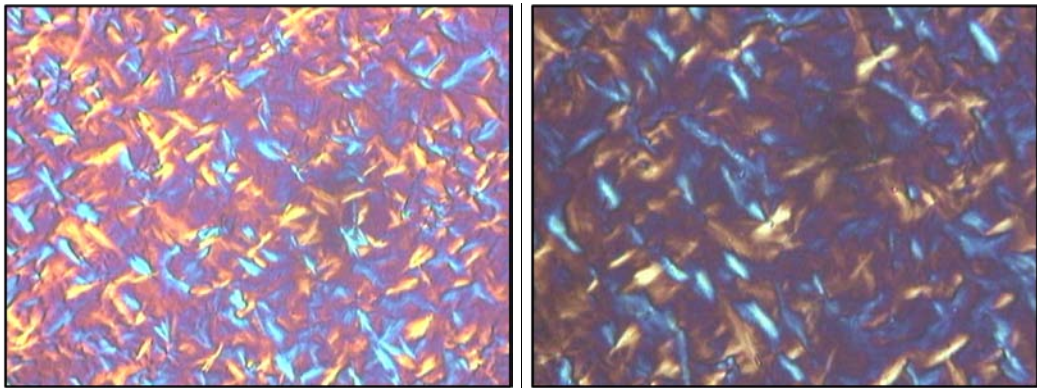


**Figura 4.91:** Copolímero PRE4.8Nu005  $\beta$ -nucleado cristalizado a 120 °C. Izquierda: Objetivo 25x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=5000  $\mu$ m; Derecha: Objetivo 50x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=2500  $\mu$ m.





**Figura 4.92:** Copolímero PRB5.0Nu005  $\beta$ -nucleado cristalizado a 120 °C. Izquierda: Objetivo 25x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=5000  $\mu\text{m}$ ; Derecha: Objetivo 50x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=2500  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.93:** Copolímero PRE1.5B3.0Nu005  $\beta$ -nucleado cristalizado a 120 °C. Izquierda: Objetivo 25x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=5000  $\mu\text{m}$ ; Derecha: Objetivo 50x con compensador  $n\lambda$ , 1 cm=2500  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett. *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 134.
- <sup>2</sup> H. Dragaum, H. Hubeny, H. Muschick. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, 15, 1779.
- <sup>3</sup> J. Leugering, G. Kirsh, *Angew. Makromol. Chem.* **1973**, 33, 17.
- <sup>4</sup> J.M. Crissman, *J. Polym Sci. A-2*, **1969**, 7, 389.
- <sup>5</sup> D.R. Morrow. *J. Macromol. Sci. Phys.* **1969**, 133, 53.
- <sup>6</sup> H. I. Leugering. *Makromol. Chem.* **1967**, 109, 204.
- <sup>7</sup> W. Ullmann, J.H. Wendorff; *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1979**, 66, 25.
- <sup>8</sup> K.H. Moss, B. Tilger; *Angewandte Makromol. Chem.* **1981**, 94, 213.
- <sup>9</sup> G. Shi, B. Huang, J. Zheng. *Makromol. Chem. Rapid Comm.* **1984**, 5, 573.
- <sup>10</sup> P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* **1986**, 24, 461.
- <sup>11</sup> Y. Mubarak, P.J. Martin, E. Harkin-Jones. *Plastic, Rubber and Composites.* **2000**, 29, (7), 307.
- <sup>12</sup> F.J. Padden, H.D. Keith. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 1439.
- <sup>13</sup> J. Varga. *J. Materials Sci.* **1992**, 27, 2557.
- <sup>14</sup> C. Grein. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 118, (43), 104.
- <sup>15</sup> T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, M. Thomas. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, 37, (12), 1917.
- <sup>16</sup> N. Ikeda, T. Kobayashi, L. Killough, Polypropylene '96. World Congress, Zürich, Switzerland, 1996.
- <sup>17</sup> J. Scudla, M. Raab, J.K. Eichhorn, A. Strachota. *Polymer* **2003**, 44, 4655.
- <sup>19</sup> J. Kotek, M. Raab, J. Baldrian, W. Grellmann. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 1174.
- <sup>20</sup> R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, A. Lengalova. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1838.
- <sup>21</sup> A. Menyhárd, J. Varga, G. Molnár. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 83, 625.
- <sup>22</sup> J. Varga, A. Menyhárd. *Macromolecules* **2007**, 40, 2422.
- <sup>23</sup> N. Behrendt, N. Mohmeyer, J. Hillenbrand, M. Klaiber, X.Q. Zhang, G.M. Sessler, H.W. Schmidt, V. Altstadt. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 99, 650.
- <sup>24</sup> C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 531.
- <sup>25</sup> B. Poon, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, S.P. Chum, A. Galeski, E. Piorkowska. *Macromolecules* **2005**, 38, 1232.

- <sup>26</sup> B. Lotz, J. Ruan, A. Thierry, G.C. Alfonso, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A. Galeski. *Macromolecules* **2006**, 39, 5777.
- <sup>27</sup> C. Mathieu, A. Thierry, I.C. Wittmann, B. Lotz. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **2002**, 40, 2504.
- <sup>28</sup> V. Lorenzo, M.J. Polo-Corpa, E. Pérez, R. Benavente, M.U. de la Orden, J. Martínez-Urreaga. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1023.
- <sup>29</sup> Obadal, M.; Cermak, R.; Stoklasa, M. Petruchova. K. *Annu. Tech. Conf.- Soc. Plast. Eng.* **2003**, 61, 1479.
- <sup>30</sup> M. Dong, Z. Guo, Z. Su, J. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1374.
- <sup>31</sup> J. Varga, F.J. Schulek-Toth. *Therm. Anal.* **1996**, 47, 941.
- <sup>32</sup> X. Zhang, G. Shi. *Thermochim. Acta.* **1994**, 235, 49.
- <sup>33</sup> M. Fujiyama. *Intern. Polym. Process.* **1998**, 13, 291.
- <sup>34</sup> R. Krache, R. Benavente, J.M. López-Majada, J.M. Pereña, M.L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules* **2007**, 40, 6871.
- <sup>35</sup> J. Varga. Polypropylene: Structure, Blends and Composites; Karger-Kocsis. Ed. Chapman and Hall. London **1995**; Vol 1.
- <sup>36</sup> Y. Fujiyara. *Kolloid Z.Z. Polym.* **1975**, 253, 273.
- <sup>37</sup> A. Duswalt, W.W. Cox, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.* **1970**, 30, 93.
- <sup>38</sup> A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryle. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1977**, 15, 641.
- <sup>39</sup> Z. Mencik, D.R. Fitchmun *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1973**, 11, 951.
- <sup>40</sup> P. Juhasz, J. Varga, K. Belina. *J. Macromol. Sci. Phys. Part B* **2002**, 41, 1173.
- <sup>41</sup> G. Shi, B. Huank, J. Zhang. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 573.
- <sup>42</sup> J.X. Li, W.L. Cheung, D. Jia. *Polymer* **1999**, 40, 1219.
- <sup>43</sup> J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, Y. Hu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 1978.
- <sup>44</sup> J.X. Li, W.L. Cheung. *Polymer* **1998**, 39, 6935.
- <sup>45</sup> T. Jushka, I.R. Harrison. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22, 766.
- <sup>46</sup> T. Labour, C. Gauthier, R. Seguela, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange. *Polymer* **2001**, 42, 7127.
- <sup>47</sup> T. Labour, C. Gauthier, R. Seguela, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange. *Polymer* **2001**, 42, 7127.
- <sup>48</sup> S. Seidler, T. Koch. *J. Macromol. Sci. Phys. Part B* **2002**, 41, (4), 851.
- <sup>49</sup> H.D. Keith, F.J. Padden Jr., M.M. Walter, H.W. Wyckoff. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 1485.



- 
- <sup>50</sup> L. Jingjiang, W. Xiufen, G. Qipeng; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 2829.
- <sup>51</sup> J. Varga, G. Garzó, A. Ille, *Ang. Makromol. Chem.* **1986**, *142*, 171.
- <sup>52</sup> J. Varga, F. Toth, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1986**, *5*, 213.
- <sup>53</sup> S. Guanyi, H. Bin, Z. Jingyun, C. Youhong. *Scientia Sinica, B*, **1987**, *30*, (3), 225.
- <sup>54</sup> J. Varga, G. Garzó; *Acta Chim. Hung.*, **1991**, *128*, (3), 303.
- <sup>55</sup> J. Varga. *J. Therm. Anal.* **1989**, *35*, 1891.
- <sup>56</sup> J. Varga. *J. Therm. Anal.* **1986**, *31*, 165.
- <sup>57</sup> B. Lotz, B. Fillon, A. Thierry and J.C. Whittmann. *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 101.
- <sup>58</sup> J. Varga. *Ang. Makromol. Chem.*, **1982**, *104*, 79.
- <sup>59</sup> B. Lotz, B. Fillon, A. Thierry and J.C. Whittmann. *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 101.
- <sup>60</sup> C. Grein. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *118*, (43), 104.
- <sup>61</sup> W. Xiao, J. Feng. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 3247.
- <sup>62</sup> E. Pérez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello. *Polymer* **1999**, *40*, 675.
- <sup>63</sup> R.G. Alamo, M.H. Kim, M.J. Galante, J.R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4050.
- <sup>64</sup> I.L. Hosier, R.G. Alamo, P. Estes, J.R. Isasi; L. Mandelkern. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5623.
- <sup>65</sup> J. Varga. *Ang. Makromol. Chem.* **1982**, *104*, 79.
- <sup>66</sup> J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, *56*, 1047.
- <sup>67</sup> L. Mandelkern, *Faraday Discuss.* **1979**, *68*, 310.
- <sup>68</sup> M. Kryszeus, A. Galeski, T. Pakula, R. Szyhalbel, *Polymer*, **1971**, *16*, 8.
- <sup>69</sup> J. Varga, G.W. Ehrenstein. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 511.
- <sup>70</sup> Z. Horvath, I.E. Sajó, K. Stoll, A. Manyhard, J. Varga. *Express Polym. Lett.* **2010**, *4*, (2), 101.
- <sup>71</sup> J. Varga, G.W. Ehrenstein, A.K. Scharlarb. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, (3), 148.
- <sup>72</sup> M. Dong, Z. Guo, Z. Su, J. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 1374.

# **CAPÍTULO 5**

CRISTALIZACIÓN A PARTIR DEL FUNDIDO DE  
COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y  
TERPOLÍMEROS



# CONTENIDOS DEL CAPÍTULO 5

<b>5.</b>	<b>CRISTALIZACIÓN A PARTIR DEL FUNDIDO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS.....</b>	<b>217</b>
5.1.	INTRODUCCIÓN .....	217
5.2.	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN.....	222
5.2.1.	Cristalización isoterma.....	223
5.2.2.	Fusiones después de cristalizaciones isotermas.....	238
5.2.3.	Determinación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico.....	242
5.2.4.	Cristalización no isoterma.....	246
5.2.5.	Fusiones después de cristalizaciones no isotermas.....	261
5.3.	REFERENCIAS.....	265



## 5. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DEL FUNDIDO DE COPOLÍMEROS DE ETILENO, 1-BUTENO Y TERPOLÍMEROS

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros tienen la propiedad de existir en diferentes estados, lo que condiciona sus propiedades finales. En condiciones adecuadas de temperatura, presión o por influencia del medio utilizado, puede surgir una ordenación de las cadenas poliméricas o de parte de ellas, dando lugar a una estructura tridimensional ordenada. Esta posibilidad de formar estructuras ordenadas tiene lugar cuando se produce la cristalización del material, y constituye uno de los factores más importantes de los polímeros, determinante para las propiedades que finalmente presenten.

La cristalización del polipropileno es una transición de primer orden, no es instantánea y tiene lugar a temperaturas bastante por debajo de la temperatura de fusión, es decir, a subenfriamientos ( $\Delta T = T_m - T_c$ ) grandes. La cristalización nunca llega a ser total, sino parcial dando lugar a un material semicristalino, con un tamaño de entidades cristalinas mucho menor que la longitud total de la cadena polimérica, la cual además, forma parte de regiones cristalinas y amorfas.

Las metodologías que se utilizan para el seguimiento del proceso de cristalización de sistemas poliméricos se basan en la medida del grado de cristalinidad del sistema en función del tiempo o de la temperatura. En el primer caso hablamos de cristalización en condiciones dinámicas, donde se produce un enfriamiento a una velocidad constante, de manera equivalente a lo que ocurre en los procesos industriales de transformación de polímeros. Los estudios realizados en condiciones dinámicas se dirigen al análisis del nivel de cristalinidad y el tiempo asociado a dicho desarrollo. En el segundo caso se trata de una cristalización en condiciones isoterma, donde la cristalización se produce a temperatura constante y se utilizan para el estudio del propio proceso de cristalización.

En un proceso de cristalización de un polímero desde el fundido podemos distinguir varias etapas. Durante una primera etapa, denominada periodo de inducción, no se observa cristalización o disminución del volumen específico del material, es decir, no hay cambios en las propiedades físicas del material. Este periodo es tanto más largo cuanto más alta es la temperatura de cristalización y está relacionado con la dificultad de formación de núcleos estables. Esta formación puede ser homogénea, a partir de fluctuaciones estadísticas de

las cadenas poliméricas en la fase fundida, o heterogénea, por la presencia de determinadas impurezas insolubles, agentes nucleantes, cavidades y otras irregularidades.

Transcurrido este tiempo se inicia la segunda etapa del proceso de cristalización, que corresponde a la cristalización primaria. En esta etapa se produce un rápido desarrollo de masa cristalina, observable por una transición exotérmica si el estudio se realiza por calorimetría, una disminución del volumen específico si se utiliza dilatometría o por generación y crecimiento de reflexiones cristalinas asociadas a los planos correspondientes a la estructura cristalina si se utilizan técnicas de difracción de rayos X. El material pasa de un estado desordenado a un estado en el que las moléculas se van ordenando. La evolución de la entalpía de cristalización, de la densidad o del área cristalina, respectivamente, con el tiempo, está directamente relacionada con la velocidad de cristalización.

En una tercera etapa se produce la cristalización secundaria, proceso en el que el desarrollo de masa cristalina se retarda y se produce un perfeccionamiento del cristal que puede extenderse a periodos de tiempo extremadamente largos. La variación de la entalpía de cristalización o del volumen específico con el tiempo en esta etapa es muy inferior.

Durante la nucleación que tiene lugar en el periodo de inducción y la cristalización primaria y secundaria, se generarán las supraestructuras cristalinas responsables del carácter anisotrópico del material y de las que dependerán las propiedades finales. Es necesario conocer los procesos de nucleación y crecimiento para controlar el tamaño de las supraestructuras. Estos procesos están muy condicionados por las características estructurales del polímero –como su estructura química, su peso molecular y su distribución–, así como por las condiciones de cristalización. En el primer caso, porque la estructura del polímero condiciona la facilidad de cristalización del sistema y, en el segundo, porque las condiciones de cristalización tendrán un efecto muy importante sobre los mecanismos implicados y sobre la cinética del proceso. El control de la cristalización da lugar a un amplio intervalo de propiedades, entre las que destacan el tamaño de los cristalitas, el grado de cristalinidad, la estructura de las laminillas o cristalitas y sus regiones interfacial y amorfa.

El proceso cinético de la cristalización puede ser descrito por el modelo de Avrami<sup>1</sup> que considera una velocidad de nucleación constante y el impedimento al crecimiento de unas estructuras sobre otras, pero ignora que el volumen del material no transformado está constantemente disminuyendo, y que se expresa de la siguiente forma:

$$X_c(t) = 1 - e^{-kt^n}$$

**Ecuación 5.1**

siendo  $X_c$  el grado de transformación o conversión cristalina,  $K$  una constante y  $n$  el exponente que depende del modo de nucleación y crecimiento, y que puede tomar valores de 2, 3 y 4, correspondientes a una nucleación homogénea y crecimiento mono, bi y tridimensional respectivamente. En el caso de nucleación heterogénea, debido a que existen heterogeneidades en el sistema capaces de actuar como núcleos de cristalización, los valores de  $n$  están comprendidos entre 1-2, 2-3 y 3-4 para los tipos de crecimiento antes mencionados respectivamente<sup>2</sup>.

A niveles bajos de transformación cristalina, se obtiene una buena correlación entre los resultados experimentales y los cálculos mediante la ecuación de Avrami, pero a medida que la transformación o el peso molecular aumentan, se producen discrepancias entre la teoría y la experimentación, que ocurre realmente a niveles más bajos que los calculados.

En la cristalización de polímeros la influencia que la temperatura de cristalización ejerce sobre la velocidad de cristalización es muy importante. La determinación de la velocidad del proceso de cristalización puede hacerse bien mediante el análisis del proceso global de cristalización, es decir, por el seguimiento del desarrollo de la cristalinidad del sistema (dilatometría y calorimetría diferencial de barrido), o bien mediante el análisis del proceso de crecimiento de las superestructuras crecidas (microscopía óptica de luz polarizada). En el primer caso, la velocidad global de cristalización se determina directamente a partir del tiempo necesario para alcanzar un grado de transformación cristalina determinado,  $X_c$ , y de su variación con la temperatura de cristalización. En el segundo caso, la velocidad de crecimiento se calcula a partir de la variación del radio de las superestructuras crecientes, en función del tiempo, a una determinada temperatura de cristalización.

A temperaturas de cristalización elevadas y próximas a la fusión, es decir, a bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización es muy lenta. A medida que disminuye la temperatura de cristalización, la velocidad se ve incrementada, hasta alcanzar un máximo, por debajo del cual la velocidad de cristalización de nuevo se hace muy pequeña. La dependencia de la velocidad de cristalización con la temperatura es una característica de un proceso controlado por la etapa de nucleación y el crecimiento posterior<sup>3</sup>. Para la nucleación en sistemas condensados, la velocidad de nucleación viene dada por:



$$N = \frac{N_0 \cdot e^{-(E_D + \Delta G^*)}}{RT}$$

**Ecuación 5.2**

Donde  $\Delta G^*$  es la energía libre de nucleación o energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable y  $E_D$  es el término de transporte en la interfase líquido-cristal.

Los núcleos se forman cuando las fluctuaciones de energía libre en el polímero dan lugar a orientaciones favorables en las cadenas y son estables cuando alcanzan un determinado tamaño crítico. La energía libre de nucleación o energía libre necesaria para la formación de un núcleo estable ha sido establecida para varios modelos, siendo los dos más característicos el núcleo cilíndrico y el núcleo obtenido por apilamiento molecular en la cara del cristal. En el caso de un núcleo cilíndrico, la energía libre de nucleación para la formación de un núcleo de tamaño crítico, cuando el peso molecular tiende a infinito, viene dada por:

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma_e\sigma_u^2T_m^3}{\Delta H_u^2\Delta T^2}$$

**Ecuación 5.3**

siendo  $\sigma_e$ ,  $\sigma_u$  las energías libres interfaciales basal y lateral del núcleo,  $T_m$  temperatura de fusión en equilibrio,  $\Delta H_u$  la entalpía de fusión y  $\Delta T$  el subenfriamiento.

Las dimensiones críticas correspondientes a un núcleo estable, en la dirección de la cadena y en la dirección transversal, vienen dadas por:

$$\xi^* = \frac{4\sigma_e T_m}{\Delta H_u \Delta T}$$

**Ecuación 5.4**

$$\rho^* = \frac{4\pi\sigma_u^2 T_m^3}{\Delta H_u^2 \Delta T^2}$$

**Ecuación 5.5**

En el caso del modelo de núcleo formado por apilamiento molecular, la energía libre de nucleación viene dada por las siguientes ecuaciones para los casos bi y tridimensional, respectivamente.

$$\Delta G^* = \frac{4\sigma_e\sigma_u T_m}{\Delta H_u \Delta T}$$

**Ecuación 5.6**

$$\Delta G^* = \frac{8\pi\sigma_e\sigma_u^2T_m^2}{\Delta H_u^2\Delta T^2}$$

**Ecuación 5.7**

Este modelo de núcleo no es estable si no existe crecimiento en la dirección de la cadena, independientemente de la magnitud del crecimiento lateral, en contraste con el núcleo cilíndrico que sólo se estabiliza por crecimiento lateral.

En ambos modelos, tanto la energía libre de nucleación como las dimensiones críticas del núcleo son función del subenfriamiento del sistema. A la temperatura de fusión, es decir, subenfriamiento nulo, las dimensiones críticas tienden a infinito y la energía libre de nucleación es enorme, con lo que la velocidad de nucleación es prácticamente nula y la velocidad de cristalización es muy baja. Cuando la temperatura de cristalización disminuye, el subenfriamiento aumenta, las dimensiones críticas se hacen cada vez más pequeñas y la velocidad de nucleación aumenta hasta alcanzarse el máximo en la velocidad de cristalización.

Dada la importancia de la cristalización de los polímeros en sus propiedades finales, se ha dedicado el último capítulo de esta memoria a su estudio. Para ello se han realizado experiencias de cristalización en condiciones dinámicas e isoterma. Mientras que los estudios de cristalización en condiciones isoterma están fundamentalmente dirigidos al conocimiento del propio proceso de cristalización, los estudios de cristalización no isoterma, más próximos a los de procesado de polímeros, están dirigidos al diseño de modelos capaces de predecir el nivel de cristalinidad y el tiempo asociado a dicho desarrollo.

## 5.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

Como se ha comentado en la introducción, el estudio de los procesos de cristalización puede realizarse mediante dos metodologías, bien realizando un control bajo condiciones dinámicas, es decir, empleando una velocidad de enfriamiento determinada; o bien realizar un control bajo condiciones isotermas, a una temperatura constante. A continuación se presentan ambos tipos de metodologías aplicadas a las siguientes muestras:

- Polímeros no nucleados: Se han realizado experimentos de cristalización en condiciones dinámicas e isotermas de todos los polímeros no nucleados estudiados en el Capítulo 3 y que se recogen en la Tabla 5.1. De esta manera se han analizado las diferencias en el comportamiento frente a la cristalización de las tres gamas de copolímeros y terpolímero entre sí y frente al homopolímero.

CÓDIGO	% mol C <sub>2</sub>	% mol C <sub>4</sub>
HOMO	0	0
PRE2.5	2.5	-
PRE4.8	4.8	-
PRE8.9	8.9	-
PRB1.6	-	1.6
PRB5.0	-	5.0
PRB8.8	-	8.8
PRE1.0B1.0	1.0	1.0
PRE1.5B3.0	1.5	3.0
PRE4.2B5.6	4.2	5.6

**Tabla 5.1:** Gama de polímeros no nucleados estudiados.

- Polímeros nucleados: El efecto de la nucleación con un agente que induce la cristalización trigonal  $\beta$  sobre la cristalización tanto en condiciones dinámicas como isotermas se ha estudiado sobre todas las muestras nucleadas del Capítulo 4, indicadas en la Tabla 5.2, es decir, un copolímero de etileno, un copolímero de 1-buteno y un terpolímero, junto con el homopolímero nucleado de referencia.

CÓDIGO	% mol C <sub>2</sub>	% mol C <sub>4</sub>
HOMONu005	0	0
PRE4.8Nu005	4.8	-
PRB5.0Nu005	-	5.0
PRE1.5B3.0Nu005	1.5	3.0

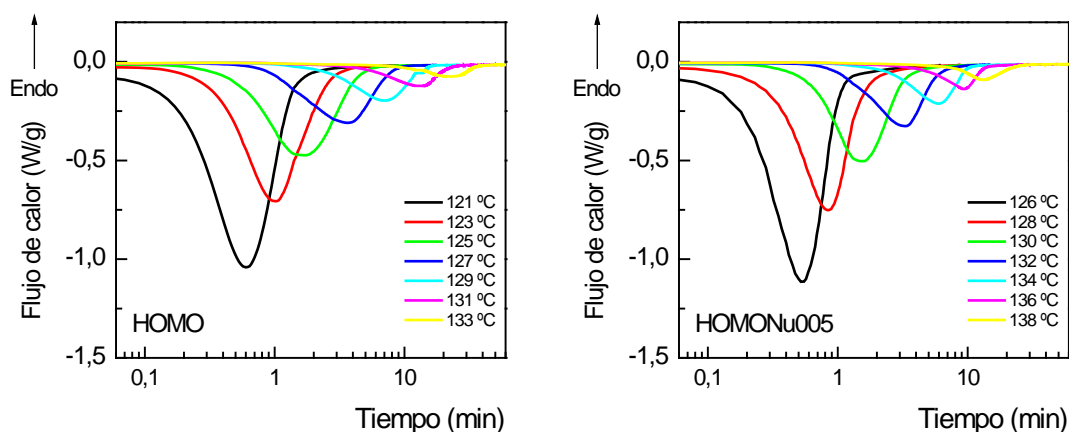
**Tabla 5.2:** Gama de polímeros nucleados estudiados.

### 5.2.1. Cristalización isoterma

La cristalización isoterma se realizó fundiendo las muestras encapsuladas hasta alcanzar una temperatura aproximadamente 30 °C superior a la fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ), de modo que se borre cualquier efecto de memoria que pueda tener. Posteriormente se enfrían desde el fundido hasta la temperatura de cristalización preestablecida a la mayor velocidad de enfriamiento posible, estudiándose el proceso de cristalización en función del tiempo<sup>4</sup>. En el estudio realizado se ha utilizado una velocidad de enfriamiento de 50 °C/min. Una vez la muestra ha cristalizado, ésta se lleva de nuevo a la fusión a la velocidad de 20 °C/min, manteniéndola durante un tiempo preestablecido de 2 minutos y posteriormente se vuelve a enfriar hasta la siguiente temperatura de cristalización.

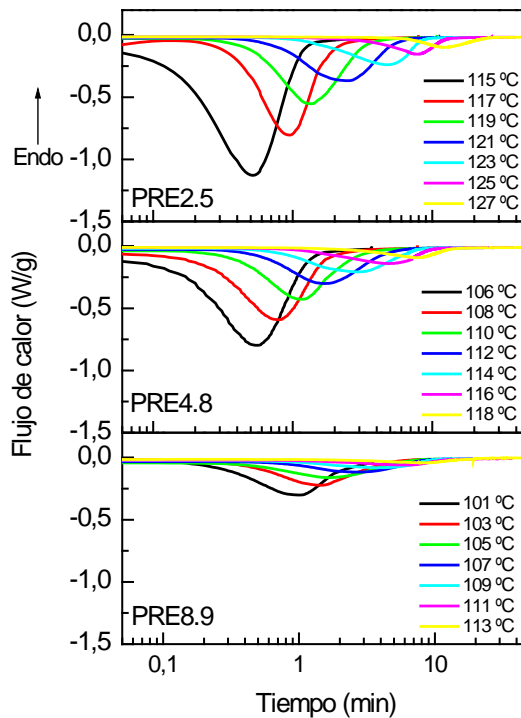
El intervalo de temperaturas seleccionado ha dependido de la naturaleza de cada muestra, de tal forma que los tiempos necesarios para la cristalización sean adecuados. Evidentemente las temperaturas de cristalización seleccionadas son más bajas a medida que aumenta el contenido en comonomero, siendo las temperaturas más bajas para el terpolímero.

Los resultados del homopolímero no nucleado y nucleado se recogen en la Figura 5.1. Para velocidades similares el homopolímero no nucleado necesita temperaturas de cristalización inferiores, pues como ya se ha comentado anteriormente, el agente nucleante favorece el proceso de cristalización a temperaturas más altas.

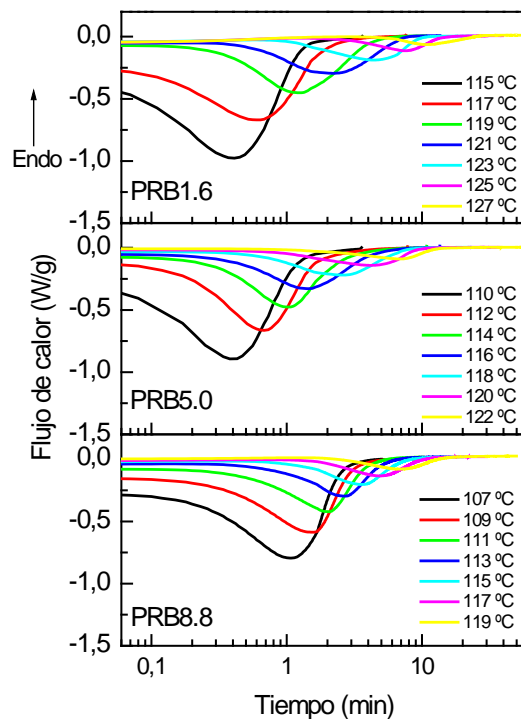


**Figura 5.1:** Curvas de cristalización isoterma del homopolímero a las temperaturas indicadas. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.

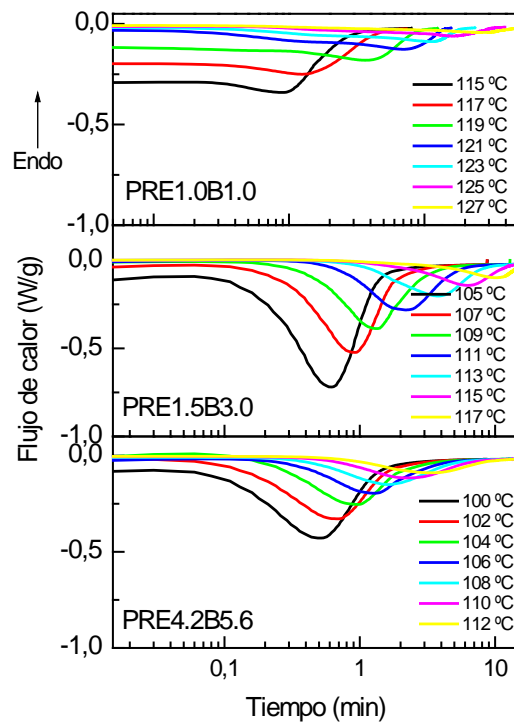
En las Figuras 5.2 – 5.4 se muestran los copolímeros de etileno, los copolímeros de 1-buteno y los terpolímeros no nucleados respectivamente. Por último en la Figura 5.5. se indican los copolímeros y terpolímero nucleados.



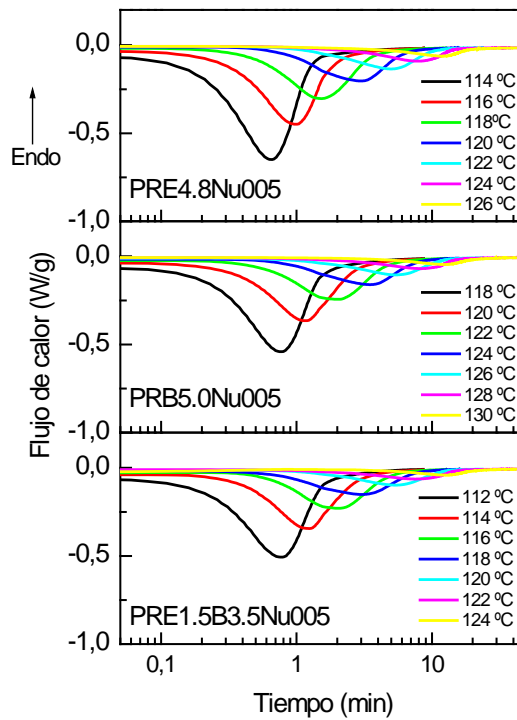
**Figura 5.2:** Curvas de cristalización isoterma de copolímeros de etileno a las temperaturas indicadas.



**Figura 5.3:** Curvas de cristalización isoterma de copolímeros de 1-buteno a las temperaturas indicadas.



**Figura 5.4:** Curvas de cristalización isoterma de terpolímeros a las temperaturas indicadas.



**Figura 5.5:** Curvas de cristalización isoterma de copolímeros y terpolímero nucleados a las temperaturas indicadas.

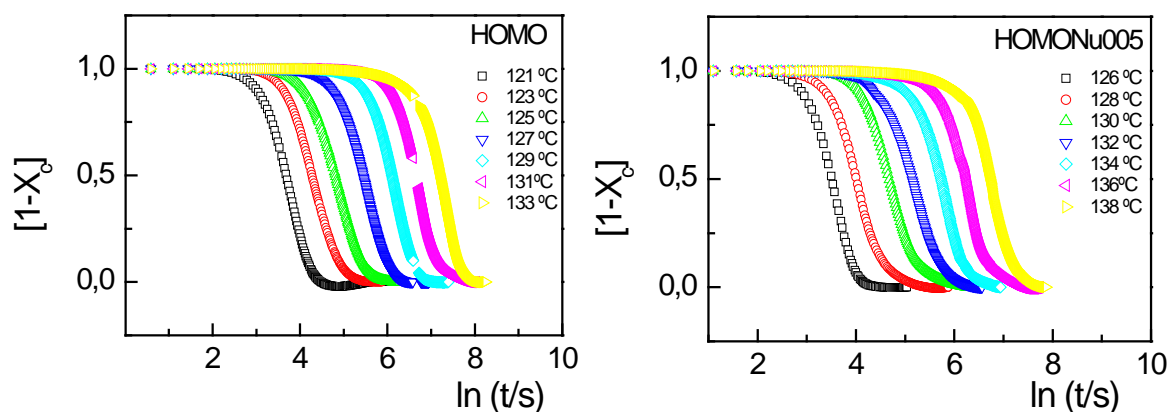
Aplicando logaritmos a la ecuación de Avrami (Ecuación 5.1) se llega a la Ecuación 5.7, siendo en este caso  $(1-X_c)$  la fracción no cristalina en cada instante de la cristalización.

$$-\ln(1 - X_c) = k \cdot t^n$$

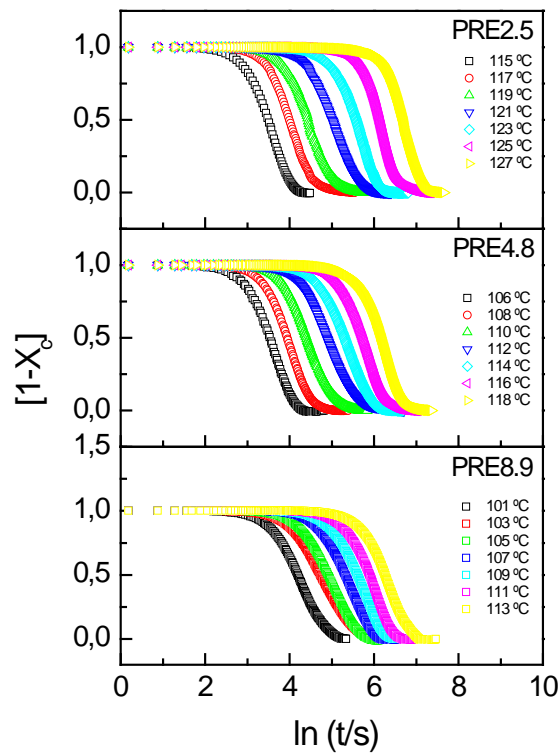
**Ecuación 5.7**

En la Figura 5.6 se representa la evolución de la fracción no cristalina a lo largo del tiempo para el homopolímero no nucleado y nucleado. Los copolímeros y terpolímero no nucleados se recogen en las Figuras 5.7 – 5.9, mientras que los nucleados se muestran en la Figura 5.10.

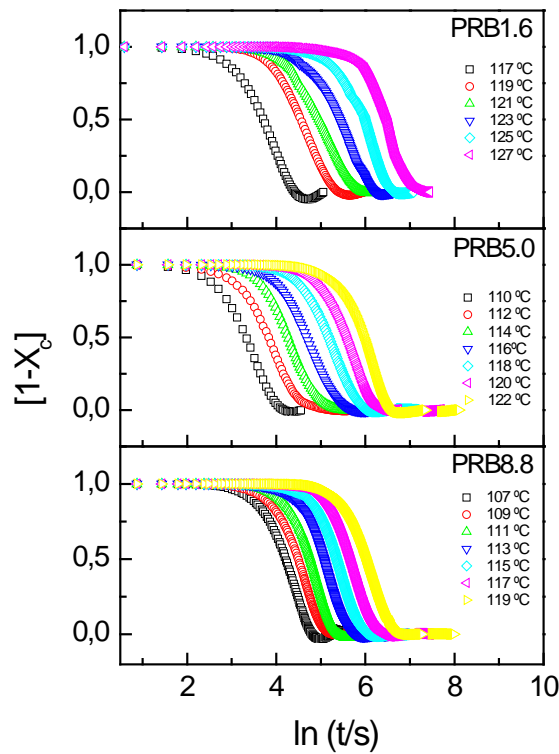
La evolución de la fracción no cristalina a lo largo del tiempo  $[1-X_c]$ , sigue una curva de tipo sigmoideal, que se compone de tres zonas distintas. Inicialmente existe un tiempo de iniciación, donde no se ha producido aun cristalización y que está relacionado con la dificultad de formación de núcleos estables. A continuación ocurre la cristalización de forma acelerada, semejante a un proceso autocatalítico, y por último se alcanza un estado de “pseudoequilibrio” en la cristalización hasta que se alcanza el 100% de la cristalinidad máxima de cada polímero. Las isotermas obtenidas pueden superponerse por desplazamiento horizontal del eje de abscisas, lo que indica que la cinética de cristalización tiene lugar a través de los mismos mecanismos de nucleación y crecimiento para todos los subenfriamientos estudiados.



**Figura 5.6:** Evolución de la fracción cristalina no transformada para el homopolímero a las temperaturas indicadas. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.

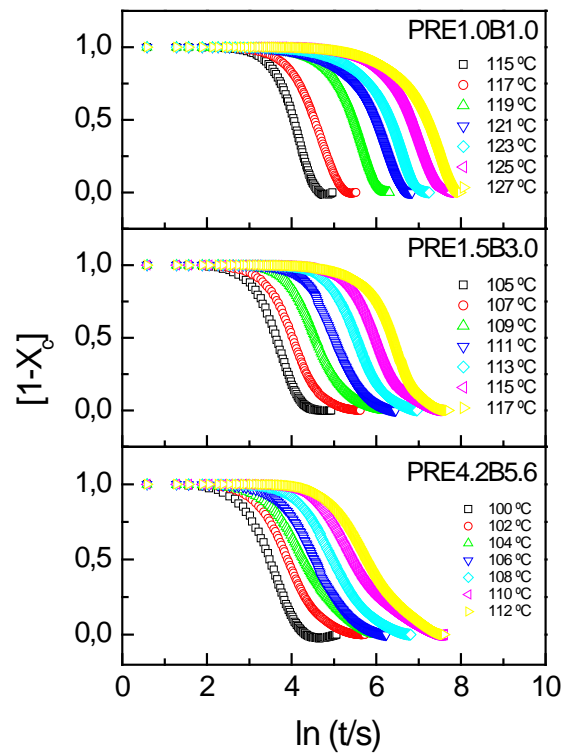


**Figura 5.7:** Evolución de la fracción cristalina no transformada para copolímeros de etileno a las temperaturas indicadas.

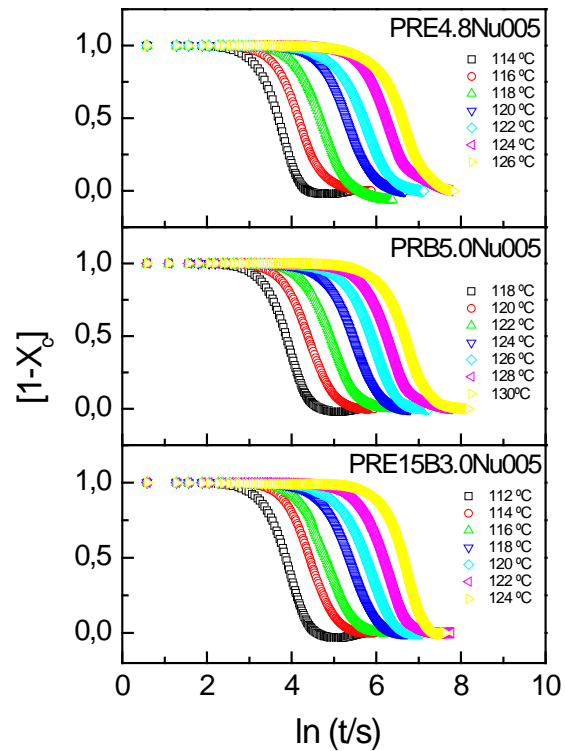


**Figura 5.8:** Evolución de la fracción cristalina no transformada para copolímeros de 1-buteno a las temperaturas indicadas.





**Figura 5.9:** Evolución de la fracción cristalina no transformada para terpolímeros a las temperaturas indicadas.



**Figura 5.10:** Evolución de la fracción cristalina no transformada para copolímeros y terpolímero nucleados a las temperaturas indicadas.

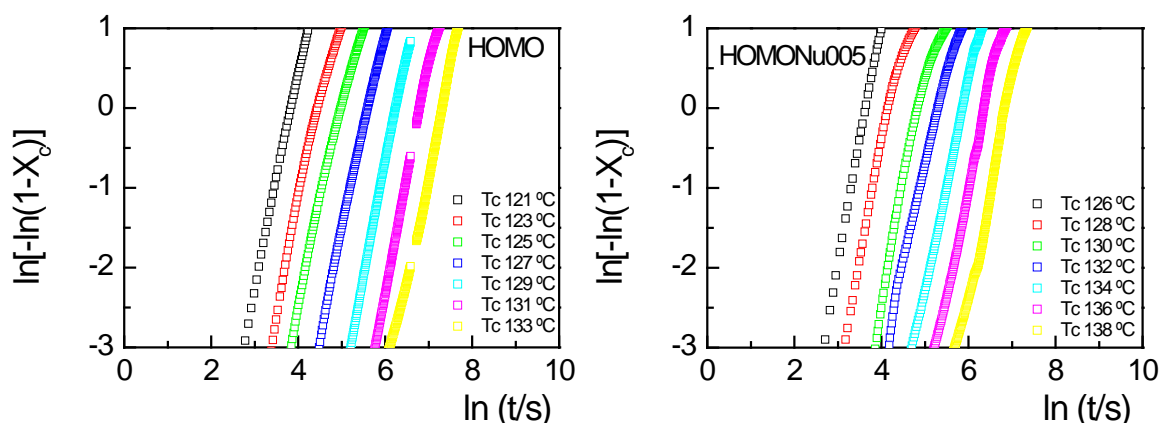
Los copolímeros y terpolímero con agente nucleante nuevamente necesitan temperaturas de cristalización más elevadas que las muestras sin nuclear para velocidades similares. El mecanismo de cristalización es el mismo que se ha comentado previamente. Primero tiene lugar un intervalo de inducción en el que todavía no se ha producido transformación, seguido de una caída o descenso pronunciado que indica que se trata de un proceso autocatalítico. Finalmente el proceso termina en un estado de pseudoequilibrio en el que la transformación avanza muy lentamente.

La representación doble logarítmica del contenido no transformado ( $1-X_c$ ) en función del tiempo (Ecuación 5.8) dará lugar a las rectas que describen la cristalización isoterma, representadas en las Figuras 5.11 – 5.15. Es de destacar una desviación de la linealidad en las gráficas correspondientes a los terpolímeros de la Figura 5.14, la cual puede deberse al hecho de que se producen proporciones crecientes de morfología  $\gamma$ .

A partir de ellas se pueden obtener los parámetros cinéticos  $n$ , ó exponente de Avrami y la constante de velocidad  $k$ . El exponente de Avrami se obtiene a partir de la pendiente de la recta, y proporciona información sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento. La constante de velocidad informa sobre la velocidad de crecimiento cristalino, la cual depende del subenfriamiento del sistema o la temperatura de cristalización, y se obtiene a partir de la ordenada en el origen.

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln k + n \cdot \ln t$$

**Ecuación 5.8**



**Figura 5.11:** Representación de Avrami del homopolímero. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.

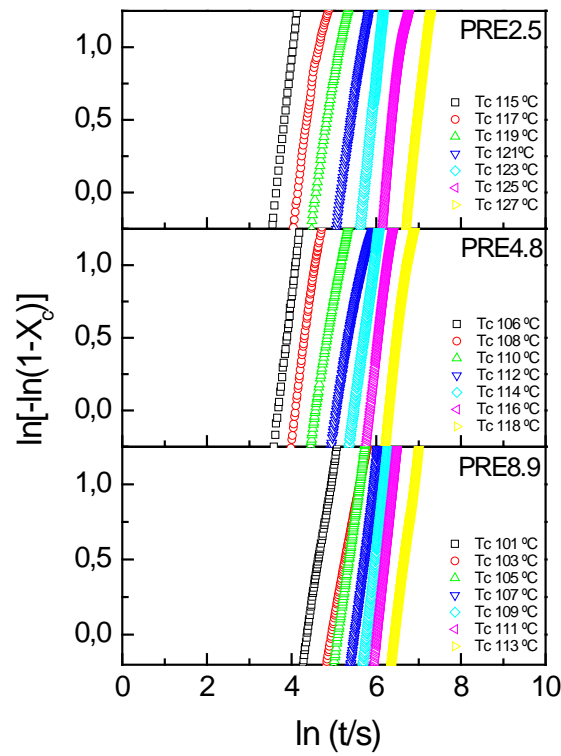


Figura 5.12: Representación de Avrami de los copolímeros de etileno.

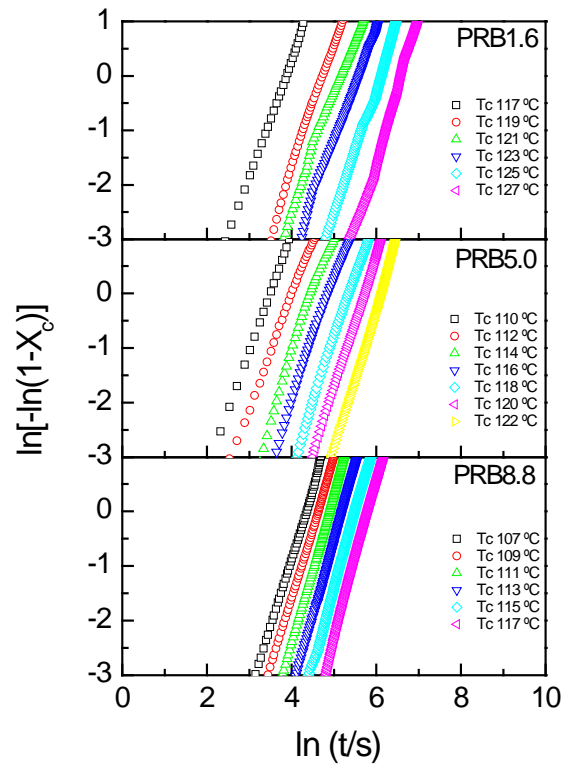


Figura 5.13: Representación de Avrami de los copolímeros de 1-buteno.

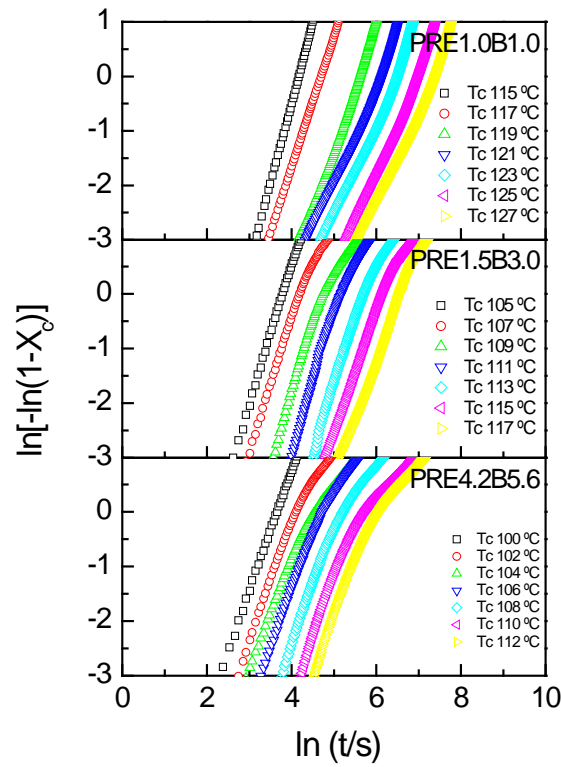


Figura 5.14: Representación de Avrami de los terpolímeros.

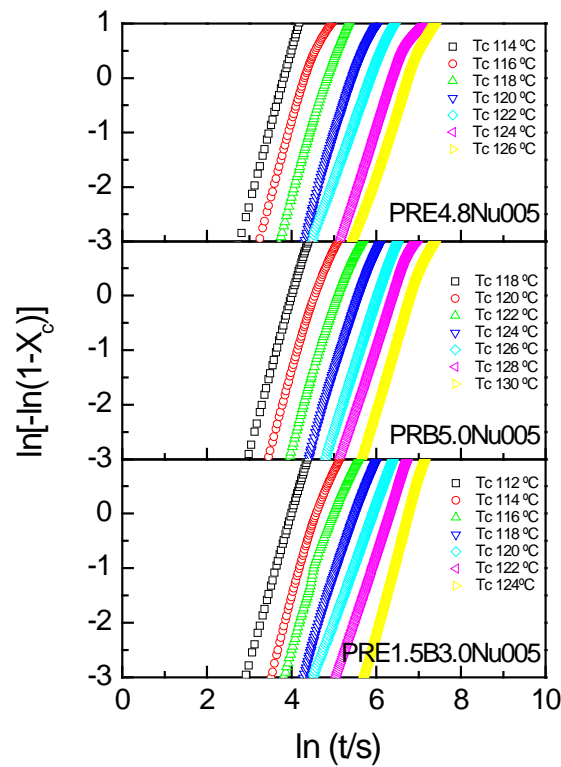


Figura 5.15: Representación de Avrami de los copolímeros y terpolímero nucleados.

En las Tablas 5.3 – 5.7 se recogen los valores de  $n$  y  $k$  obtenidos a partir de la ecuación de Avrami, para cada temperatura de cristalización, así como  $t_{1/2}$ , tiempo necesario para alcanzar el 50% de la conversión cristalina máxima de cada polímero.

En el valor de la constante de velocidad  $k$  se observa una dependencia muy grande de la temperatura de cristalización. Cuanto mayor es el subenfriamiento, mayor es el valor de la constante y por tanto la velocidad del proceso de cristalización. Otro parámetro relacionado con la velocidad del proceso es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión en la cristalinidad,  $t_{1/2}$ , que presenta valores más bajos cuanto menor es la temperatura de cristalización.

Si comparamos los distintos tipos de copolímeros, también es destacable que, para una temperatura de cristalización similar, la cristalización de los copolímeros de 1-buteno es más rápida que la de sus homólogos de etileno o terpolímeros, con similares contenidos en comonomeros. Este resultado está de acuerdo con otros trabajos de la literatura que han descrito una cristalización más rápida de los copolímeros de 1-buteno frente a copolímeros de etileno, siendo ambas más rápidas que las de los copolímeros de 1-hexeno y 1-octeno<sup>5</sup>.

La comparación de los polímeros nucleados frente a los no nucleados señala que, para una misma temperatura de cristalización, la constante de velocidad  $k$  es mayor y el tiempo  $t_{1/2}$  es menor en las muestras nucleadas, un resultado coherente que señala que la cristalización es más rápida en las muestras nucleadas.

En el rango de temperaturas estudiado, el exponente de Avrami del homopolímero no nucleado se encuentra en el rango 2.8 – 3.2, sugiriendo un crecimiento cristalino bidimensional. Otros resultados de la literatura sobre iPP puro han descrito valores algo inferiores, en el intervalo 2.3 – 2.5, indicando que correspondería a una mezcla de mecanismos de nucleación homogéneo y heterogéneo<sup>6</sup>. Los copolímeros de etileno muestran valores de  $n$  entre 2.9 – 3.1, los copolímeros de 1-buteno entre 2.5 – 2.8 y los terpolímeros entre 2.2 – 2.7, todos ellos no nucleados. Estos valores sugieren de nuevo un crecimiento bidimensional y no presentan diferencias reseñables entre sí.

El exponente de Avrami del homopolímero nucleado, adquiere valores muy próximos, en el intervalo 2.6 – 3.3. Este resultado coincide con otros datos de homopolímero nucleado, descritos en la literatura, como es el caso de iPP con montmorillonita que da lugar a valores del exponente de Avrami en el intervalo 2.7 – 3.46. Estos valores corresponden con el típico mecanismo de nucleación heterogénea.

Otros trabajos realizados con polipropileno isotáctico de tipo metalocénico también han descrito diferencias en el exponente de Avrami entre muestras nucleadas y no nucleadas, utilizando un sorbitol como agente nucleante<sup>7,8</sup>. Los homopolímeros metalocénicos, desde el punto de vista de la morfología cristalina, se asemejarían a los copolímeros y terpolímeros de esta memoria, ya que todos ellos presentan coexistencia de las formas cristalinas  $\alpha$  y  $\gamma$ . A diferencia de los resultados descritos en la literatura con iPP metalocénico nucleado con un agente de tipo sorbitol, donde tiene lugar un descenso del exponente de Avrami en las muestras nucleadas respecto a las no nucleadas<sup>7,8</sup>, en los copolímeros y terpolímero estudiados en este trabajo no se han observado diferencias. Este resultado no coincide tampoco con otros trabajos de la literatura previamente discutidos, donde los polímeros nucleados daban lugar a valores de exponente de Avrami superiores a los obtenidos para polímeros no nucleados.

Este estudio revela la complejidad que este análisis tiene en polímeros que presentan varias formas cristalinas, donde es difícil separar la cristalización de formas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . El valor de  $n$ , que proporciona información sobre el tipo de crecimiento cristalino, depende en gran medida de la naturaleza del polímero y sus formas cristalinas, así como del tipo y concentración de agente nucleante. Esta complejidad explicaría las discrepancias encontradas en el valor del exponente de Avrami entre los trabajos descritos y no permite establecer diferencias entre polímeros nucleados y no nucleados.

T <sub>c</sub> (°C)	HOMO			T <sub>c</sub> (°C)	HOMONu005		
	$n$	$k$ (s)	$t_{1/2}$ (s)		$n$	$k$ (s)	$t_{1/2}$ (s)
121	2.8	2.03E-5	40	126	3.3	7.50E-6	33
123	3.1	1.12E-6	71	128	2.9	5.03E-6	55
125	3.2	2.27E-8	124	130	3.6	4.13E-8	108
127	2.9	1.12E-8	234	132	3.3	5.58E-8	171
129	2.9	3.39E-9	448	134	2.6	3.05E-7	309
-	-	-	-	136	2.6	6.82E-8	519
n = 3.0 ± 0.2				n = 3.1 ± 0.4			

**Tabla 5.3:** Parámetros de Avrami para el homopolímero, nucleado y no nucleado.

T <sub>c</sub> (°C)	PRE2.5			T <sub>c</sub> (°C)	PRE4.8			T <sub>c</sub> (°C)	PRE8.9		
	n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)
117	3.5	3.72E-6	55	106	2.7	6.12E-5	34	101	2.7	1.11E-5	66
119	2.8	3.05E-6	84	108	3.1	4.11E-6	52	103	2.5	6.14E-6	113
121	3.1	1.85E-7	150	110	3.3	5.04E-7	81	105	3.1	2.76E-7	136
123	3.2	1.86E-8	264	112	3.3	9.21E-8	133	107	3.0	1.24E-7	204
125	2.9	1.24E-8	462	114	3.3	3.06E-8	201	109	2.9	6.82E-8	274
127	3.3	1.69E-10	780	116	3.0	3.06E-8	308	111	3.2	6.84E-9	366
-	-	-	-	118	2.8	1.86E-8	470	113	2.8	1.68E-8	707
n = 3.1 ± 0.3			n = 3.1 ± 0.2			n = 2.9 ± 0.2					

**Tabla 5.4:** Parámetros de Avrami para los copolímeros de etileno.

T <sub>c</sub> (°C)	PRB1.6			T <sub>c</sub> (°C)	PRB5.0			T <sub>c</sub> (°C)	PRB8.8		
	n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)
117	2.0	3.35E-4	41	110	2.2	5.53E-4	28	107	2.5	1.84E-5	67
119	2.9	1.24E-6	94	112	1.9	4.09E-4	44	109	2.5	9.16E-6	90
121	2.5	3.72E-6	142	114	2.8	5.03E-6	72	111	2.9	9.18E-7	118
123	3.4	2.77E-8	229	116	2.7	2.76E-6	107	113	2.8	4.12E-7	160
125	2.6	2.26E-7	400	118	2.6	9.18E-7	179	115	2.6	1.51E-7	212
127	1.9	2.26E-6	650	120	2.6	3.38E-7	268	117	3.1	1.86E-8	290
-	-	-	-	122	2.6	1.37E-7	392	119	3.1	6.84E-9	407
n = 2.6 ± 0,6			n = 2.5 ± 0.3			n = 2.8 ± 0.3					

**Tabla 5.5:** Parámetros de Avrami para los copolímeros de 1-buteno.

T <sub>c</sub> (°C)	PRE1.0B1.0			T <sub>c</sub> (°C)	PRE1.5B3.0			T <sub>c</sub> (°C)	PRE4.2B5.6		
	n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)
115	2,9	4,55E-6	58	105	2,7	3,36E-5	40	100	2,2	2,74E-4	32
117	2,4	1,23E-5	94	107	2,5	3,04E-5	56	102	2,3	7,48E-5	50
121	2,1	7,50E-6	392	109	2,8	1,85E-6	95	104	2,0	1,36E-4	73
123	2,1	2,76E-6	562	111	2,9	4,12E-7	148	106	2,2	3,71E-5	93
125	1,8	3,72E-6	929	113	3,2	3,06E-8	250	108	2,6	2,26E-6	145
127	1,7	3,72E-6	1333	115	2,5	3,38E-7	392	110	3,0	1,24E-7	230
-	-	-	-	117	2,0	2,26E-6	583	112	3,0	6,82E-8	320
n = 2.2 ± 0.4			n = 2.7 ± 0.4			n = 2.3 ± 0.2					

**Tabla 5.6:** Parámetros de Avrami para los terpolímeros.

T (°C)	PRE4.8Nu005			T (°C)	PRB5.0Nu005			T (°C)	PRE1.5B3.0Nu005		
	n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)		n	k (s)	t <sub>1/2</sub> (s)
114	2.8	1.84E-5	40	118	2.9	9.16E-6	48	112	2.7	1.67E-5	48
116	2.9	4.55E-6	64	120	3.0	2.26E-6	80	114	3.2	6.80E-7	83
118	3.1	9.21E-8	107	122	2.9	4.12E-7	138	116	2.7	1.51E-6	124
120	2.7	4.56E-7	197	124	2.7	4.12E-7	229	118	3.0	1.01E-7	209
122	2.7	2.76E-7	296	126	2.5	3.73E-7	356	120	2.8	1.24E-7	316
124	2.4	1.67E-7	514	128	2.4	2.50E-7	524	122	2.3	3.73E-7	484
126	2.0	9.18E-7	730	130	2.5	3.06E-8	776	124	2.9	3.39E-9	753
n = 2.7 ± 0.4				n = 2.7 ± 0.2				n = 2.8 ± 0.3			

**Tabla 5.7:** Parámetros de Avrami para los copolímeros nucleados.

La ecuación de tipo Arrhenius representada en la Ecuación 5.9 nos permite calcular la energía de activación del proceso. Si aplicamos logaritmos neperianos y representamos  $\ln k^{1/n}$  frente a  $1/RT$ , se puede estimar la energía de activación  $E_D$  mediante la pendiente de la recta obtenida y el valor de  $k_0$  a partir de la ordenada en el origen.

$$k^{1/n} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

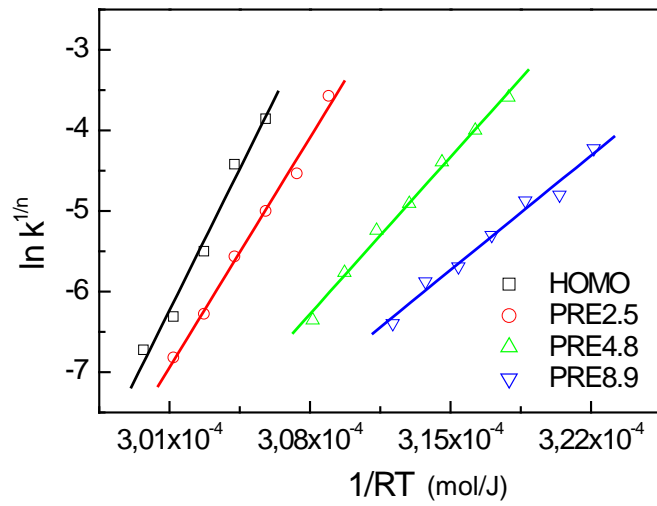
#### Ecuación 5.9

Los resultados para las diversas muestras se observan en la Tabla 5.8, obtenidos a partir de las representaciones correspondientes de las Figuras 5.16 – 5.19. La energía de activación sufre un descenso a medida que aumenta el contenido en comonomero, en los dos tipos de copolímeros y en los terpolímeros. En cuanto a la constante  $k_0$ , aumenta al incrementarse el contenido en comonomero. El valor de  $k_0$  es superior en la gama de los terpolímeros.

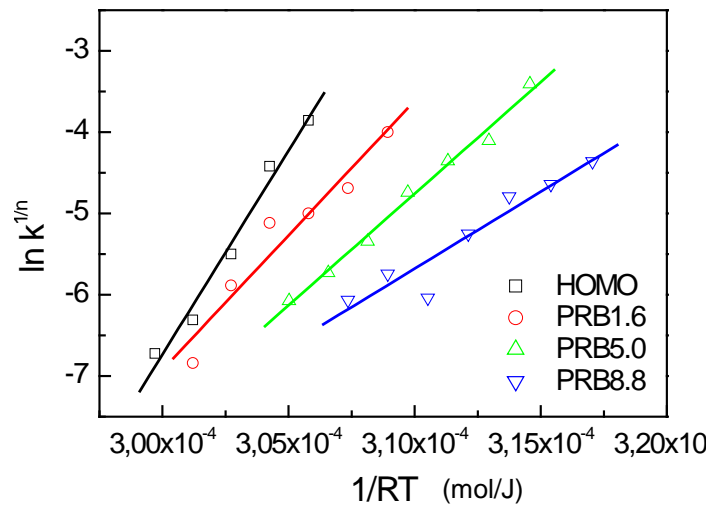
Si comparamos los resultados de los polímeros nucleados frente a los no nucleados, representados en la Figura 5.19, se destaca un descenso en la energía de activación  $E_D$  y un incremento de la constante  $k_0$ , en el caso del homopolímero. La disminución de la energía de activación del proceso indica la bondad del agente nucleante en favorecer la nucleación y el crecimiento de los cristales en el homopolímero  $\beta$ -nucleado.

En los copolímeros y terpolímero el comportamiento es más complejo. La cristalización se ha realizado a temperaturas más altas y coexisten diferentes formas cristalinas por lo que la energía de activación es ligeramente más alta que en las muestras sin nuclear.

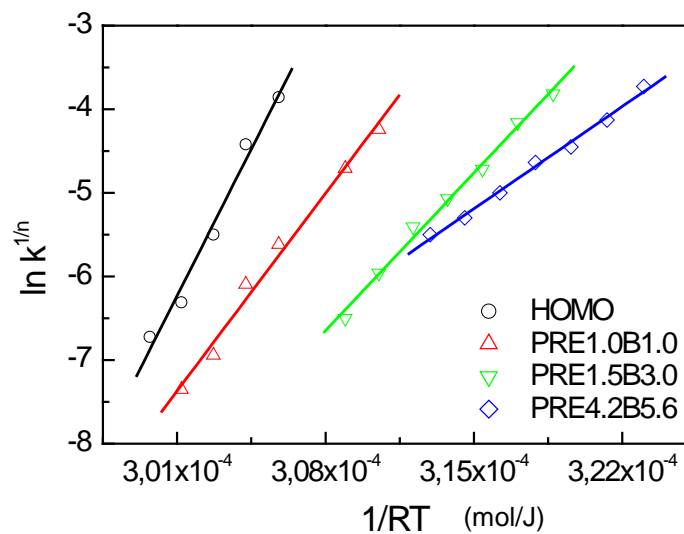




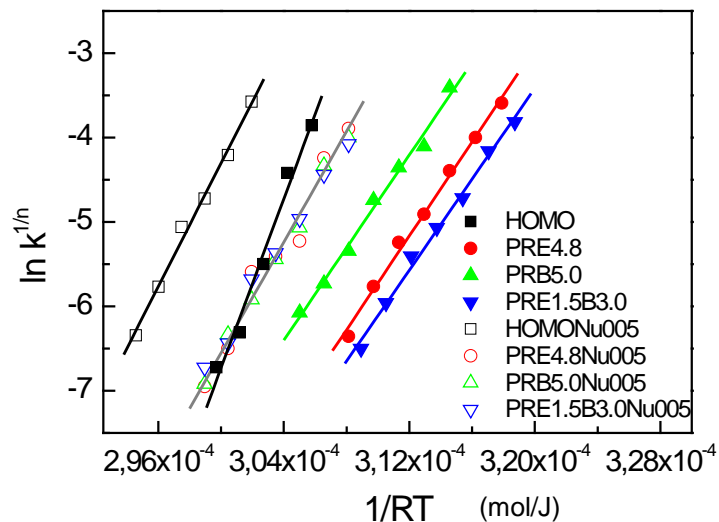
**Figura 5.16:** Representación de la ecuación de Arrhenius a partir de las isothermas. Gama de copolímeros de etileno.



**Figura 5.17:** Representación de la ecuación de Arrhenius a partir de las isothermas. Gama de copolímeros de 1-buteno.



**Figura 5.18:** Representación de la ecuación de Arrhenius a partir de las isothermas. Gama de copolímeros de terpolímeros.



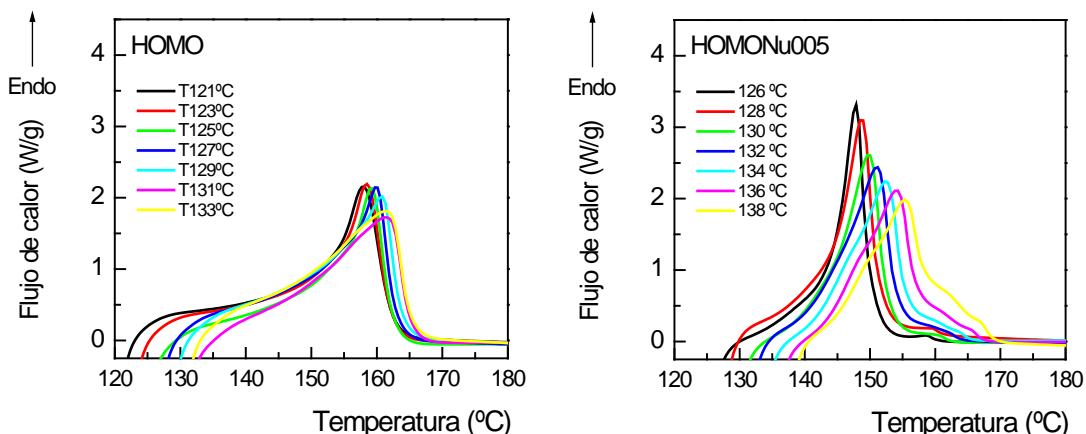
**Figura 5.19:** Representación de la ecuación de Arrhenius a partir de las isotermas. Polímeros nucleados frente a no nucleados.

Muestra	Ec Arrhenius	
	$E_D$ (kJ/mol)	$\ln k_0$
HOMO	501373	5.66E-69
PRE2.5	407376	5.40E-57
PRE4.8	278256	1.13E-40
PRE8.9	202827	5.80E-31
PRB1.6	330940	7.51E-47
PRB5.0	274598	9.22E-40
PRB8.8	189198	1.15E-28
PRE1.0B1.0	337425	4.91E-48
PRE1.5B3.0	269676	1.09E-39
PRE4.2B5.6	174767	6.88E-27
HOMONu005	365201	3.54E-50
PRE4.8Nu005	328237	2.44E-46
PRB5.0Nu005	328237	2.44E-46
PRE1.5B3.0Nu005	328237	2.44E-46

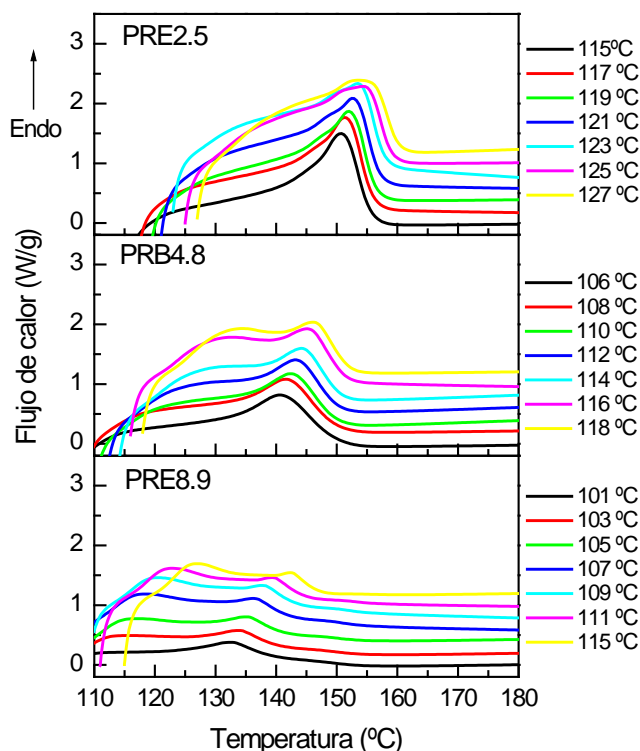
**Tabla 5.8:** Estimación parámetros de Arrhenius.

### 5.2.2. Fusiones después de cristalizaciones isotermas

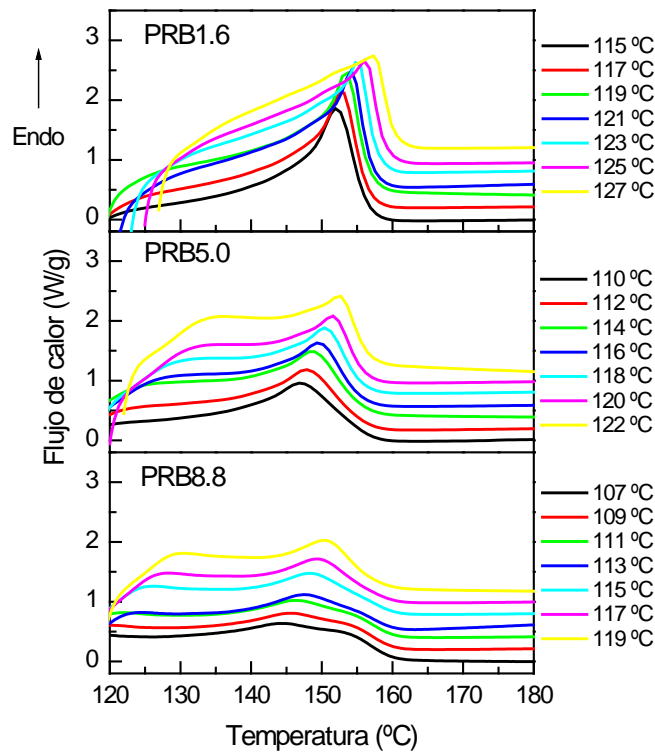
Se han realizado las fusiones de las muestras tras sus respectivas cristalizaciones isotermas, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Las endotermas obtenidas se representan en la Figura 5.20 para el homopolímero, Figura 5.21, Figura 5.22 y Figura 5.23 para copolímeros y terpolímero sin nuclear y en la Figura 5.24 para los polímeros nucleados.



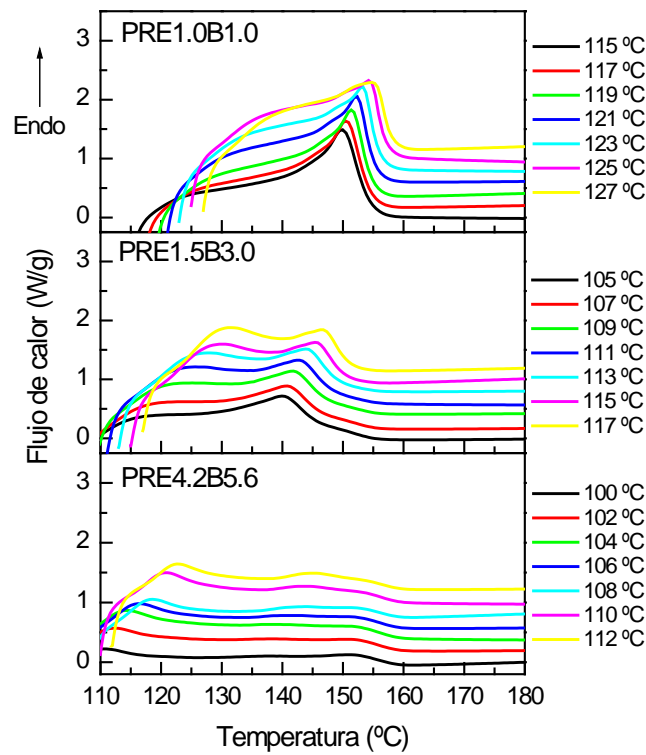
**Figura 5.20:** Curvas de fusión del homopolímero correspondiente a las cristalizaciones isotermas. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.



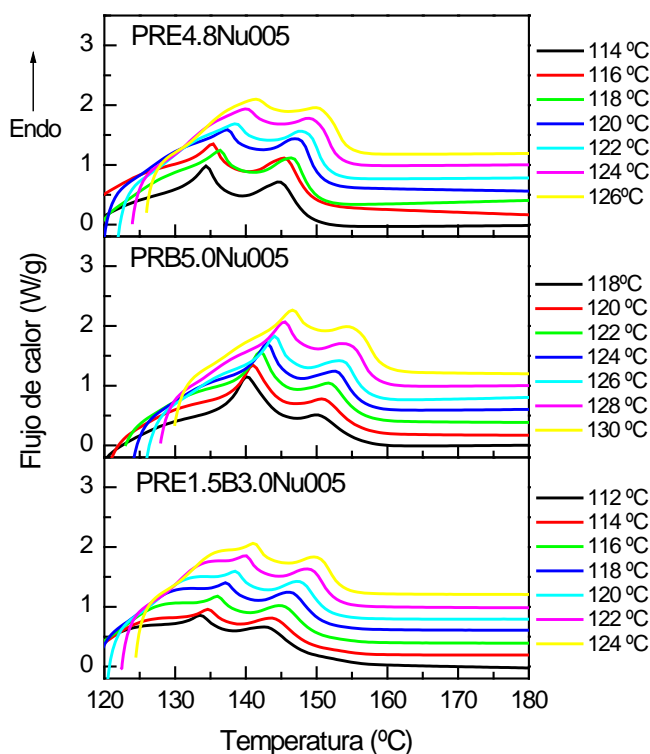
**Figura 5.21:** Curvas de fusión de los copolímeros de etileno correspondientes a las cristalizaciones isotermas.



**Figura 5.22:** Curvas de fusión de los copolímeros de 1-buteno correspondientes a las cristalizaciones isoterma.



**Figura 5.23:** Curvas de fusión de los terpolímeros correspondientes a las cristalizaciones isoterma.



**Figura 5.24:** Curvas de fusión de los copolímeros y terpolímero nucleados correspondientes a las cristalizaciones isoterma.

En el homopolímero representado en la Figura 5.20 sólo se observa un pico de fusión, correspondiente a la forma monoclinica  $\alpha$ . Es de destacar que los máximos de temperatura se desplazan a temperaturas más elevadas a medida que se incrementa la temperatura de cristalización, debido a que, cuanto más alta es la temperatura de cristalización, más grandes y perfectos son los cristales y por tanto, fundirán a temperaturas superiores.

Los copolímeros y el terpolímero no nucleados presentan endotermas más anchas que revelan una mayor complejidad cristalina. Como se ha identificado mediante difracción de rayos X en el Capítulo 3 estos polímeros presentan la forma cristalina ortorrómbica  $\gamma$ , además de monoclinica  $\alpha$ . La forma  $\gamma$  funde a temperaturas inferiores a la forma  $\alpha$  y en las gráficas que nos ocupan aparece como un hombro o ensanchamiento a menor temperatura que el pico principal. A medida que se incrementa la temperatura de cristalización el pico correspondiente a la modificación  $\gamma$  se hace más importante, dado que esta morfología es termodinámicamente más estable y se ve favorecida por temperaturas elevadas y velocidades lentas de cristalización.

Las curvas de fusión del homopolímero nucleado, representadas en la Figura 5.20, presentan un pico mayoritario a menor temperatura que corresponde a la morfología  $\beta$ ,

seguido de una endoterma más pequeña y menos definida que correspondería a la forma  $\alpha$ . A su vez, cuando la temperatura de cristalización aumenta aparece un hombro a temperaturas menores. Si comparamos este termograma de fusión con el que se obtiene en el Capítulo 4 (4.3.4. Influencia de la temperatura de fusión en los parámetros térmicos) son bastante similares, si bien se diferencian en la distinta velocidad de calentamiento utilizada, ya que en este caso se realiza a 20 °C/min, mientras que en el Capítulo 4 se realiza a 10 °C/min.

Como se ha descrito, los cristales  $\beta$  presentan una gran dependencia de la temperatura y está generalmente aceptado que, para el homopolímero, en el rango de temperatura 110-140 °C, la formación de cristales  $\beta$  está favorecida respecto a la cristalización  $\alpha$ <sup>9,10,11,12,13,14,15</sup>. Además pueden sufrir procesos de perfeccionamiento cristalino  $\beta_1\beta_2$  que darían lugar a dos bandas de fusión solapadas<sup>16,17,18</sup>, así como recristalizaciones  $\beta\alpha$ , especialmente cuando la temperatura de cristalización es superior a 140 °C<sup>19</sup>.

En la Figura 5.20 se puede observar la presencia de recristalización  $\beta\alpha$ , especialmente a medida que se incrementa la temperatura de cristalización, ya que el pico correspondiente a la modificación monoclinica  $\alpha$  aumenta su intensidad. A las temperaturas estudiadas también se detecta presencia de dos tipos de morfología  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , como ha descrito Varga *et al*<sup>16</sup>. La presencia de estos dos tipos de forma  $\beta$  está determinada por las condiciones de transformación así como por la concentración de  $\beta$ -nucleante utilizada y el tipo de  $\beta$ -nucleante. Cuando la temperatura de cristalización es lenta, solo se observa un único pico para la morfología trigonal, que correspondería las estructuras  $\beta_2$  más estables. Sin embargo, si se incrementa la temperatura, se forman estructuras  $\beta_1$ , las cuales, cuando son sometidas a fusión en un calorímetro, sufren procesos de recristalización  $\beta_1\beta_2$  y dan lugar a dos bandas de fusión solapadas<sup>20,21</sup>. Este mismo efecto también se ha observado en el Capítulo 4, por lo que los resultados son coherentes.

En el caso de los copolímeros y el terpolímero nucleados de la Figura 5.24, se observa la presencia de dos picos anchos. Tal y como se ha comprobado mediante difracción de rayos X y de nuevo se ha comentado en el Capítulo 4, el máximo que aparece a mayor temperatura se debe a la presencia del polimorfo  $\alpha$ , mientras que el pico de menor temperatura se debe a la fusión de cristales  $\beta$ . Existe además una tercera forma cristalina,  $\gamma$ , la cual funde a una temperatura intermedia entre las formas  $\alpha$  y  $\beta$ , solapándose con ellas. Estos polímeros muestran, al igual que el homopolímero, la presencia de recristalización  $\beta\alpha$ , ya que a medida que se incrementa la temperatura de cristalización, la banda de fusión de mayor temperatura aumenta su intensidad. Por el contrario, no es

posible detectar los fenómenos de perfeccionamiento cristalino  $\beta_1\beta_2$  que se han descrito en el homopolímero debido a que la complejidad estructural que supone la coexistencia de tres formas cristalinas conduce a bandas anchas y solapadas.

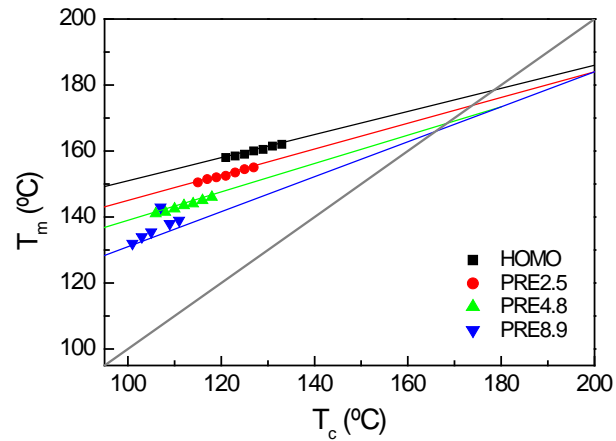
### 5.2.3. Determinación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico

A partir de las fusiones anteriores, la determinación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico  $T_m^0$  se obtiene a partir de la extrapolación de la recta  $T_m = T_c$ , tal y como se representa en las Figuras 5.25 – 5.31, mediante el método de Hoffman y Weeks<sup>22</sup>. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 5.9. El terpolímero de mayor contenido PRE4.2B5.6 presenta una endoterma de fusión poco definida por lo que no permite determinar su  $T_m^0$ .

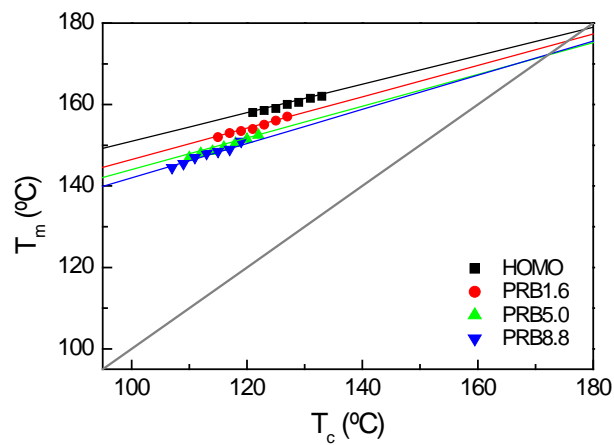
Como principal conclusión se destaca que  $T_m^0$  disminuye a medida que aumenta la concentración de comonómero. Este resultado es coherente con lo esperado, y concuerda con los datos recogidos en el Capítulo 3 en los que se indica una disminución de la temperatura de fusión a medida que se incrementa la concentración de comonómero, debido a que la introducción de un defecto estructural conduce a un mayor grado de imperfección cristalina.

En las muestras nucleadas se ha intentado obtener un valor de  $T_m^0$  para los cristales  $\alpha$  y  $\beta$ . En el caso del homopolímero no es posible obtener un valor para cada morfología, pues la fusión de los dos tipos de cristales está solapada y, la proporción de cada una de ellas depende de la temperatura de cristalización. En el caso de los copolímeros y el terpolímero nucleados el valor de  $T_m^0$  a partir de los cristales monoclinicos es similar al obtenido en las mismas muestras no nucleadas, lo que indica que este valor es independiente de la adición del agente  $\beta$ -nucleante. Esta conclusión se encuentra en línea con el trabajo desarrollado por López Majada sobre polipropileno isotáctico con un agente  $\alpha$ -nucleante<sup>23</sup>.

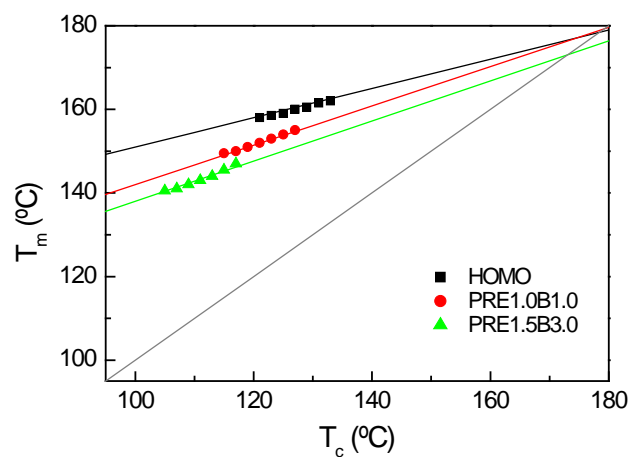
No obstante los valores obtenidos presentan algunas incertidumbres debido a la presencia de polimorfismo y a la dificultad de separar los procesos de recristalización, por lo que estos resultados deben tratarse con precaución. Varga *et al* intentan obtener valores de  $T_m^0$  para una serie de copolímeros de propileno- $\alpha$ -olefina llegando a idénticas conclusiones<sup>16</sup>.



**Figura 5.25:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Gama de copolímeros de etileno. Cristalización  $\alpha$ .

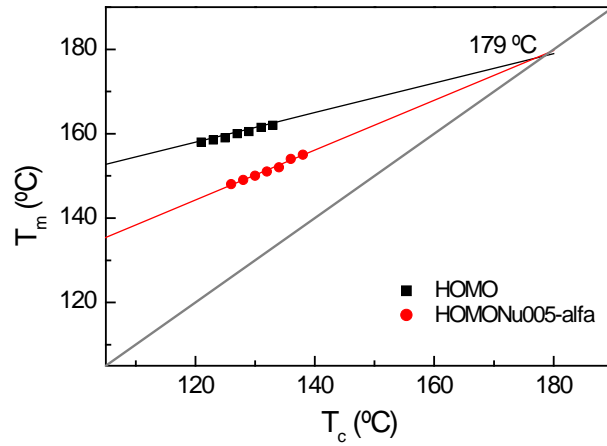


**Figura 5.26:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Gama de copolímeros de 1-buteno. Cristalización  $\alpha$ .

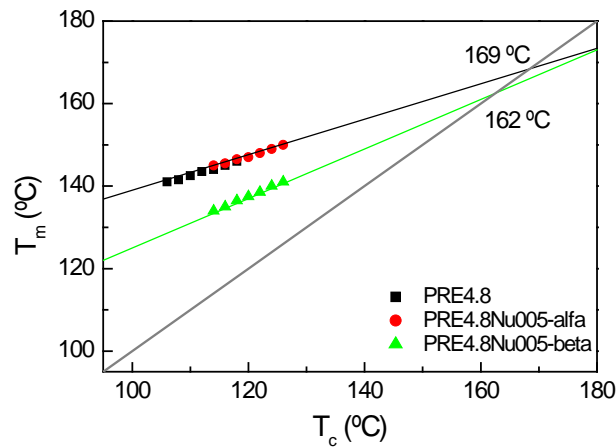


**Figura 5.27:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Gama de terpolímeros. Cristalización  $\alpha$ .

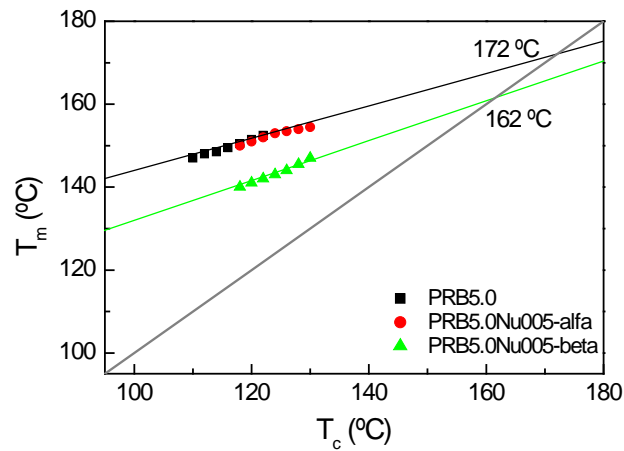




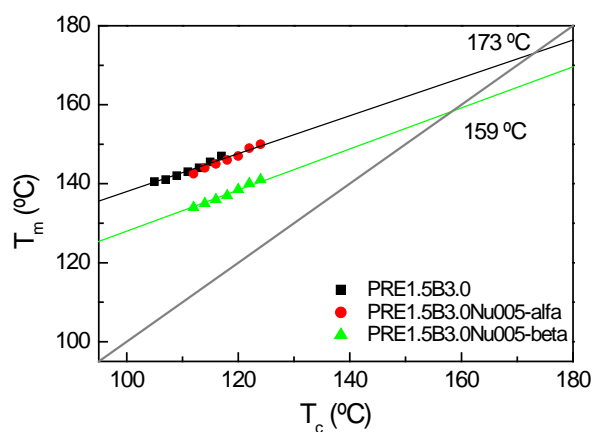
**Figura 5.28:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Homopolímero nucleado y no nucleado.



**Figura 5.29:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Copolímero de etileno PRE4.8 nucleado y no nucleado.



**Figura 5.30:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Copolímero de 1-buteno PRB5.0 nucleado y no nucleado.



**Figura 5.31:** Estimación de la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico ( $T_m^0$ ). Terpolímero PRE1.5B3.0 nucleado y no nucleado.

Producto	$T_m^0$	
	$\alpha$	$\beta$
HOMO	179	-
PRE2.5	174	-
PRE4.8	167	-
PRE8.9	165	-
PRB1.6	176	-
PRB5.0	172	-
PRB8.8	172	-
PRE1.0B1.0	179	-
PRE1.5B3.0	173	-
PRE4.2B5.6	ND	-
HOMONu005	179	
PRE4.8Nu005	169	162
PRB5.0Nu005	172	162
PRE1.5B3.0Nu005	173	169

**Tabla 5.9:** Temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico,  $T_m^0$ . ND: No determinada.

#### 5.2.4. Cristalización no isoterma

La mayoría de las aproximaciones para describir las cinéticas de cristalización no isotermas se basan en la ecuación de Avrami, utilizando diversos tratamientos<sup>24,25,26,27</sup>, entre los que destaca el modelo desarrollado por Ozawa<sup>24</sup>. Los estudios de cristalización bajo condiciones no isotermas son especialmente interesantes ya que se acercan o equivalen a las condiciones de procesamiento de polímeros a escala industrial, donde la cristalización se produce en condiciones dinámicas.

Ozawa considera que la cristalización tiene lugar a una velocidad de enfriamiento constante y que la cristalización a una temperatura dada se origina a partir de una distribución de núcleos que crecen a una velocidad constante. Bajo estas condiciones la transformación alcanzada a una velocidad de enfriamiento  $v$ , viene dada por la expresión:

$$X(t) = 1 - e^{-\frac{kT}{v^n}}$$

**Ecuación 5.10**

La expresión logarítmica de esta ecuación es la siguiente:

$$-\ln(1 - X_c) = \frac{k(T)}{v^n}$$

**Ecuación 5.11**

La representación doble logarítmica del contenido no transformado ( $1-X_c$ ) en función de  $1/v$ , dará lugar a las rectas que describen la cristalización no isoterma, a partir de las cuales se pueden obtener los parámetros cinéticos  $n$ , ó exponente de Avrami y  $k(T)$ , la función de enfriamiento.

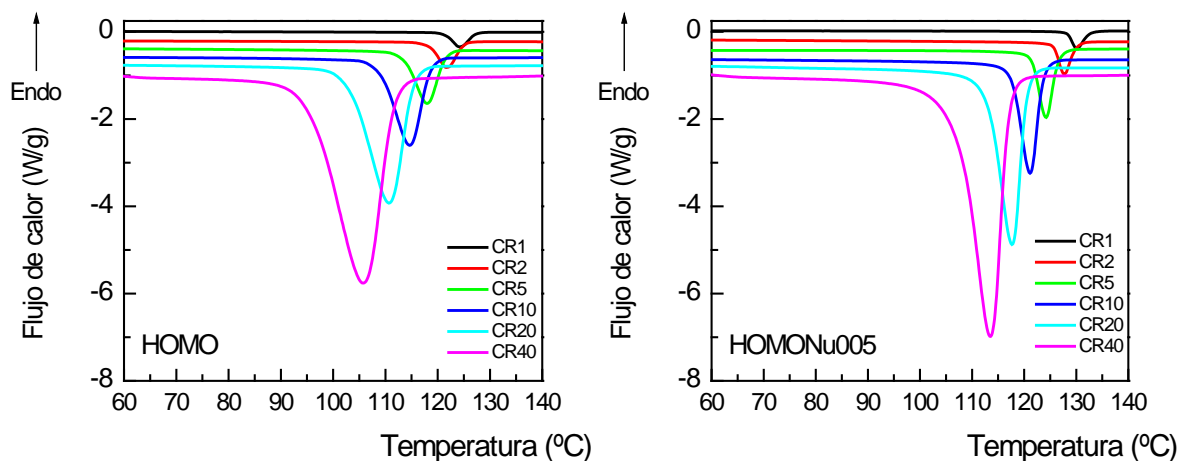
$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln k(T) + n \cdot \ln \frac{1}{v}$$

**Ecuación 5.12**

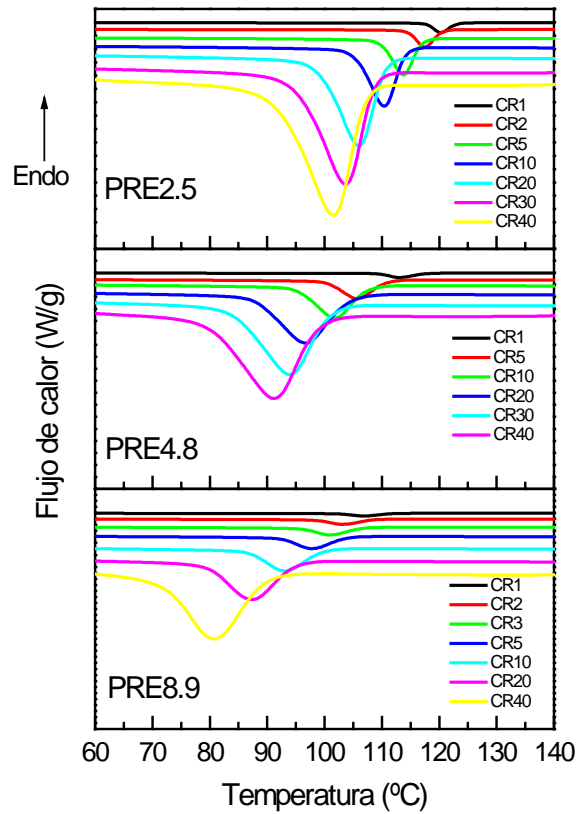
Este planteamiento no considera la cristalización secundaria, ya que la cristalización ocurre en condiciones no isotermas, por ello el valor de  $n$  puede disminuir. También se desestima la longitud de plegamiento de la cadena polimérica, que es función de la temperatura, ya que en la mayoría de antecedentes bibliográficos este factor no tiene un efecto significativo.

La cristalización dinámica desde el fundido de las tres gamas de copolímeros de polipropileno (copolímeros de etileno, copolímeros de 1-buteno y terpolímeros) ha sido realizada a velocidades de enfriamiento comprendidas entre 1 y 40 °C/min. Primeramente los polímeros han sido llevados hasta el fundido a unos 30 °C por encima de su temperatura de fusión, para posteriormente enfriar a la velocidad deseada (entre 1 y 40 °C/min) hasta alcanzar 50 °C. Una vez terminado el proceso de cristalización, se lleva nuevamente el polímero hasta la fusión a una velocidad de 20 °C/min, manteniéndose durante 2 minutos en estado fundido, para enfriarse de nuevo a la siguiente velocidad deseada y así sucesivamente.

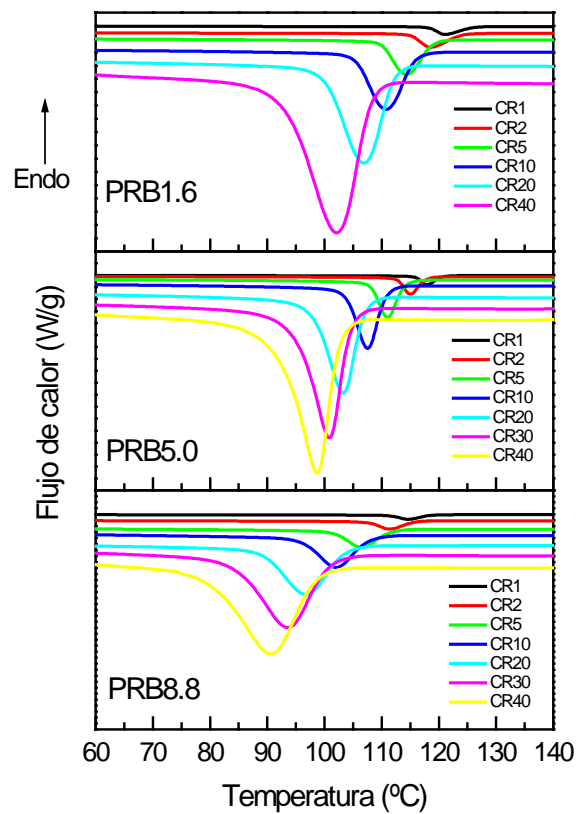
Las curvas de cristalización se presentan en las Figuras 5.33 – 5.35 para cada una de estas gamas, sin nuclear. En ellas se observa principalmente un descenso de la temperatura de cristalización a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. La Figura 5.36 representa las curvas de cristalización de los copolímeros y terpolímero nucleados. Las curvas correspondientes al homopolímero de referencia se recogen en la Figura 5.32.



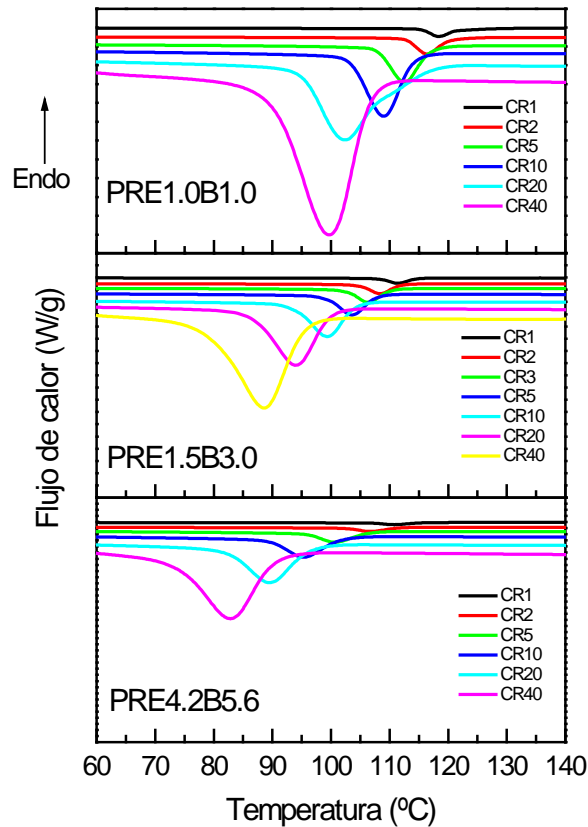
**Figura 5.32:** Curvas de cristalización desde el fundido del homopolímero a las velocidades de cristalización indicadas. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.



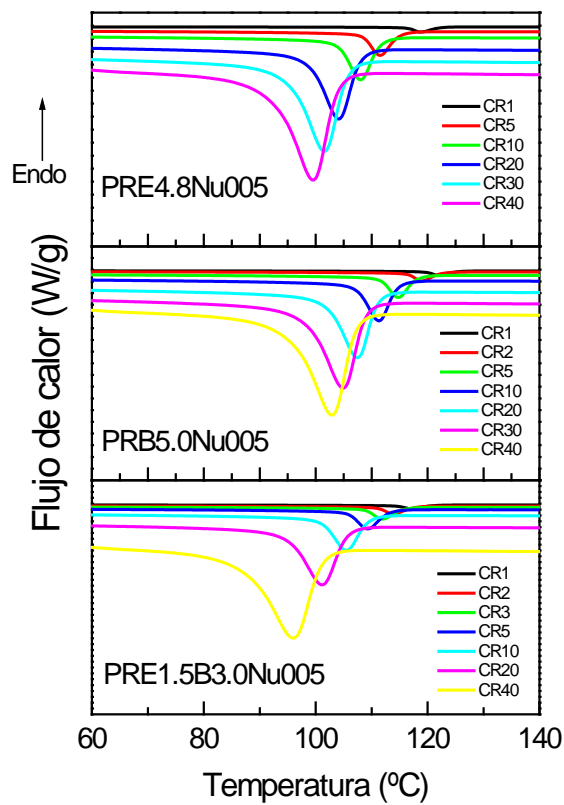
**Figura 5.33:** Curvas de cristalización desde el fundido de copolímeros de etileno a las velocidades de cristalización indicadas.



**Figura 5.34:** Curvas de cristalización desde el fundido de copolímeros de 1-buteno a las velocidades de cristalización indicadas.



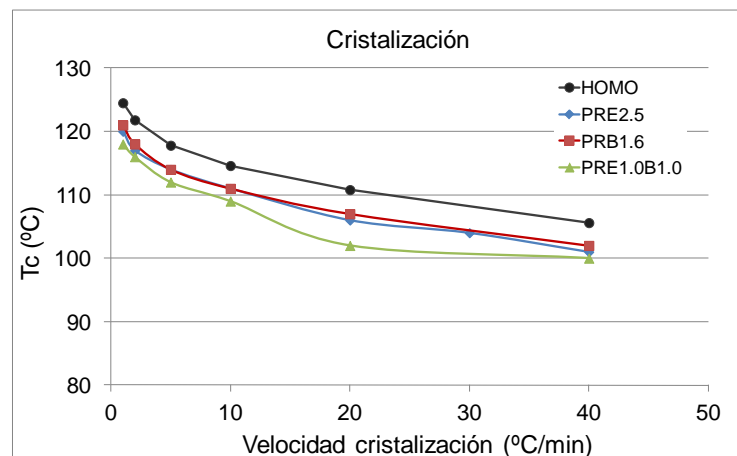
**Figura 5.35:** Curvas de cristalización desde el fundido de terpolímeros a las velocidades de cristalización indicadas.



**Figura 5.36:** Curvas de cristalización desde el fundido de polímeros nucleados a las velocidades de cristalización indicadas.

Dicha tendencia se observa claramente al graficar el mínimo de la exoterma o temperatura de cristalización frente a la velocidad de enfriamiento, revelando una disminución exponencial, como se recoge en las Figuras 5.37 – 5.39. Si comparamos el comportamiento por familia, destacamos que a bajos contenidos de comonómero la temperatura de cristalización es idéntica en copolímeros de etileno y de 1-buteno, y ligeramente inferior en terpolímeros, para todas las velocidades de cristalización. Sin embargo cuando el contenido en comonómero es medio o alto, la temperatura de cristalización de los copolímeros de 1-buteno, a todas las velocidades de cristalización, es más elevada que en el caso de copolímeros de etileno y terpolímeros.

Este comportamiento nos indica que cuando la concentración de comonómero es baja, tanto etileno como 1-buteno se incorporan a la red cristalina en una proporción muy similar. En el caso de los terpolímeros la incorporación de dos tipos de comonómeros introduce un desorden mayor en la cadena, lo que produce una mayor imperfección cristalina, de ahí sus menores valores de temperatura de cristalización. Adicionalmente, hay que tener en cuenta que se producen cantidades distintas de forma gamma según el caso.



**Figura 5.37:** Evolución de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento para los copolímeros con bajo contenido en comonómero.

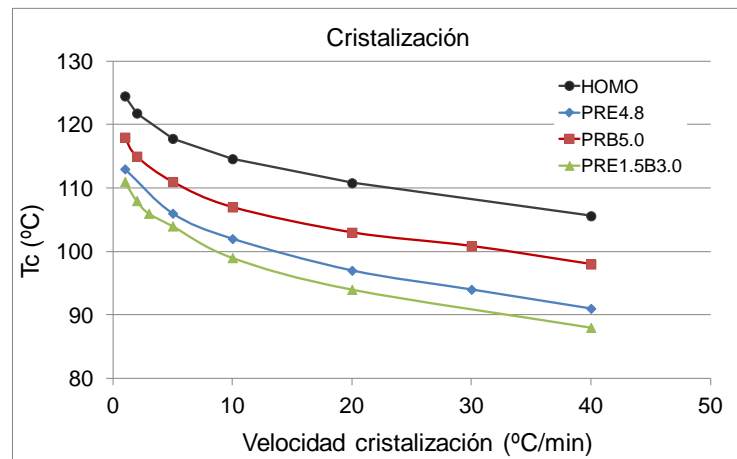


Figura 5.38: Evolución de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento para los copolímeros con contenido medio en comonómero.

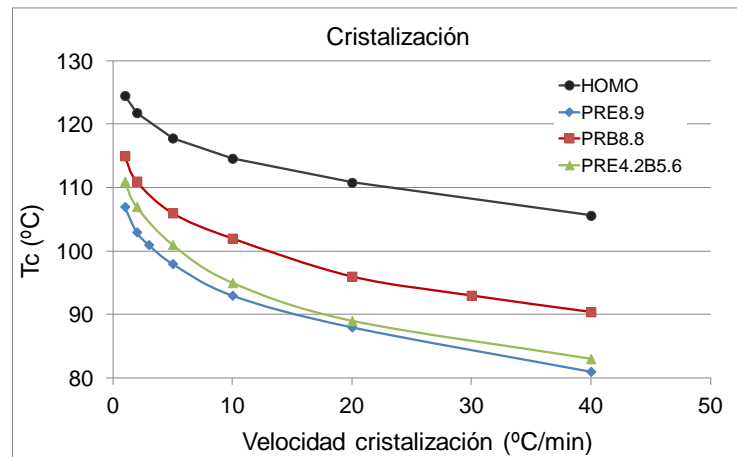


Figura 5.39: Evolución de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento para los copolímeros con alto contenido en comonómero.

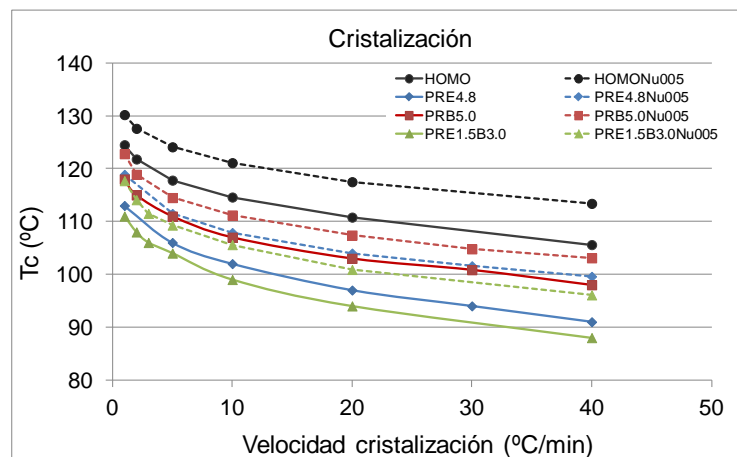
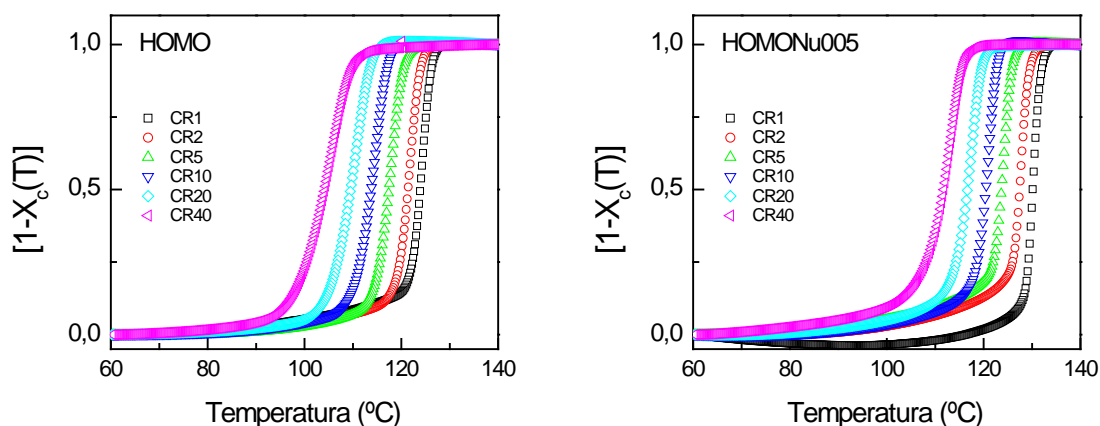


Figura 5.40: Evolución de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento para los polímeros nucleados frente a los no nucleados.

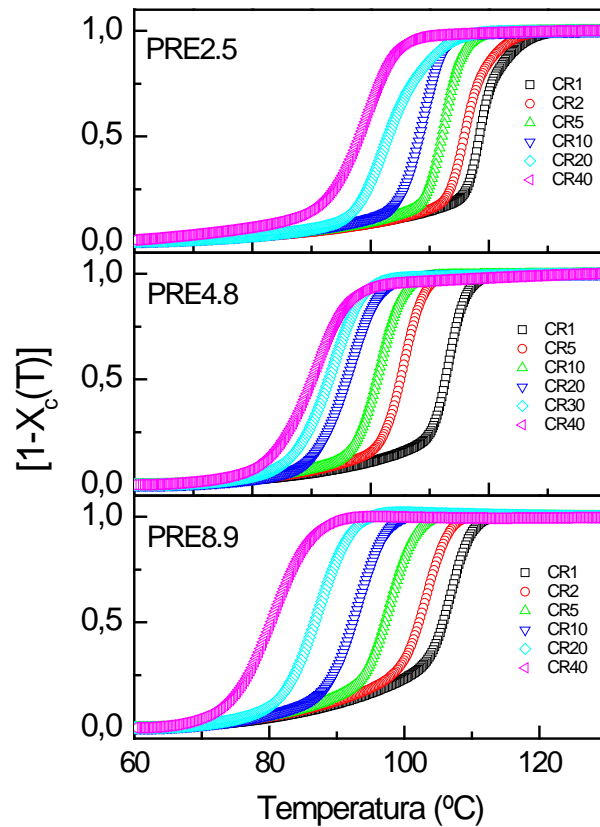


Es de destacar también un comportamiento particular en el caso de los terpolímeros, ya que cuando el contenido es elevado sus temperaturas de cristalización se sitúan por encima de los copolímeros de etileno en todo el rango de velocidades de cristalización analizadas.

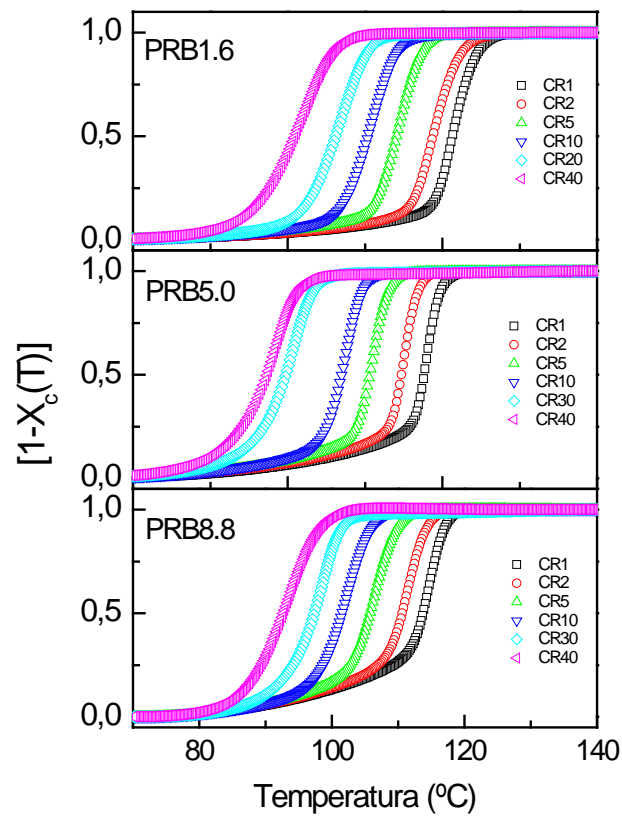
El desarrollo de la transformación como función de la temperatura, determinado a partir de las exotermas de las Figuras 5.33 – 5.35 se muestran en las Figuras 5.42 – 5.44. Las curvas resultantes presentan una forma sigmoïdal, donde el punto de inflexión coincide con el mínimo de las exotermas obtenidas por calorimetría. Todas ellas presentan la misma forma lo que indica que la cristalización tiene lugar bajo los mismos mecanismos de nucleación y crecimiento para todas las velocidades estudiadas.



**Figura 5.41:** Representación de  $[1-X_c]$  a cada temperatura de cristalización para el homopolímero. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.



**Figura 5.42:** Representación de  $[1-X_c]$  a cada temperatura de cristalización para los copolímeros de etileno.



**Figura 5.43:** Representación de  $[1-X_c]$  a cada temperatura de cristalización para los copolímeros de 1-buteno.

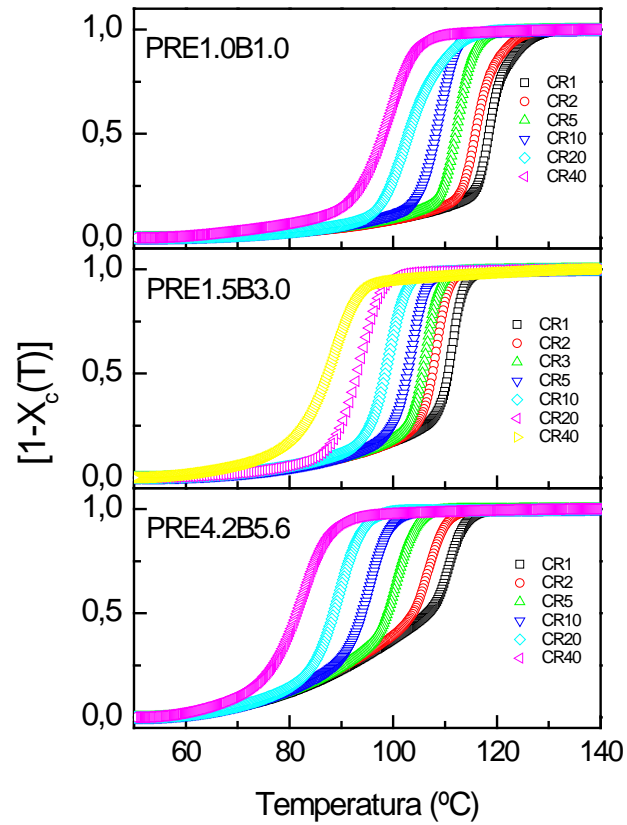


Figura 5.44: Representación de  $[1-X_c]$  a cada temperatura de cristalización para los terpolímeros.

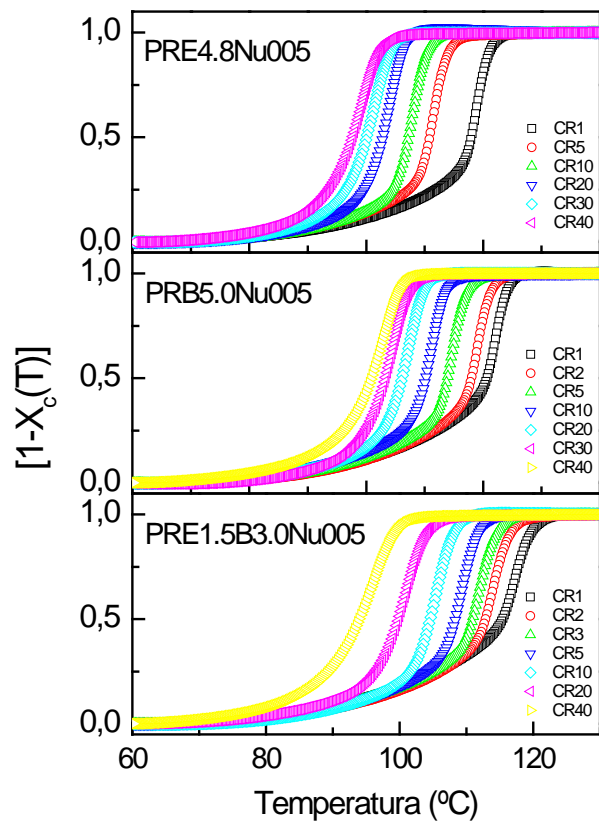


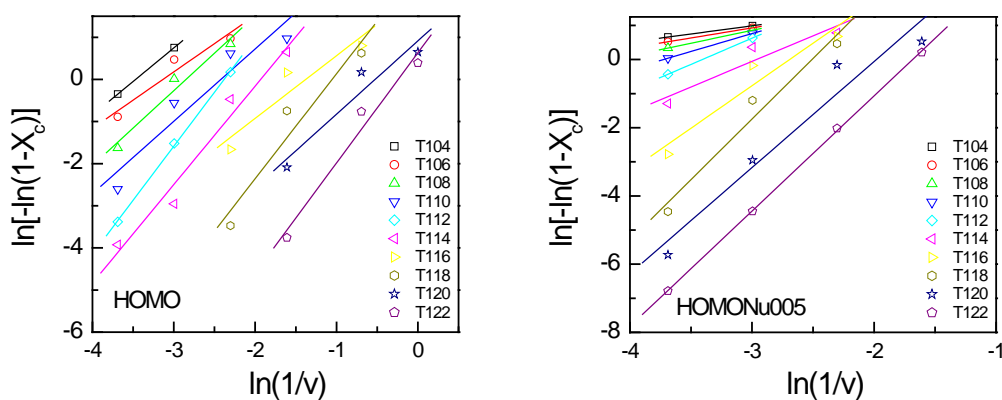
Figura 5.45: Representación de  $[1-X_c]$  a cada temperatura de cristalización para los polímeros nucleados.

La representación doble logarítmica del contenido no transformado ( $1-X_c$ ) en función de  $1/v$ , da lugar a las rectas de las Figuras 5.46 – 5.50 que describen la cristalización isoterma. A partir de ellas se pueden obtener los parámetros cinéticos  $n$ , ó exponente de Avrami y  $k(T)$ , la función de enfriamiento, los cuales se recogen en las Tablas 5.11 – 5.13. Este comportamiento lineal del polipropileno ha sido descrito en la bibliografía<sup>28</sup>, si bien no es aplicable a todas las poliolefinas. El polietileno por ejemplo no da lugar a un comportamiento lineal, por lo que su cristalización isoterma no puede seguir el tratamiento de Ozawa.

Se puede decir que en los polímeros estudiados, los copolímeros de etileno y los copolímeros de 1-buteno presentan un comportamiento lineal acorde con el tratamiento de Ozawa. En el caso de los terpolímeros se observa un comportamiento más irregular.

Las variaciones del exponente de Avrami,  $n$ , para cada una de las familias de copolímeros estudiadas no varía significativamente; únicamente cabe resaltar un comportamiento más irregular en el caso de los terpolímeros que en los copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno. Este comportamiento similar indica que el mecanismo de nucleación y crecimiento no se modifica durante la cristalización no isoterma, se produce una nucleación homogénea y un crecimiento tridimensional del cristal.

Por otro lado, la función de enfriamiento  $k(T)$ , determinada para cada temperatura, muestra un descenso al incrementarse la temperatura, como se muestra en las Figuras 5.46 – 5.51. Esta dependencia exponencial de la constante de enfriamiento  $k(T)$  con la temperatura ha sido también encontrada para otros polímeros<sup>29,30,31</sup>.



**Figura 5.46:** Representación de Ozawa,  $\ln[-\ln(1-X_c(T))]$  para el homopolímero. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.

T <sub>c</sub> (°C)	HOMO		HOMONu005	
	n	ln k(T)	n	ln k(T)
104	1.5	5.5	0.5	2.4
106	1.3	4.2	0.6	2.7
108	1.8	5.1	0.8	3.1
110	1.7	4.1	1.0	3.9
112	2.6	6.1	1.5	5.2
114	2.3	4.5	1.5	4.4
116	1.5	2.1	2.4	6.7
118	2.5	2.6	3.6	8.9
120	1.7	0.9	3.1	6.2
122	2.6	0.6	3.8	5.7

Tabla 5.10: Parámetros de la ecuación de Ozawa para el homopolímero, no nucleado y nucleado.

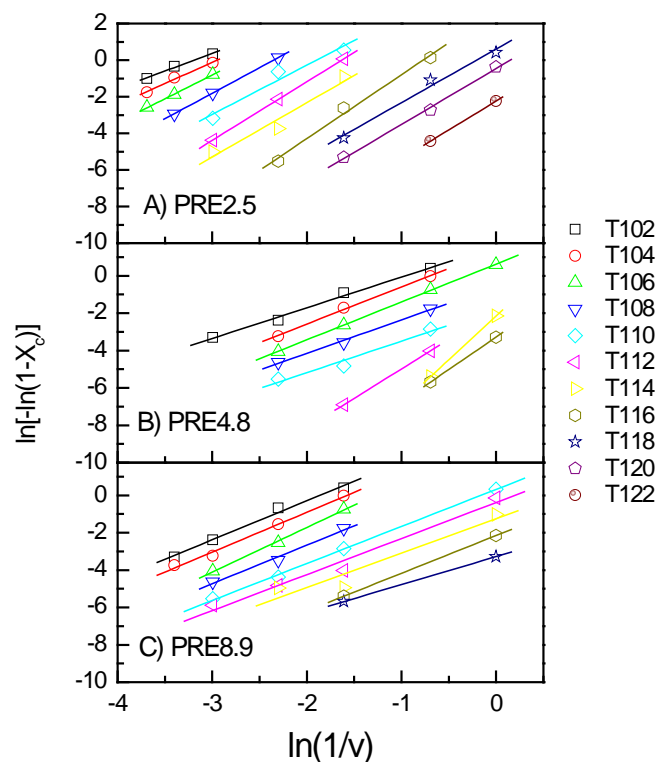


Figura 5.47: Representación de Ozawa,  $\ln[-\ln(1-X_c(T))]$  para los copolímeros de etileno.

T <sub>c</sub> (°C)	PRE2.5		PRE4.8		PRE8.9	
	n	ln k(T)	n	ln k(T)	n	ln k(T)
102	1.9	6.1	1.6	1.6	2.1	3.9
104	2.3	6.8	2.0	1.4	2.1	3.4
106	2.6	7.0	2.0	0.6	2.4	3.1
108	2.8	6.6	1.8	-0.6	2.1	1.5
110	2.7	5.1	1.7	-1.8	2.0	0.3
112	3.2	5.2	3.2	-1.8	1.9	-1.0
114	3.0	3.6	4.7	-2.2	1.8	-1.3
116	3.5	2.7	3.5	-3.3	2.0	-2.2
118	2.9	0.6	-	-	1.5	-3.3
120	3.1	-0.5	-	-	-	-
122	3.2	-2.2	-	-	-	-

Tabla 5.11: Parámetros de la ecuación de Ozawa para los copolímeros de etileno.

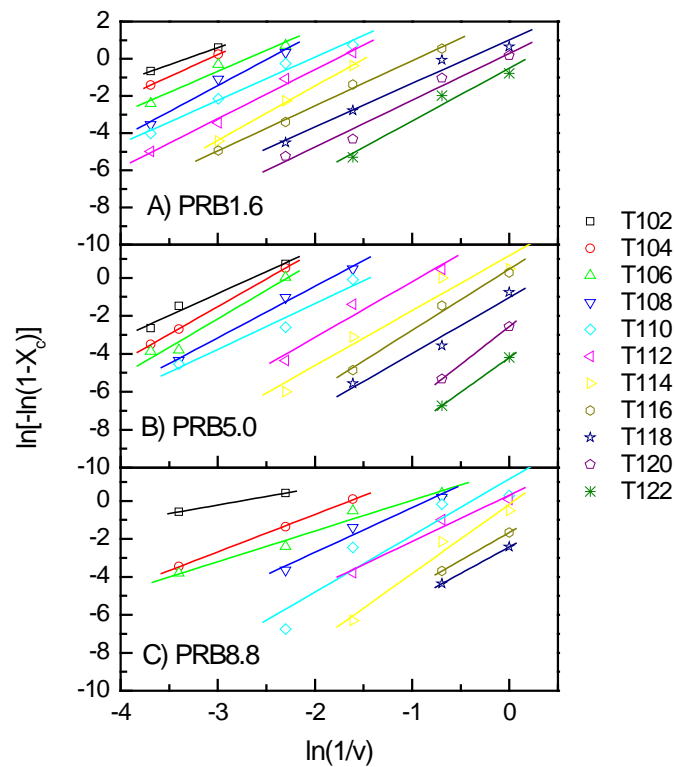


Figura 5.48: Representación de Ozawa,  $\ln[-\ln(1-X_c(T))]$  para los copolímeros de 1-buteno.

T <sub>c</sub> (°C)	PRB1.6		PRB5.0		PRB8.8	
	n	ln k(T)	n	ln k(T)	n	ln k(T)
102	1.8	6.1	2.3	6.1	0.9	2.5
104	2.4	7.4	2.9	7.2	2.0	3.2
106	2.3	6.1	3.0	6.9	1.6	1.7
108	2.8	7.0	2.7	5.0	2.3	2.0
110	2.3	4.8	2.4	3.5	3.0	1.2
112	2.6	4.7	2.9	2.7	2.1	0.3
114	2.9	4.4	2.9	1.2	3.6	-0.2
116	2.4	2.3	3.2	0.5	2.9	-1.7
118	2.3	1.0	2.9	-1.0	2.8	-2.4
120	2.5	0.3	4.0	-2.6	-	-
122	2.8	-0.5	3.7	-4.2	-	-

Tabla 5.12: Parámetros de la ecuación de Ozawa para los copolímeros de 1-buteno.

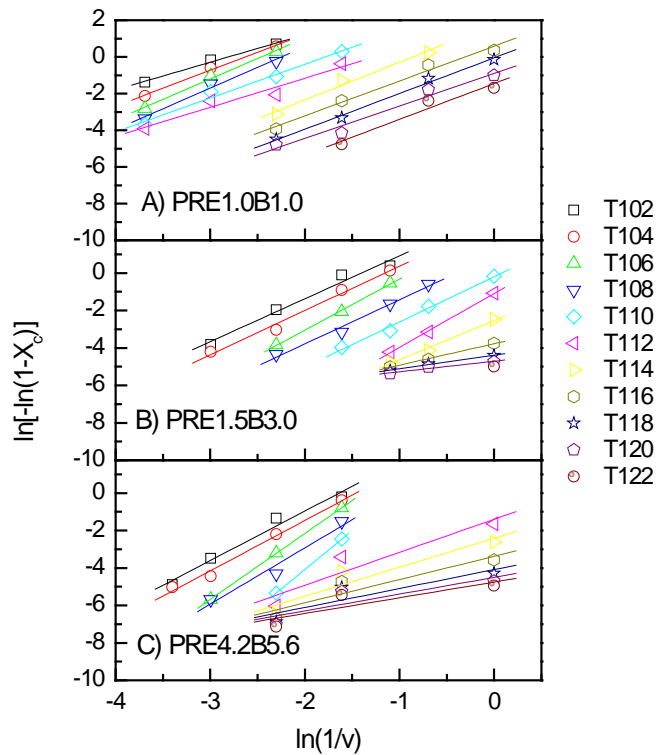


Figura 5.49: Representación de Ozawa,  $\ln[-\ln(1-X_c(T))]$  para los terpolímeros.

T <sub>c</sub> (°C)	PRE1.0B1.0		PRE1.5B3.0		PRE4.2B5.6	
	n	ln k(T)	n	ln k(T)	n	ln k(T)
102	1.5	4.2	2.3	3.2	2.6	4.3
104	2.0	5.1	2.4	2.7	2.7	3.9
106	2.2	5.5	2.7	2.4	3.5	4.9
108	2.3	5.1	2.4	0.9	3.0	3.1
110	1.8	3.3	2.4	-0.2	4.2	4.2
112	1.6	2.0	2.9	-1.1	1.8	-1.4
114	1.8	2.1	2.1	-2.5	1.9	-0.05
116	1.9	0.6	1.1	-3.8	1.2	-3.4
118	1.9	-0.05	0.7	-4.4	1.0	-4.1
120	1.8	-0.9	0.6	-4.7	0.9	-4.5
122	2.0	-1.5	-	-	0.8	-4.7

Tabla 5.13: Parámetros de la ecuación de Ozawa para los terpolímeros.

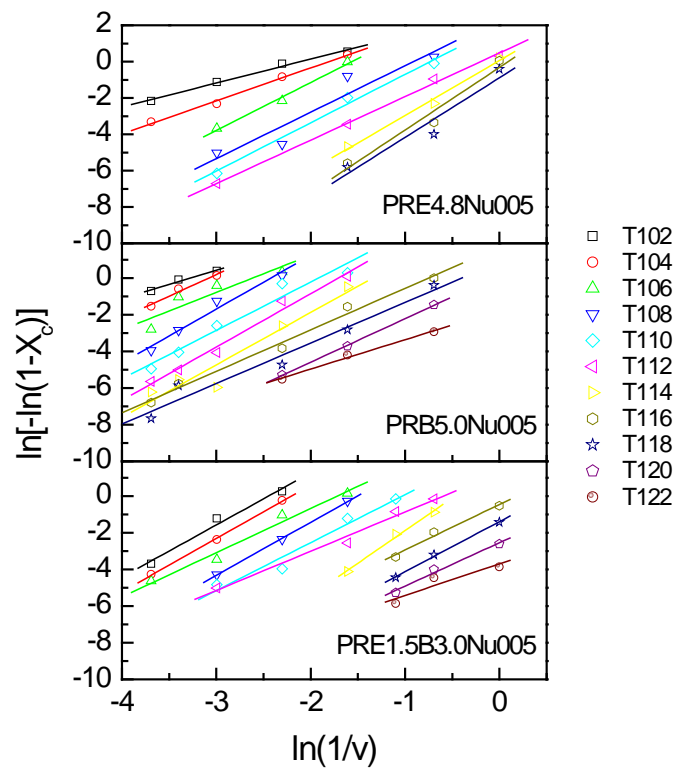


Figura 5.50: Representación de Ozawa,  $\ln[-\ln(1-X_c(T))]$  para los polímeros nucleados.



$T_c$ (°C)	PRE4.8Nu005		PRB5.0Nu005		PRE1.5B3.0Nu005	
	$n$	$\ln k(T)$	$n$	$\ln k(T)$	$n$	$\ln k(T)$
102	1.3	2.8	1.6	5.1	2.8	7.0
104	1.8	3.3	2.4	7.3	2.9	6.4
106	2.6	4.1	2.0	5.3	2.4	4.2
108	2.5	2.3	2.9	7.1	2.9	4.4
110	2.6	1.9	2.6	5.1	2.6	2.7
112	2.4	0.5	2.9	5.0	2.1	1.3
114	3.0	0.05	2.9	3.9	3.6	1.7
116	3.4	-0.3	2.3	1.7	2.5	-0.5
118	3.3	-0.9	2.2	0.8	2.7	-1.4
120	-	-	2.4	0.2	2.4	-2.5
122	-	-	1.6	-1.8	1.7	-3.7

Tabla 5.14: Parámetros de la ecuación de Ozawa para los polímeros nucleados.

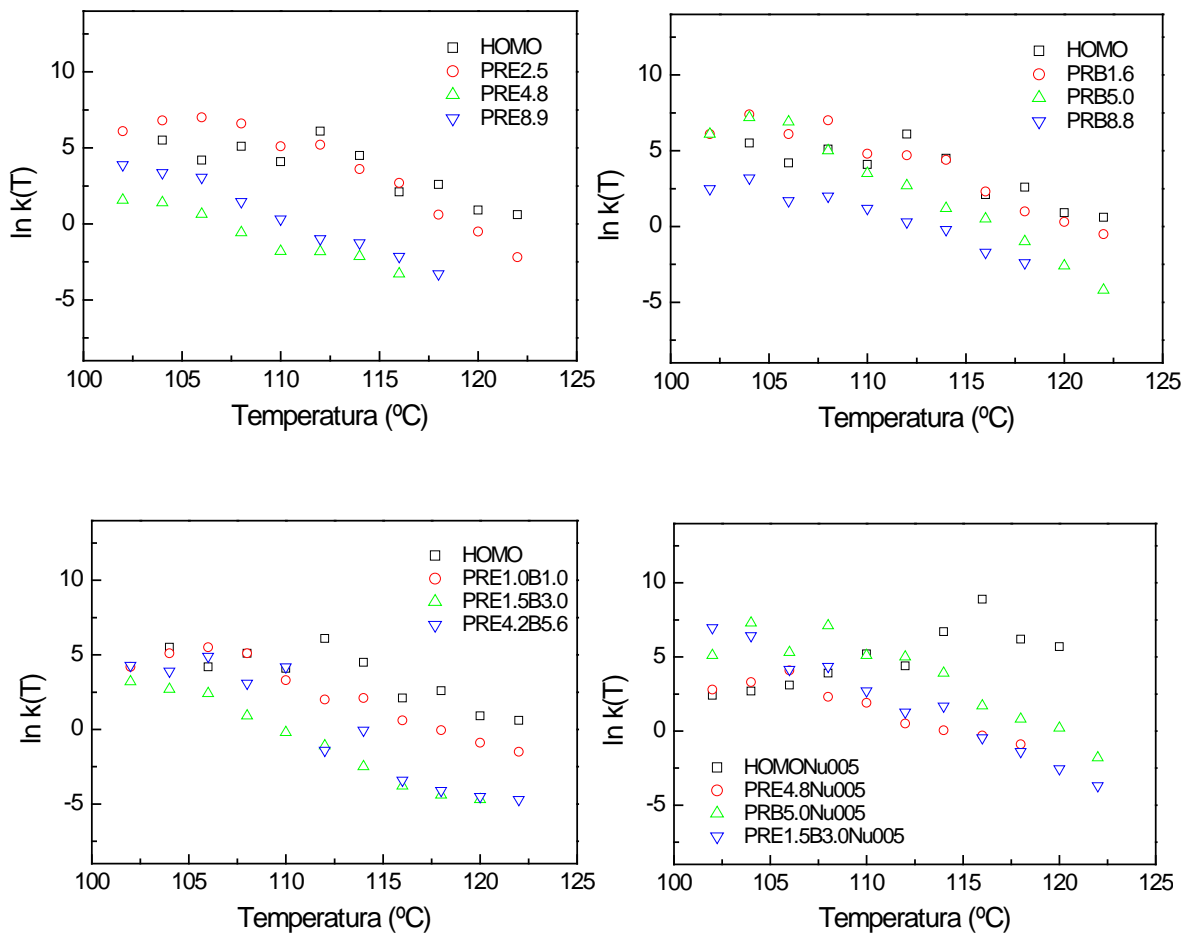
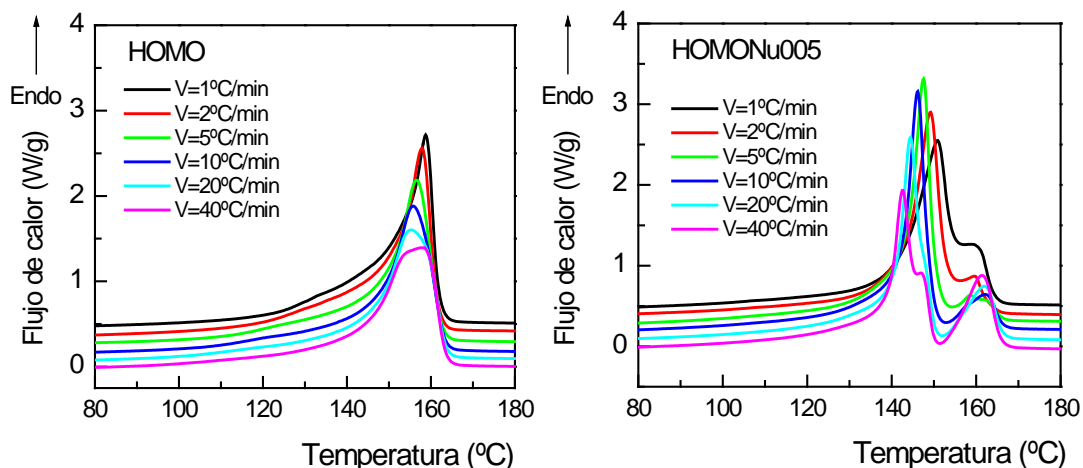


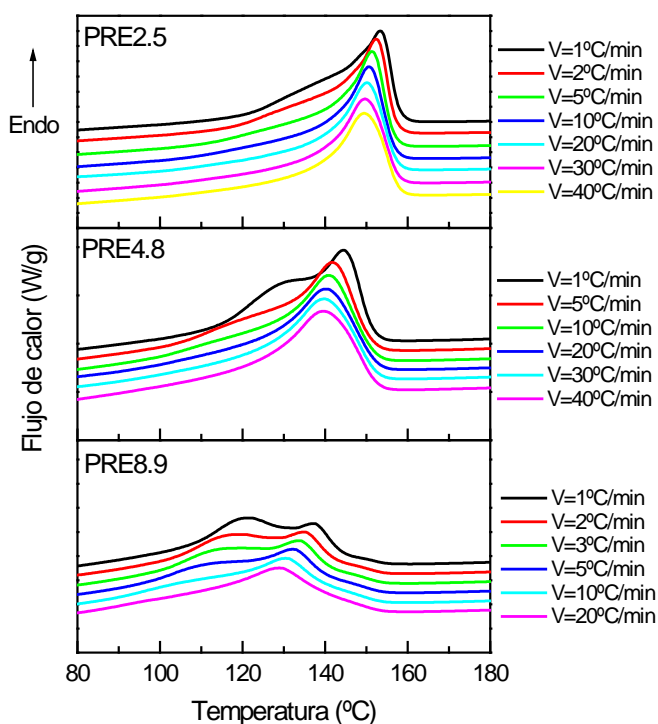
Figura 5.51: Representación de  $\ln k(T)$  frente a la temperatura.

### 5.2.5. Fusiones después de cristalizaciones no isotermas.

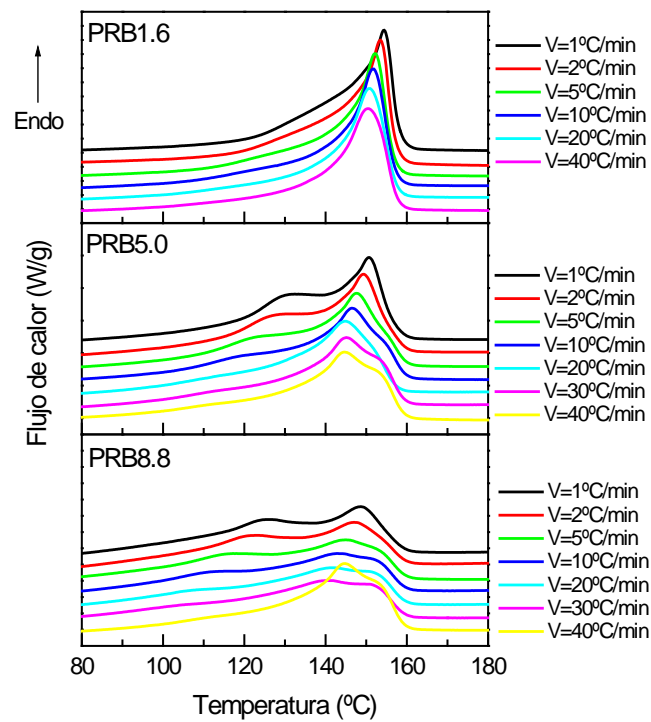
Las endotermas de fusión correspondientes a las cristalizaciones realizadas a distintas velocidades se recogen en las Figuras 5.52 – 5.55 para el homopolímero, los copolímeros de etileno, copolímeros de 1-buteno y terpolímeros no nucleados respectivamente. Los polímeros nucleados se representan en la Figura 5.52. el homopolímero y en la Figura 5.56 los copolímeros y el terpolímero.



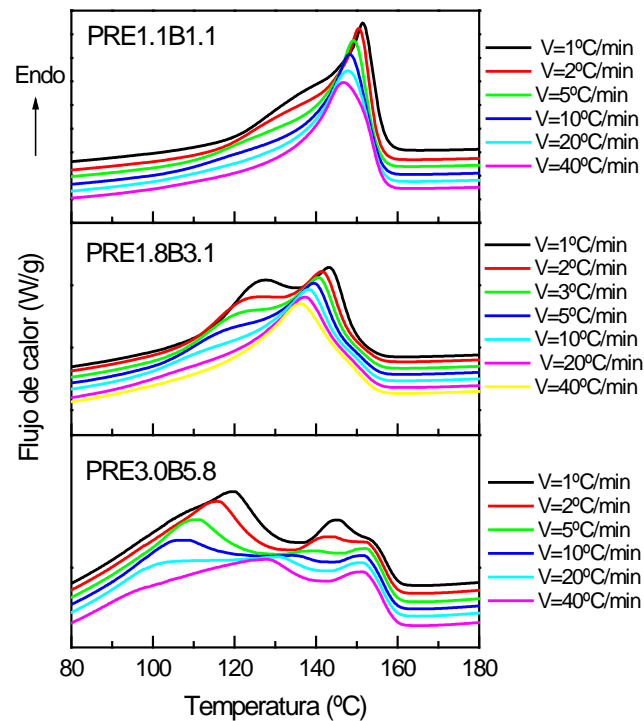
**Figura 5.52:** Curvas de 2ª fusión del homopolímero tras cristalización a las velocidades indicadas. Izquierda: No nucleado; Derecha: Nucleado.



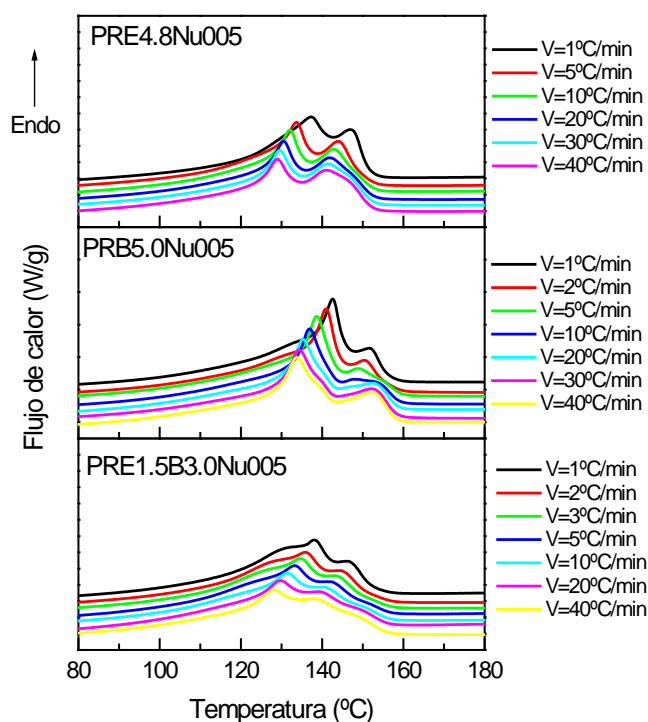
**Figura 5.53:** Curvas de 2ª fusión de copolímeros de etileno tras cristalización a las velocidades indicadas.



**Figura 5.54:** Curvas de 2ª fusión de copolímeros de 1-buteno tras cristalización a las velocidades indicadas.



**Figura 5.55:** Curvas de 2ª fusión de terpolímeros tras cristalización a las velocidades indicadas.



**Figura 5.56:** Curvas de 2ª fusión de polímeros nucleados tras cristalización a las velocidades indicadas.

Si analizamos las diferencias entre el homopolímero nucleado frente al no nucleado, es de destacar la presencia de dos picos de fusión claramente distinguidos en la muestra nucleada, correspondiente a las dos morfologías presentes, monoclinica y trigonal. La primera funde a temperaturas próximas a los 160 °C, mientras que la segunda funde a temperaturas inferiores, en el intervalo 140 – 150 °C. Para ambas morfologías se observa un desplazamiento de la temperatura de fusión a temperaturas mayores con el descenso de la velocidad, como consecuencia de la formación de cristales más perfectos.

Los copolímeros de etileno no nucleados que se representan en la Figura 5.53 muestran el pico de fusión típico de los cristales monoclinicos, junto con un segundo máximo que corresponde a la fusión de los cristales ortorrómbicos, el cual es mayor a medida que aumenta el contenido en etileno del comonomero y disminuye la velocidad de cristalización. En el caso de los copolímeros de 1-buteno y terpolímeros, de nuevo aparecen dos picos que corresponden a la fusión de cristales monoclinicos y ortorrómbicos. La copolimerización, como se ha comentado en capítulos previos, interrumpe o modifica la capacidad de cristalización, induciendo la aparición de la morfología cristalina  $\gamma$ , la cual se ha encontrado tanto en los copolímeros de etileno como en los de 1-buteno, siendo mayor en los copolímeros de etileno e incrementándose a medida que aumenta el contenido en comonomero. Adicionalmente, cuando el contenido

en comonomero se incrementa, aparece un tercer máximo que correspondería a una recristalización de cristales monoclinicos en estructuras más perfectas. Este efecto se ha visto también en el estudio del estado cristalino del Capítulo 3. Cuando se introduce una concentración suficiente de comonomero, los cristales que se forman son más pequeños e imperfectos y tienden a fundir y recristalizar de nuevo durante el barrido de temperatura que tiene lugar en el calorímetro.

Es destacable también la disminución de los máximos de fusión a medida que aumenta el contenido en comonomero en las tres familias de copolímeros. Como diferencia entre los tres tipos de familia, mencionar que la disminución de los máximos de fusión es mayor en los copolímeros de etileno que en los copolímeros de 1-buteno. Ambos comonomeros introducen defectos estructurales que restringen la formación de regiones cristalinas, pero de forma menos acusada en el caso del 1-buteno, ya que se incorpora más fácilmente a la estructura cristalina que el etileno.

La comparación de las fusiones de copolímeros y terpolímero nucleados frente a no nucleados introduce la presencia de tres morfologías cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en el primer caso representado en la Figura 5.56. Todos ellos muestran un pico bien diferenciado que corresponde a la fusión de cristales  $\beta$  en el rango de temperatura 135 – 140 °C. Este pico no se observa en las muestras sin nuclear. La fusión de cristales  $\alpha$  tiene lugar a temperaturas superiores y se detecta en un pico diferenciado mientras que la fusión de cristales  $\gamma$  se encuentra solapada y se observa como un hombro o un ensanchamiento de pico, especialmente visible a velocidades lentas de cristalización. El copolímero de 1-buteno nucleado PRB5.0Nu005 destaca por la intensidad del pico de fusión de cristales  $\beta$ , que revela la predominancia de esta morfología, en línea con los resultados obtenidos en el Capítulo 4.

En muestras nucleadas, tanto del homopolímero representado en la Figura 5.52, como en los copolímeros y terpolímero que se muestran en la Figura 5.56, cuando la velocidad de cristalización es rápida (40 °C/min) se detecta la transición  $\beta_1\beta_2$  y posteriormente la transición  $\beta\alpha$ <sup>16,18,19</sup>. La primera se identifica como un hombro a mayor temperatura en el pico de fusión  $\beta$ . La segunda se observa por un ensanchamiento del pico de fusión de cristales  $\alpha$  hacia temperaturas superiores. A medida que la velocidad de cristalización es más lenta sólo se detecta una forma  $\beta$  más perfecta y la fusión de los cristales monoclinicos  $\alpha$ .

## 5.3. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212.
- <sup>2</sup> C. Marco, C. Blancas. *Revista Iberoamericana de polímeros.* **2005**, 6, 1, 1.
- <sup>3</sup> L. Mandelkern. *Crystallization of Polymers.* **1964**. Mc Graw-Hill, New York.
- <sup>4</sup> M. Avrami. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103.
- <sup>5</sup> K. Jeon, H. Palza, R. Quijada, R.G. Alamo. *Polymer* **2009**, 50, 832.
- <sup>6</sup> J. Ma, S. Zhang, Z. Qi, G. Li, Y. Hu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 1978.
- <sup>7</sup> “Modificación química y física de polipropileno metalocénico”. J.M. López Majada. *Tesis doctoral*. Universidad del País Vasco **2008**.
- <sup>8</sup> T. Dobрева, J. M. López-Majada, J. M. Pereña, E. Pérez, R. Benavente. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109, 1338.
- <sup>9</sup> J. Varga. *J. Therm. Anal.* **1989**, 35, 1891.
- <sup>10</sup> P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith. *J. Polym. Sci. Part B, Pol. Phys.* **1986**, 24, 461.
- <sup>11</sup> Y. Mubarak, P. J. Martin, E. Harkin-Jones. *Plast. Rubber Compos.* **2000**, 29, (7), 307.
- <sup>12</sup> G. Shi, X. Zhang, Z. Qiu. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 583.
- <sup>13</sup> J. Varga, G. Garzó; *Acta Chim. Hung.*, **1991**, 128, (3), 303.
- <sup>14</sup> J. Varga, Y. Fujiwara, A. Ille. *Period. Polytech. Chem.* **1990**, 34, 256.
- <sup>15</sup> J. Varga. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 2557.
- <sup>16</sup> P. Juhasz, J. Varga, K. Belina. *J. Macromol. Sci. Phys. Part B* **2002**, 41, 1173.
- <sup>17</sup> J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 56, 1047.
- <sup>18</sup> M. Dong, Z. Guo, Z. Su, J. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1374.
- <sup>19</sup> J. Varga. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*; Karger-Kocsis. Ed. Chapman and Hall. London **1995**; Vol 1.
- <sup>20</sup> J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein. *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 56, 1047.
- <sup>21</sup> M. Dong, Z. Guo, Z. Su, J. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1374.
- <sup>22</sup> J.D. Hoffman, J.J. Weeks. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1962**, 66A, 13.
- <sup>23</sup> “Modificación química y física de polipropileno metalocénico”. J.M. López Majada. *Tesis doctoral*. Universidad del País Vasco **2008**.
- <sup>24</sup> T. Ozawa, *Polymer* **1971**, 12, 150.
- <sup>25</sup> A. Ziabicki. *Appl. Polym. Symp.* **1967**, 6, 1.

<sup>26</sup> K. Harnish, H. Mushnik. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, 261, 908.

<sup>27</sup> Dutta. *Polym. Comm.* **1990**, 31, 451.

<sup>28</sup> M. Eder, A. Wlochowicz. *Polymer* **1983**, 24, 1593.

<sup>29</sup> T. Ozawa, *Polymer* **1971**, 12, 150.

<sup>30</sup> M. Eder, A. Wlochowicz, *Polymer* **1983**, 24, 1593.

<sup>31</sup> L.C. López, G.L. Wilkes, *Polymer* **1989**, 30, 882.

# **RESUMEN Y CONCLUSIONES**





Esta Memoria constituye una aportación original al conocimiento de la estructura y su relación con las propiedades de una gama de terpolímeros de polipropileno, en la que se ha conseguido la aparición de tres morfologías cristalinas,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . El estudio del estado cristalino en los terpolímeros y el efecto que tienen las condiciones de cristalización en él ha resultado de gran interés para explicar sus propiedades frente a los más conocidos copolímeros de etileno y copolímeros de 1-buteno.

Las conclusiones más significativas se resumen a continuación:

1. Los materiales estudiados en esta Memoria son tres copolímeros de etileno, tres copolímeros de 1-buteno y tres terpolímeros de etileno y 1-buteno, fabricados con catalizador Ziegler-Natta, con pesos moleculares próximos entre sí y con varios contenidos en comonómero, similares entre cada gama de polímeros. Todos ellos se han fabricado con un catalizador Ziegler Natta de 4ª generación en un reactor Büchi con un volumen de 1 litro, que trabaja a baja presión (5 barg), a una temperatura de 70 °C y cuenta con un cromatógrafo que mide la concentración del comonómero. Las secuencias de distribución de triadas analizadas mediante RMN muestran una correcta distribución de comonómero en la cadena de polipropileno.
2. Todas las transiciones térmicas de los copolímeros tienen lugar a temperaturas inferiores a las del homopolímero. En todos los casos se produce una disminución del grado de cristalinidad y del tamaño cristalino, así como de la temperatura de fusión  $T_m$  y de cristalización  $T_c$  a medida que se incrementa la concentración de comonómero. La influencia del comonómero en el proceso de fusión y de cristalización está determinada por la interrupción que se produce en la secuencia cristalizable que condiciona el tamaño y la perfección de los cristales que se forman. A medida que aumenta el contenido en comonómero un segmento mayor de la cadena queda fuera del cristal, por ello, los cristales son más pequeños y aumenta la fracción amorfa.
3. El 1-buteno, debido a la similitud de su estructura con el propileno, se incorpora en mayor proporción a la red cristalina que el etileno, aunque dando lugar a cristales más imperfectos que en el caso del homopolímero. Por ello muestran mayor cristalinidad, para una composición del mismo orden, respecto a los copolímeros de etileno y los terpolímeros, y exhiben los valores de temperatura de cristalización,  $T_c$  más elevados.

4. Los terpolímeros presentan menor cristalinidad y menor temperatura de fusión y de cristalización, ya que los dos tipos de comonómeros producen una distorsión mayor de la estructura cristalina. Además, las exotermas de los terpolímeros obtenidas mediante calorimetría son más anchas, revelando una distribución de tamaños de cristal más ancha junto con una mayor imperfección cristalina y una mayor tendencia a formar polimorfos –aparición de morfología  $\gamma$ –.
5. A medida que aumenta el contenido en comonómero se acentúan las diferencias en las transiciones térmicas entre las tres gamas de polímeros, desplazándose la temperatura de fusión a temperaturas más bajas en el caso de copolímeros de etileno y terpolímeros frente a copolímeros de 1-buteno cuanto mayor es la proporción de comonómero.
6. Los copolímeros de 1-buteno son los que presentan menor proporción del polimorfo  $\gamma$ , ya que los defectos que se acomodan mejor en la celdilla cristalina dan lugar a contenidos inferiores de forma  $\gamma$  debido a que presentan secuencias cristalizables más largas. Por el contrario los terpolímeros son la gama que presenta mayor proporción de forma  $\gamma$ , frente a los copolímeros de etileno y los de 1-buteno. La presencia de dos tipos de comonómero introduce mayores defectos estructurales, lo que conduce a secuencias cristalizables más cortas, que favorecen la formación de cristales  $\gamma$ .
7. A pesar de que el terpolímero presenta un cristalinidad global y una temperatura de fusión inferior a los demás copolímeros, es el copolímero de etileno el que se distingue por su temperatura de transición vítrea, que es la más baja de todas. Esto nos indica que la movilidad de la fase amorfa de los terpolímeros es intermedia entre los copolímeros de 1-buteno y los de etileno. La capacidad de movimientos de la fase amorfa depende no solo de la cristalinidad global del sistema, sino también del tamaño cristalino y de la distribución de tamaño de los cristales.
8. Las muestras S, que han sido cristalizadas lentamente, presentan una cristalinidad global superior a las muestras Q debido a que el tratamiento térmico ha permitido un mayor crecimiento de la masa cristalina. El efecto del tratamiento térmico sobre la temperatura de fusión es interesante desde el punto de vista de la aplicación final, ya que el valor de  $T_m$  aumenta cuando la velocidad de cristalización disminuye.
9. Las muestras S presentan valores de  $T_g$  más bajos que las muestras Q a pesar de que el contenido cristalino es mayor en las muestras que cristalizan lentamente.

Cuando los polímeros cristalizan rápidamente los cristales que se forman tienen un tamaño menor, por tanto la zona amorfa que se encuentra rodeando al cristal y que presenta movimientos más restringidos, es mayor. Las muestras S que cristalizan lentamente forman cristales más grandes y perfectos, por tanto presentan una mayor separación amorfo-cristal, lo que justifica sus valores de  $T_g$  más bajos.

10. El análisis de las curvas de DMTA muestra una disminución de la intensidad de la relajación  $\alpha$ , asociada a la fase cristalina, y un desplazamiento de su máximo a temperaturas inferiores a medida que se incrementa el contenido en comonomero. En cuanto al tipo de comonomero, los copolímeros de 1-buteno desplazan esta relajación a mayor temperatura respecto al copolímero de etileno y al terpolímero, debido a la mayor cristalinidad que los caracteriza y a un mayor tamaño de cristal, lo que produce una restricción de movimientos.
11. En el homopolímero la relajación  $\beta$ , asociada a la fracción amorfa, es de menor intensidad y más estrecha que la que presentan los copolímeros y terpolímeros. El máximo valor de esta relajación se produce en los terpolímeros, en concreto en el terpolímero PRE4.2B5.6, ya que es el que posee menor cristalinidad. Los copolímeros de etileno y de 1-buteno muestran una intensidad inferior y similar entre ellos, pero en el caso de los copolímeros de 1-buteno su máximo se desplaza a temperaturas mayores, característica que se asocia con el superior desarrollo de cristales, con la consiguiente disminución del contenido en fase amorfa.
12. Las diferencias estructurales que se han señalado tienen repercusión sobre las propiedades mecánicas y ópticas de los polímeros. Por ello son los copolímeros de 1-buteno los que presentan valores más altos de módulo elástico, resistencia a la tracción y microdureza, penalizando a su vez la transparencia. Estas características los hacen idóneos para aplicaciones de inyección donde se busca un balance de propiedades mecánicas y ópticas, así como aplicaciones de film que necesiten un compromiso entre resistencia a la tracción, transparencia y baja temperatura al sellado.
13. Los terpolímeros, para un mismo contenido en comonomero, son más transparentes que los copolímeros de etileno y los copolímeros de 1-buteno. Sus propiedades mecánicas, por el contrario, se ven penalizadas y presentan un módulo elástico y una resistencia a la tracción inferior a los copolímeros.
14. Las características de los terpolímeros hacen que sean productos de gran interés en la aplicación de film para envase y embalaje, ya que, además de presentar muy buenas propiedades ópticas, presentan una imperfección cristalina que conduce a

- curvas de fusión más anchas y a presentar pico de templado más intenso, lo que sería una ventaja en el sellado del film se produciría a menor temperatura, permitiendo así incrementar la velocidad de los procesos.
15. La forma trigonal  $\beta$ , en el polipropileno, se favorece mediante la adición de agentes  $\beta$ -nucleantes. El estudio de las muestras nucleadas ha confirmado que la forma trigonal  $\beta$  es termodinámicamente menos estable que las formas  $\alpha$  y  $\gamma$ , pero tiene superior velocidad de crecimiento cristalino, comprobando que su aparición está influenciada por la cinética de cristalización y por tanto por la historia térmica aplicada. Por esta razón las muestras que han cristalizado más rápido tienen mayor proporción de morfología  $\beta$  que aquéllas que han cristalizado lentamente, donde la estabilidad termodinámica de las morfologías  $\alpha$  y  $\gamma$  compite y predomina sobre la cristalización  $\beta$ .
  16. Existe una competencia entre las morfologías cristalina  $\beta$  y  $\gamma$ , de forma que los copolímeros que generan más cristalización  $\gamma$ , dan lugar a contenidos en  $\beta$  inferiores, esto es, copolímeros de etileno y terpolímeros.
  17. En el caso de los polímeros enfriados rápidamente con tratamiento Q, donde no existe morfología  $\gamma$ , también se observa una disminución de cristalización  $\beta$  en todos los copolímeros, respecto al homopolímero. Por tanto, además de existir una competencia entre formas cristalinas, la inclusión de un comonomero en la estructura es un factor que contribuye en sí mismo a dificultar la aparición de cristales de tipo  $\beta$ . Estos resultados se explican debido a un incremento del intervalo de temperatura en el cual  $G_\beta$  es menor que  $G_\alpha$  para los copolímeros, de tal manera que la temperatura a la que  $G_\beta > G_\alpha$  se traslada a valores inferiores a medida que aumenta el contenido en comonomero.
  18. La técnica de difracción de RX ha resultado más sensible para la detección y cuantificación de las morfologías cristalinas que la técnica de calorimetría diferencial de barrido, ya que la fusión de los distintos polimorfos aparece solapada en la mayoría de las muestras, y se detectan fenómenos de perfeccionamiento cristalino  $\beta_1\beta_2$  y recristalización  $\beta\alpha$ .
  19. Estos procesos de perfeccionamiento cristalino aparecen en el homopolímero pero son más frecuentes en copolímeros y especialmente en el terpolímero, debido a que sus irregularidades estructurales generan cristales más imperfectos y con mayor inestabilidad. Por ello, los terpolímeros  $\beta$ -nucleados presentan bandas de fusión anchas y los valores más bajos de temperatura de fusión,  $T_m$ , características

- que los hacen idóneos para aplicaciones donde se requiera una ancha ventana de procesado.
20. La formación de cristalización  $\beta$  se ve favorecida a velocidades moderadas de cristalización, pero no es necesario alcanzar velocidades extremadamente lentas, sino que existe un “plateau” de velocidad a partir del cual la proporción de  $\beta$  no crece, sino que se mantiene constante. En los casos que se estudian se detecta que en el rango de 2 – 40 °C/min la proporción de  $\beta$  es similar y no se ve afectada por la velocidad. No obstante a velocidades superiores o en muestras enfriadas rápidamente (tratamiento Q) se observa una disminución drástica de la morfología  $\beta$ . Sin embargo en los experimentos en condiciones isotermas, al variar la temperatura de cristalización no se observa dicho “plateau”, sino que la morfología trigonal disminuye a medida que aumenta la temperatura de cristalización.
  21. En el caso del homopolímero es de destacar la predominancia de la cristalización  $\beta$  en el rango de velocidades de 2 – 40 °C/min. Mientras que a altas velocidades de enfriamiento la forma  $\alpha$  resulta ser la más predominante.
  22. La aparición de forma  $\gamma$  compite con la cristalización  $\beta$  y  $\alpha$  y se ve favorecida cuando las condiciones de cristalización son lentas. La predominancia de una u otra forma dependerá del tipo de defecto introducido en la cadena de polipropileno, en este caso el tipo de comonomero, así como de las condiciones de cristalización.
  23. La formación de cristalización  $\beta$  se ve favorecida a temperaturas de cristalización bajas, y de nuevo se observa una temperatura “plateau” a partir de la cual la proporción de  $\beta$  no crece, sino que se mantiene constante. En los casos que se estudian se detecta que a temperaturas en el rango de 120 – 130 °C para el homopolímero y 115 – 125 °C para el copolímero de 1-buteno la proporción de  $\beta$  se mantiene en su máxima proporción. La observación al microscopio óptico de los polímeros  $\beta$ -nucleados, cristalizados en condiciones isotermas, muestra una mezcla de estructuras polimórficas, con morfologías  $\beta$  más intensas y que, al utilizar un condensador entre los polarizadores del microscopio óptico, aparecen con una coloración amarillo-azul que es inversa a la que se observa en las estructuras  $\alpha$ . Se destaca una mayor proporción de estructuras  $\beta$  en el homopolímero y el copolímero de 1-buteno.
  24. Tanto el terpolímero como los copolímeros presentan mayor dificultad que el homopolímero para la aparición de morfología  $\beta$ , debido a su elevado contenido en defectos estructurales (comonomeros), que favorecen la generación de morfología

- $\gamma$ . En general, a medida que aumenta la temperatura de cristalización se produce un incremento de morfología  $\gamma$ , a costa de un decremento de morfología  $\beta$  o de morfología  $\alpha$ , dependiendo del tipo de polímero.
25. El estudio de la cinética de cristalización en condiciones isoterma, que permite determinar los parámetros cinéticos  $n$ , ó exponente de Avrami y la constante de velocidad  $k$ , han revelado que el valor de la constante  $k$  presenta una dependencia muy grande de la temperatura de cristalización. Cuanto mayor es el subenfriamiento, mayor es el valor de la constante y por tanto la velocidad del proceso de cristalización. De la misma manera el tiempo necesario para alcanzar el 50% de conversión en la cristalinidad,  $t_{1/2}$ , presenta valores más bajos cuanto menor es la temperatura de cristalización. Si comparamos los distintos tipos de copolímeros, también es destacable que, para una temperatura de cristalización similar, la cristalización de los copolímeros de 1-buteno es más rápida que la de sus homólogos de etileno o terpolímeros, con similares contenidos en comonómeros. La comparación de los polímeros nucleados frente a los no nucleados señala que, para una misma temperatura de cristalización, la constante de velocidad  $k$  aumenta y el tiempo  $t_{1/2}$  disminuye en las muestras nucleadas, un resultado coherente que señala que la cristalización es más rápida.
26. El estudio de la cinética de cristalización en condiciones dinámicas revela un descenso exponencial de la temperatura de cristalización a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. Si comparamos el comportamiento por familia de polímeros, se destaca que a bajos contenidos de comonómero la temperatura de cristalización es idéntica en copolímeros de etileno y de 1-buteno, y ligeramente inferior en terpolímeros, para todas las velocidades de cristalización. Sin embargo cuando el contenido en comonómero es medio o alto, la temperatura de cristalización de los copolímeros de 1-buteno, a todas las velocidades de cristalización, es más elevada que en el caso de copolímeros de etileno y terpolímeros. Este comportamiento nos indica que cuando la concentración de comonómero es baja, tanto etileno como 1-buteno se incorporan a la red cristalina en una proporción muy similar. En el caso de los terpolímeros la incorporación de dos tipos de comonómeros introduce un desorden mayor en la cadena, lo que produce una mayor imperfección cristalina, de ahí sus menores valores de temperatura de cristalización.
27. Se detecta la transición  $\beta_1\beta_2$  y posteriormente la transición  $\beta\alpha$  en el estudio de la cinética de cristalización, tanto en condiciones isoterma como dinámicas. La primera se identifica como un hombro a mayor temperatura en el pico de fusión  $\beta$ .

La segunda se identifica por un ensanchamiento del pico de fusión de cristales  $\alpha$  hacia temperaturas superiores. A medida que la temperatura de cristalización es más alta o la velocidad de cristalización es más lenta sólo se identifica una forma  $\beta$  más perfecta y la fusión de los cristales monoclinicos  $\alpha$ .

28. El módulo elástico de tracción está muy relacionado con la proporción de morfología  $\beta$  que presente la muestra, ya que ésta contribuye a aumentar la ductilidad del sistema, en perjuicio de su rigidez. Por ello, en las muestras nucleadas se observa una mayor disminución del módulo elástico cuando la cristalización es rápida (Q) frente a la cristalización lenta (S), que en las muestras no nucleadas. Este decremento coincide con una bajada en la cristalinidad global, pero especialmente con una caída de la morfología monoclinica, debido a la aparición de cristales de tipo trigonal inducidos por el  $\beta$ -nucleante.
29. El terpolímero, a pesar de tener una cristalinidad y contenido en modificación  $\gamma$  muy similar a la del copolímero de etileno, presenta superior módulo elástico. En el caso de los terpolímeros, la introducción de dos tipos de defectos podría originar un mayor empaquetamiento de cristales debido a una distribución de tamaño cristalino más ancha, efecto que tendría una influencia directa sobre el módulo elástico.
30. Las curvas mecanodinámicas muestran un aumento de la intensidad de la relajación  $\beta$  en los polímeros nucleados con tratamiento Q, frente a los no nucleados, asociado a una mayor movilidad de las cadenas a medida que aumenta la concentración de estructura trigonal. De la misma manera, se detecta una disminución del módulo de almacenamiento en muestras nucleadas frente a no nucleadas. Estos efectos son mayores en el homopolímero y el copolímero de 1-buteno ya que son los que presentan una mayor proporción del polimorfo trigonal. Cuando las muestras se enfrían lentamente el efecto es contrario, muestras nucleadas presentan mayor módulo de almacenamiento y una intensidad de la relajación  $\alpha$  mayor, lo que estaría asociado no solo a un nivel de cristalinidad más alto sino también a una mayor proporción de cristales monoclinicos y ortorrómbicos.
31. Las propiedades ópticas empeoran en aquellos polímeros que presentan mayor cristalinidad y superior contenido en forma  $\beta$ , tal es el caso del homopolímero y el copolímero de 1-buteno  $\beta$ -nucleados. Los diferentes índices de refracción que existen entre los cristales  $\alpha$  y  $\beta$ , hacen que el haz de luz incidente sufra una dispersión superior al atravesar la muestra, lo cual produce una disminución de la claridad de la muestra.



32. Los resultados de la medida de microdureza Vickers sobre planchas enfriadas a distintas velocidades muestran que el valor más alto de microdureza se produce a velocidades lentas donde la proporción de forma  $\beta$  es superior.
33. El terpolímero, a bajas velocidades de enfriamiento, presenta valores de microdureza superiores a los del copolímero de etileno, a pesar de que los valores de cristalinidad total y contenido en morfologías  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  es muy similar. La razón de esta mejora podría estar en un mayor empaquetamiento de cristales debido a una distribución de tamaño cristalino más ancha.
34. El efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microdureza en la superficie de la muestra queda demostrado, y es de gran utilidad en la transformación del material. Si el polipropileno se transforma por extrusión en un film o fibra donde el espesor es pequeño, la velocidad de cristalización tendrá que ser considerada como un parámetro importante para modificar las propiedades mecánicas del material. Por el contrario, si el polipropileno se transforma por inyección donde los espesores de las piezas son mayores, la falta de conductividad térmica característica del polipropileno haría que la parte interna de la pieza sea prácticamente insensible a la temperatura externa. En este caso, la velocidad de cristalización no sería tan crítica para la modificación de propiedades mecánicas del producto final.