

## TRANSICIONES DE FASE EN POLIPROPILENO ISOTÁCTICO DE REACTOR Y DE REOLOGÍA CONTROLADA, NUCLEADOS CON ÁCIDO PIMÉLICO, BAJO CRISTALIZACIÓN DINÁMICA

C. Marco<sup>1</sup>, C. Blancas<sup>2</sup>

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

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

### RESUMEN

Se ha analizado el comportamiento de cristalización, en condiciones dinámicas y posterior fusión de dos tipos de polipropileno isotáctico, nucleados con ácido pimélico, con peso molecular semejante y diferente distribución de pesos moleculares. Uno de ellos ha sido obtenido vía reactor y previamente aditivado con estearato cálcico y el otro procede de la degradación vía escisión, en disolución y presencia de peróxido, de otro polipropileno isotáctico de reactor. A igualdad de historia térmica y composición de ácido pimélico, el aumento relativo experimentado por la temperatura de cristalización, respecto del correspondiente polipropileno sin nuclear, y la fracción de polimorfo trigonal presente son mucho mayores en el caso del polipropileno de reactor, debido a la posibilidad de formación de pimelato cálcico. El análisis de la fusión muestra un comportamiento complejo de múltiples endotermas, con existencia de transiciones  $\beta\beta'$  y  $\alpha_1\alpha_2$ , cuya magnitud y localización es dependiente de la composición y de la velocidad de enfriamiento. Los cristales  $\beta$  formados en el caso del polipropileno de reactor, son más estables, en las mismas condiciones de enfriamiento, que los desarrollados en el polipropileno obtenido vía escisión, y son susceptibles de perfeccionamiento trigonal durante el calentamiento y de posterior recristalización hasta cristales monoclinicos.

### INTRODUCCIÓN

El polipropileno isotáctico es un material semicristalino cuyas propiedades son controladas por su comportamiento reológico y por su comportamiento de cristalización. Ambos están condicionados, en mayor o menor medida, por la estereoregularidad, el peso

molecular y la distribución, la presencia de aditivos, cargas y nucleantes o por su mezcla con otros polímeros (1-22).

Puede presentarse en cuatro formas cristalinas, conocidas como forma monoclinica ó  $\alpha$ , trigonal ó  $\beta$ , ortorrómbica ó  $\gamma$ , y esméctica o subenfriada (23-31). En las condiciones habituales de procesado, la forma  $\alpha$  es la más estable termodinámicamente, y es el polimorfismo presente en la mayoría de las aplicaciones industriales. La forma  $\beta$  está constituida por grupos de hélices con la misma dirección de giro, por lo que a diferencia del polimorfo  $\alpha$ , tiene helices dextro y levo alejadas 6.36 Å, empaquetadas en una celdilla trigonal (25,31,32). Es termodinámicamente menos estable que la forma  $\alpha$  y tiene superior velocidad de crecimiento cristalino, por lo que la formación de los polimorfos y la relación cuantitativa entre ambos está influenciada por historias térmicas específicas (23,24,27,32-36).

El tamaño esferulítico, la densidad, la transparencia y las propiedades mecánicas del polipropileno isotáctico son modificadas mediante el control de la velocidad de cristalización desde el fundido, la cual está controlada por la etapa de nucleación (37). Esta etapa de nucleación puede ser acelerada por la adición de núcleos ajenos al propio fundido polimérico (7,38,39), habiéndose descrito un cierto número de sustancias que inducen la nucleación del polimorfo  $\beta$ , de manera que la relación entre las fracciones  $\alpha$  y  $\beta$  depende del tipo y concentración de agente nucleante, su grado de dispersión y la historia térmica aplicada (10,11,40-46).

Uno de los agentes nucleantes  $\beta$  más eficaz es el constituido por la mezcla de ácido pimélico y estearato cálcico. La causa de la utilización de una mezcla entre estos dos compuestos orgánicos está basada en la pobre dispersión del ácido pimélico en el iPP fundido, lo que origina una eficiencia en la nucleación  $\beta$  muy pobre cuando se utiliza solamente el ácido pimélico. Por el contrario, utilizando mezclas con estearato se obtienen fracciones  $\beta$  del orden de 0,6-0,94, que son muy dependientes de la concentración relativa de ambos componentes, de la concentración total de nucleante y del grado de dispersión (47,48).

En un trabajo anterior se ha descrito el estudio del comportamiento de cristalización a partir del fundido en condiciones dinámicas, y posterior fusión, de una serie de polipropilenos isotácticos de reología controlada, obtenidos por degradación en disolución en presencia de peróxido de un polipropileno isotáctico obtenido vía reactor con catalizador Ziegler-Natta. En las mismas condiciones de enfriamiento, los polipropilenos RC tienen mayores temperaturas de cristalización que las correspondientes al polipropileno precursor y a polipropilenos de reactor, de análogo peso molecular y distribución mas amplia. Además, la población cristalina

desarrollada es más homogénea en tamaño cristalino, manifestándose, en el calentamiento posterior, fenómenos de perfeccionamiento cristalino menos acusados que los observados en los polipropilenos de reactor y que son muy dependientes de las velocidades de enfriamiento y calentamiento (49).

En este trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X y análisis termoóptico, acerca de la actividad nucleante del ácido pimélico, AP, sobre la cristalización de dos tipos de polipropileno isotáctico, en un caso obtenido vía reactor y en otro de reología controlada, procedente de la degradación vía escisión en disolución en presencia de peróxido. El ácido pimélico fue incorporado a la matriz polipropilénica a partir de una disolución. Se analizan y discuten las condiciones de transformación entre polimorfos, con el objetivo fundamental de establecer las diferencias de comportamiento entre ambos tipos de polipropilenos obtenidos vía reactor y vía degradación con peróxido, con peso molecular semejante y diferente distribución de pesos moleculares.

### PARTE EXPERIMENTAL

Los polipropilenos utilizados en este trabajo fueron un grado de reactor, PP3, proporcionado por Repsol YPF, con un nivel de aditivación del 0,05%, 500 ppm, en estearato cálcico, y un grado obtenido vía degradación con peróxido, RCPP, y cuya síntesis vía degradación en disolución en presencia de peróxido ha sido descrita anteriormente (50). Las características de peso molecular y distribución se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Peso molecular promedio viscoso, peso molecular promedio en peso y distribución de pesos moleculares del polipropileno PP3, obtenido vía reactor, y del polipropileno RCPP, obtenido mediante degradación en disolución en presencia de peróxido DHBP.

POLIMERO	$M_v/g.mol^{-1}$	$M_w/g.mol^{-1}$	DPM
PP3	116.200	164.900	4,02
RCPP	100.000	129.600	2,61

El ácido pimélico utilizado como agente nucleante fue adicionado al polipropileno en concentraciones del 0,025 y 0,1 % en peso, 250 y 1.000 ppm, respectivamente, a partir de una

disolución 0,25 M en cloroformo, a temperatura ambiente, siguiendo un método análogo al descrito por Wang y col. (51).

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

En el proceso de cristalización dinámica, tras la eliminación de la historia térmica, se emplearon las velocidades de enfriamiento, R, de 1, 2, 5, 10, 20 y  $40 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  y un ciclo de calentamiento posterior a una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . En algunos casos también se utilizaron las velocidades de calentamiento de 2 y  $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

Se eligió como temperatura de cristalización,  $T_c$ , la correspondiente al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento y como temperatura de fusión,  $T_m$ , fue considerada la correspondiente al máximo de la endoterma de fusión, obtenida en el barrido de calentamiento. La entalpía aparente de la transición,  $\Delta H_{ap}$ , se determinó a partir del área bajo la curva de transformación, tomando los límites inferior y superior en las desviaciones correspondientes a la línea base.

El análisis de las transiciones de fase mediante análisis termoóptico se realizó en un microscopio Reichert de luz polarizada y polarizadores cruzados, dotado de una célula de temperatura Mettler FP80 HT con capacidad de calentamiento y enfriamiento controlado hasta  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , fotomonitor para el seguimiento de la intensidad lumínica de la muestra en función de la temperatura y un sistema fotográfico Nikon FX-35A. Las observaciones se realizaron sobre películas preparadas con los ciclos térmicos descritos anteriormente.

Las experiencias de difracción de Rayos X mediante Radiación de Sincrotrón se realizaron en HASYLAB, en el Sincrotrón DESY de Hamburgo, obteniéndose medidas simultáneas de WAXS y SAXS en tiempo real, con célula de temperatura. Las muestras se prepararon previamente en forma de películas obtenidas por compresión y cristalizadas en una célula de temperatura Mettler FP90/FP82 HT siguiendo los ciclos térmicos descritos anteriormente. La fracción de forma cristalina  $\beta$  se determinó a partir del índice de Turner-Jones,  $k_\beta$ , que viene dado por la expresión (26):

$$k_\beta = I_{16,2} / (I_{16,2} + I_{14,2} + I_{17,0} + I_{18,8}) \quad [1]$$

El parámetro, S, indicativo del grado de orden asociado a los cristales en forma

trigonal se determinó a partir de la expresión (52):

$$S = I_{21,2} / (I_{21,2} + I_{16,2}) \quad [2]$$

siendo  $I_i$  la intensidad de la reflexión en el ángulo de difracción  $2\theta$  indicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Cristalización.** Como se ha comentado en la parte experimental, se escogieron dos polipropilenos, el polímero de reactor PP3 y el polímero de reología controlada RCPP. Ambos presentan peso molecular promedio en peso y viscoso semejantes, pero en función de su procedencia, presentan una distribución de pesos moleculares diferente, 4 y 2,6, respectivamente.

Cuando ambos polímeros se encuentran nucleados con ácido pimélico, PP3/AP y RCPP/AP, las exotermas de cristalización obtenidas a las diferentes velocidades de enfriamiento presentan un único mínimo de cristalización y su hábito es semejante al correspondiente al de los polímeros sin nuclear. Las temperaturas de cristalización se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperaturas de cristalización, en °C, correspondientes a los polipropilenos PP3 y RCPP nucleados con AP, a las diferentes velocidades de enfriamiento R utilizadas.

	R (°C.min <sup>-1</sup> )					
	1	2	5	10	20	40
<b>PP3</b>	120,0	118,7	114,1	109,8	105,3	98,1
<b>PP3/250AP</b>	123,8	121,3	117,3	112,8	107,4	99,8
<b>PP3/1000AP</b>	130,0	127,4	123,7	119,3	113,4	102,2
<b>RCPP</b>	125,6	122,6	117,8	113,5	107,8	100,4
<b>RCPP/250AP</b>	127,2	124,5	120,4	115,8	110,1	101,6
<b>RCPP/1000AP</b>	126,2	123,1	118,6	117,2	112,3	104,9

Como puede observarse, el polipropileno de reología controlada RCPP presenta, a

todas las velocidades de enfriamiento utilizadas, temperaturas de cristalización más altas que el correspondiente polipropileno de reactor PP3, confirmando la influencia que sobre el proceso de cristalización ejercen tanto la amplitud de la población de especies moleculares como la ausencia de las cadenas de mayor longitud molecular, como ha sido descrito recientemente (49).

Por otro lado, ambos polipropilenos presentan, en presencia de ácido pimélico, valores de temperatura de cristalización superiores a los de los polipropilenos sin nuclear, para todas las velocidades de enfriamiento empleadas. Hay que resaltar que este efecto nucleante es mucho más acusado en el caso de PP3/1000AP, especialmente a bajas velocidades de enfriamiento, donde el aumento relativo experimentado por la temperatura de cristalización respecto del correspondiente polipropileno no nucleado, cristalizado con la misma velocidad de enfriamiento, es sensiblemente superior. Estos hechos están directamente relacionados con la mayor eficacia de nucleación inductora de polimorfismo trigonal en PP3 debido a la posible reacción entre el ácido pimélico añadido y el estearato cálcico existente solo en el PP3 original (53), efecto que no tiene lugar en el caso de la nucleación del polipropileno RCPP, en donde solo está presente el ácido pimélico y no el estearato cálcico (48,54-56).

Además, en el caso del RCPP, parece relevante la reducción del efecto nucleante en el caso de la muestra RCPP/1000AP respecto de la muestra RCPP/250AP, a bajas velocidades de enfriamiento. Este hecho podría estar relacionado bien con un efecto de saturación de la actividad nucleante o bien con la existencia de diferencias en la dispersión en la matriz polipropilénica. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, debe ser atribuido a la reducción de la actividad  $\beta$ -nucleante del A. Pimélico, al estar ausente su sal cálcica, lo que no ocurre en el caso del polipropileno PP3, donde está presente un 0,05%, 500 ppm, de estearato cálcico (53).

A pesar de que la existencia de máximos en la actividad de los agentes nucleantes es conocida, la localización de estos máximos parece depender fundamentalmente de las características estructurales del polímero y de la propia historia térmica (47). En este caso en particular, y en nuestro conocimiento, no existen referencias para la nucleación de polipropilenos con distribución de pesos moleculares tan estrecha, como es el caso del RCPP estudiado en este trabajo. Existen algunos datos en la literatura acerca de la actividad nucleante de 1.000 ppm de pimelato cálcico sobre polipropilenos de diferente índice de fluidez, entre 0,7 y 11 g (10 min/2,16 kg/230 °C), habiéndose descrito aumentos del orden de 11-13 °C en la temperatura de cristalización a una velocidad de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sin que se haga mención especial a la influencia del peso molecular (56). Otros autores no han encontrado

resultados satisfactorios en la nucleación de polipropileno con ácido pimélico y ácido esteárico o su sal cálcica (47), mientras que, por el contrario, otros autores citan un valor del orden del 80% de polipropileno  $\beta$  en la nucleación inducida por ácido pimélico (57).

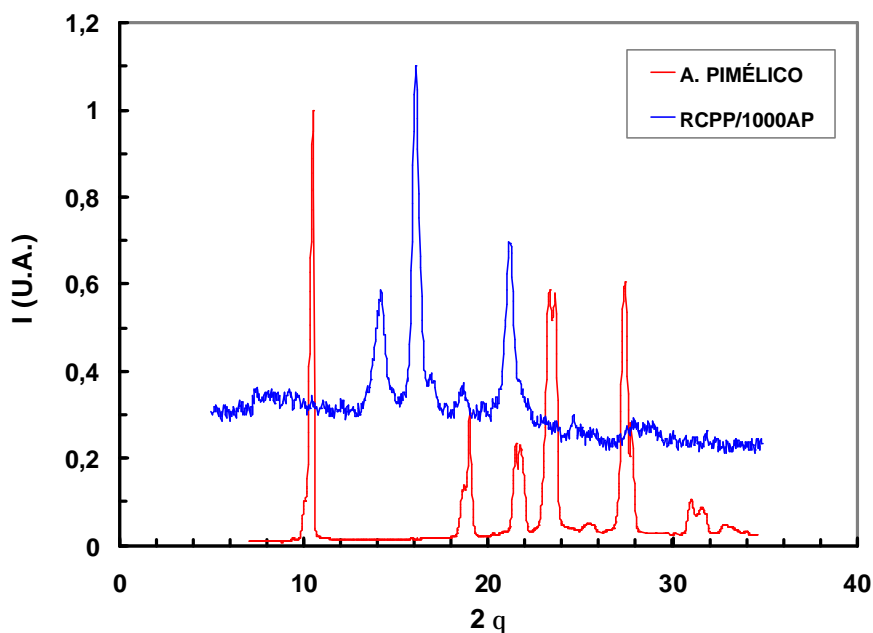


Figura 1. Difractogramas de rayos X, registrados a temperatura ambiente, de AP y RCPP/1000AP, después de cristalización a una velocidad de enfriamiento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

El análisis por difracción de rayos X a grandes ángulos, realizado a temperatura ambiente, después de cristalización dinámica a las velocidades de enfriamiento indicadas, muestra para todas las muestras nucleadas, junto a las débiles reflexiones localizadas aproximadamente a  $2\theta = 14,2^{\circ}$  y  $17^{\circ}$ , asociadas respectivamente a los planos (1,1,0) y (0,4,0) del polipropileno isotáctico cristalizado en forma monoclinica, las reflexiones características de la forma  $\beta$  a  $2\theta = 16,2$  y  $21,2^{\circ}$ , asociadas a los planos (3,0,0) y (3,0,1) del polimorfo trigonal, respectivamente. En la Figura 1 se incluye el difractograma de rayos X, registrado a temperatura ambiente, correspondiente al polímero RCPP/1000A, después de cristalización con una velocidad de enfriamiento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  junto con el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al AP puro.

Garbarczyk y Paukszta (46) analizaron la inducción de la forma  $\beta$  en iPP utilizando como agentes nucleantes aminas aromáticas y sus sulfoderivados, como el 2-mercaptobenzoimidazol, MBIM, fenoticiacina, PT, y trifenoditiazina, TPDT, con valores de  $k_{\beta}$  entre 0,07 y 0,65, sistemas como antraceno y fenantreno, con valores de  $k_{\beta}$  entre 0,25 y 0,30, además de la propia E3B, con un valor de  $k_{\beta}$  de 0,78. Establecieron que la forma del

crystal nucleante, con láminas o agujas en la dirección del eje c, es una de las razones fundamentales de la formación de la cristalización  $\beta$  en el polipropileno isotáctico, aunque la estructura molecular cuasiplanar del nucleante también permite sugerir la formación de un complejo entre el aditivo y el polímero. Posteriormente, Huang y col. (58), a partir del estudio de una serie de colorantes orgánicos con actividad nucleante  $\beta$ , y cuya analogía es la de presentar anillos bencénicos o heterocíclicos en su estructura, llegaron a la conclusión de que todos los nucleantes presentan por difracción de rayos X una primera o segunda reflexión cristalina fundamental a un espaciado de  $2,8 \text{ \AA}$ , que corresponde a  $2\theta = 32^\circ$ , es decir, aproximadamente la mitad que el espaciado de  $5,6 \text{ \AA}$ , de la reflexión  $2\theta = 16^\circ$ , correspondiente al polimorfo  $\beta$  del polipropileno isotáctico. Más recientemente, analizando la nucleación del iPP con  $\gamma$ -quinacridona, trifenoditiazina y dicitclohexiltereftalamida, llegaron a la conclusión de que los agentes nucleantes con una periodicidad a  $6,5 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 13,6^\circ$  y una geometría ortogonal de la cara de contacto pueden inducir el polimorfismo (59). Ninguna de estas circunstancias parecen darse en el caso del ácido pimélico.

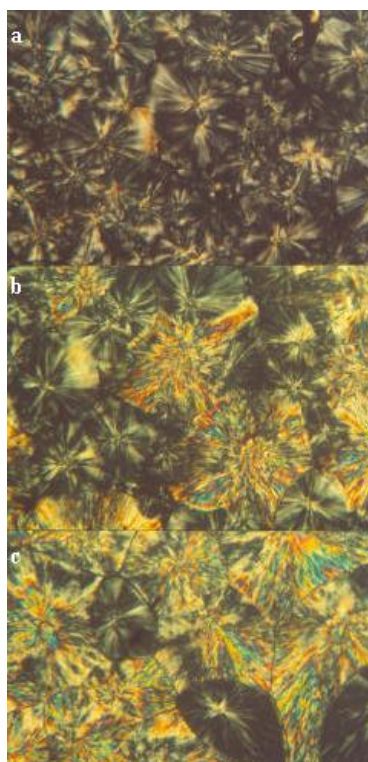


Figura 2. Microfotografías de luz polarizada, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , después de enfriamiento desde el fundido a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . (a) PP3 puro; (b) RCPP/1000AP, y (c) PP3/1000AP.

El análisis morfológico, mediante microscopía de luz polarizada, de las



superestructuras cristalinas desarrolladas durante los ciclos de enfriamiento muestran a 40 °C la existencia de una gran población de estructuras con una alta birrefringencia negativa que corresponden a esferulitas del tipo III organizadas a partir de laminillas  $\beta$ , junto con una menor concentración de otras estructuras esferulíticas mixtas de tipo radial formadas a partir de laminillas  $\alpha$ , Figura 2.

**Fusión.** En un trabajo anterior (48), se ha descrito comparativamente el comportamiento de fusión de ambos tipos de polipropileno, PP3 y RCPP, donde solo existe polimorfismo monoclinico. En presencia de AP, el comportamiento de fusión es muy diferente, con un mayor grado de complejidad al estar presente la forma  $\beta$ , especialmente dependiente tanto de la velocidad de enfriamiento como de la concentración de agente nucleante. En la figura 3 se muestran comparativamente las endotermas de fusión correspondientes al calentamiento del polipropileno PP3/250AP, a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , después de cristalización a las velocidades indicadas, y la evolución del parámetro de orden trigonal S, el cual será comentado más adelante.

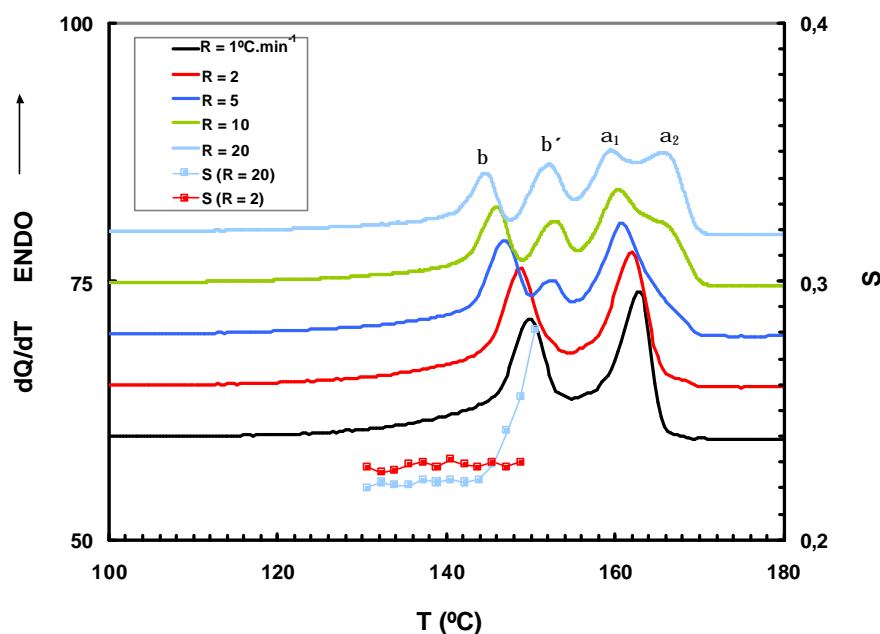


Figura 3. Termogramas de calentamiento de PP3/250AP y evolución del parámetro de orden S, a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , después de cristalización a las velocidades de enfriamiento R indicadas.

El calentamiento después de cristalización a las velocidades más bajas, 1 y  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , muestra dos endotermas perfectamente diferenciadas a 150 y  $163^{\circ}\text{C}$  (véase Tabla 3). La

endoterma a menor temperatura, que denominaremos  $\beta$ , corresponde a la fusión de los cristales trigonales, mientras que la localizada a mayor temperatura, que denominaremos  $\alpha_1$ , corresponde a la fusión de los cristales monoclinicos, habiéndose formado ambos polimorfos durante la cristalización dinámica, como demuestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X, con un valor de  $k_\beta$  de 0,64 a  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , y el análisis de las superestructuras cristalinas crecidas registradas a temperatura ambiente. Los cristales monoclinicos no parecen presentar capacidad de recristalización como se muestra por la ausencia de desdoblamiento de la correspondiente endoterma  $\alpha_1$ .

Tabla 3. Temperaturas de fusión de PP3 nucleado con AP.

R ( $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	250AP				1000AP			
	$T_m(b)$	$T_m(b')$	$T_m(a_1)$	$T_m(a_2)$	$T_m(b)$	$T_m(b')$	$T_m(a_1)$	$T_m(a_2)$
1	149,7	-	-	-	153,3	-	165,9	-
2	148,8	-	-	-	152,0	-	163,5	-
5	146,7	152,5	160,8	166,1	150,6	-	163,1	167,1
10	145,9	152,8	160,4	166,0	149,8	-	162,0	168,1
20	144,6	152,1	159,4	165,6	148,0	152,9	161,3	167,9
40	143,5	151,4	158,9	165,9	145,6	152,6	160,4	166,9

Cuando la velocidad de enfriamiento aumenta, 5, 10, 20 y  $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , los termogramas de calentamiento presentan endotermas múltiples de complejidad superior. Al mismo tiempo que los valores de  $k_\beta$  aumentan con la velocidad de enfriamiento, por ejemplo  $k_\beta$  después de cristalización a  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  es de 0,72, las endotermas  $\beta$  y  $\alpha_1$  se desplazan a menor temperatura, hasta 142 y  $159\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, lo que corresponde a la fusión de cristalitas más pequeños y/o imperfectos de ambos polimorfos, como confirman los valores de largo espaciado de 225 y  $190\text{ \AA}$ , obtenidos por WAXS a temperatura ambiente después de cristalización a las velocidades de enfriamiento de 2 y  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

Sin embargo, el hecho más significativo y notorio es la aparición de un máximo endotérmico a 151-153 °C, que denominaremos  $\beta'$ , y de otro máximo endotérmico, a 167 °C, que denominaremos  $\alpha_2$ . También es claramente observable el aumento progresivo de las áreas asociadas a dichas endotermas  $\beta'$  y  $\alpha_2$ , con la disminución de las correspondientes endotermas  $\beta$  y  $\alpha_1$ , a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta. El desdoblamiento de la endoterma  $\beta$ , está relacionado directamente con la existencia de una transformación  $\beta\beta'$ , que supone un fenómeno de perfección o estabilización estructural de los propios cristales trigonales desarrollados durante el enfriamiento desde el fundido, y que está favorecido cuanto más pequeños e imperfectos son los cristalitas  $\beta$  formados, es decir, cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento (33,34).

Durante el calentamiento anteriormente comentado se observa por WAXS una evolución de las intensidades de las reflexiones cristalinas asociadas a los planos (301) y (300) de la celdilla trigonal y cuya relación corresponde al grado de orden de los cristalitas  $\beta$  formados. En la celdilla trigonal, el plano (300) es paralelo a la dirección de la cadena de polipropileno y, por lo tanto, su espaciado se corresponde con la distancia entre cadenas vecinas, siendo la intensidad de dicho plano proporcional a la fracción de cadenas que están empaquetadas en dicha celdilla, independientemente de su orden de empaquetamiento a lo largo de la dirección de la cadena (26). El plano (301) corta al plano de las cadenas en  $a/3$  y su intensidad está relacionada con el orden de empaquetamiento a lo largo de la dirección de la cadena. En otras palabras, el plano (300) está relacionado con la fracción  $\beta$  presente y el plano (301) con el grado de orden de empaquetamiento trigonal, es decir, mientras que el índice de Turner-Jones  $k_\beta$  representa la fracción cristalina  $\beta$  presente, el parámetro S representa el nivel de perfección cristalina de dicha fracción.

Diferentes autores han encontrado en polipropileno un aumento del parámetro S con la temperatura de cristalización, a partir de  $T_C = 120$  °C, indicando que la tendencia hacia la transición  $\beta\beta'$  se reduce con el aumento de la temperatura y el tiempo de templado después de cristalización hasta temperatura ambiente (40). En nuestro caso, la comparación del comportamiento de fusión del PP3/250AP con la evolución del parámetro S, Figura 3, muestra claramente que los cristalitas  $\beta$  formados a la velocidad de enfriamiento más alta, 20 °C.min<sup>-1</sup>, no solo presentan una temperatura de fusión inferior como corresponde a cristales de tamaño menor, sino también un valor más pequeño del parámetro S y, por lo tanto, un nivel de empaquetamiento de cadena inferior que cuando se cristaliza a 2 °C.min<sup>-1</sup>. Es evidente la relación del aumento experimentado en el valor de S con la temperatura, con la evolución

desorden-orden que representa la transición  $\beta\beta'$ , frente a la constancia de dicho parámetro en ausencia de dicha transición.

Por otro lado, en el calentamiento posterior a la cristalización a las velocidades de enfriamiento más bajas, 1 y 2 °C.min<sup>-1</sup>, no es observable, aparentemente, ningún proceso exotérmico localizado por debajo de la línea base calorimétrica entre las endotermas de fusión  $\beta$  y  $\alpha_1$ , lo que podría indicar la ausencia de una transición del tipo  $\beta\alpha_3$ , fenómeno que debería ocurrir al enfriar por debajo de la denominada temperatura nominal, 100°C (33,34). Esta transformación está inducida por los propios cristalitos monoclinicos desarrollados en el interior de las esferulitas de tipo  $\beta$  debido a un proceso de cristalización secundaria en el enfriamiento que se produce por debajo de dicha temperatura (23,32,60-63). Estos cristalitos monoclinicos, finamente distribuidos, actúan como autonucleantes monoclinicos sobre la fase trigonal previamente fundida, desarrollando los cristales monoclinicos más perfectos y de mayor tamaño que, en su fusión, originarán la endoterma  $\alpha_2$ .

Los cristalitos  $\alpha_2$  no pueden haberse generado durante el ciclo de enfriamiento previo, puesto que de ser así sería de esperar que la temperatura del correspondiente máximo endotérmico se desplazara nítidamente a mayor temperatura a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, Figura 4. Por el contrario, el máximo asociado a la endoterma  $\alpha_2$  se mantiene prácticamente a la misma temperatura, y su área relativa es mayor, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, lo que está de acuerdo con su generación en condiciones térmicas más próximas a las del equilibrio termodinámico de la transformación, es decir, mediante el proceso de autonucleación monoclinica anteriormente citado. De hecho, puede observarse en la Figura 3 cómo las áreas relativas a las endotermas  $\alpha_2$  y  $\beta'$  aumentan mientras que el área relativa a la endoterma  $\alpha_1$  disminuye. La débil intensidad de las reflexiones cristalinas asociadas a la celdilla monoclinica no nos ha permitido en nuestro caso establecer el grado de orden correspondiente a la forma  $\alpha$  de acuerdo con el criterio establecido por Corradini y col (64).

En apoyo de esta idea, la evolución de los difractogramas WAXS obtenidos en el calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> después de cristalización a 20 °C.min<sup>-1</sup>, Figura 4, muestra el aumento de las reflexiones cristalinas correspondientes a los planos (1,1,0), (0,4,0), (1,3,0) y (0,4,1) asociados a la celdilla monoclinica junto con la desaparición de las reflexiones asociadas a los planos (3,0,0) y (3,0,1) de la celdilla trigonal (31), en una región de temperatura entre 155-156 °C, fenómeno que no es observable en el caso de calentamiento después de cristalización a 2 °C.min<sup>-1</sup>.

Garbarczyk y col. (65) han descrito, a partir de estudios por WAXS utilizando radiación sincrotrón, que la transición  $\beta\alpha$  no tiene lugar al mismo tiempo que la desaparición de la forma trigonal, sino después de alcanzarse la energía necesaria para sobrepasar la barrera energética de la transformación. Esto presupone pasar por un cierto estado desordenado después de la fusión del polimorfo  $\beta$  que involucra al modo de empaquetamiento de cadena en la celdilla monoclinica. Posteriormente, Vleeshouwers (66) ha descrito, utilizando WAXS, SAXS y DSC, que en el caso de polipropilenos nucleados en polimorfo  $\beta\alpha$  cristalizados hasta temperatura ambiente con mayores velocidades de enfriamiento, la fusión de dichos cristales está acompañada de una reducción de la cristalinidad global y de un aumento en la cristalinidad monoclinica, justificando este hecho por la existencia de un mecanismo de recristalización monoclinica inducida por núcleos  $\alpha$  desarrollados en el interior de las esferulitas  $\beta$  durante la cristalización secundaria a baja temperatura.

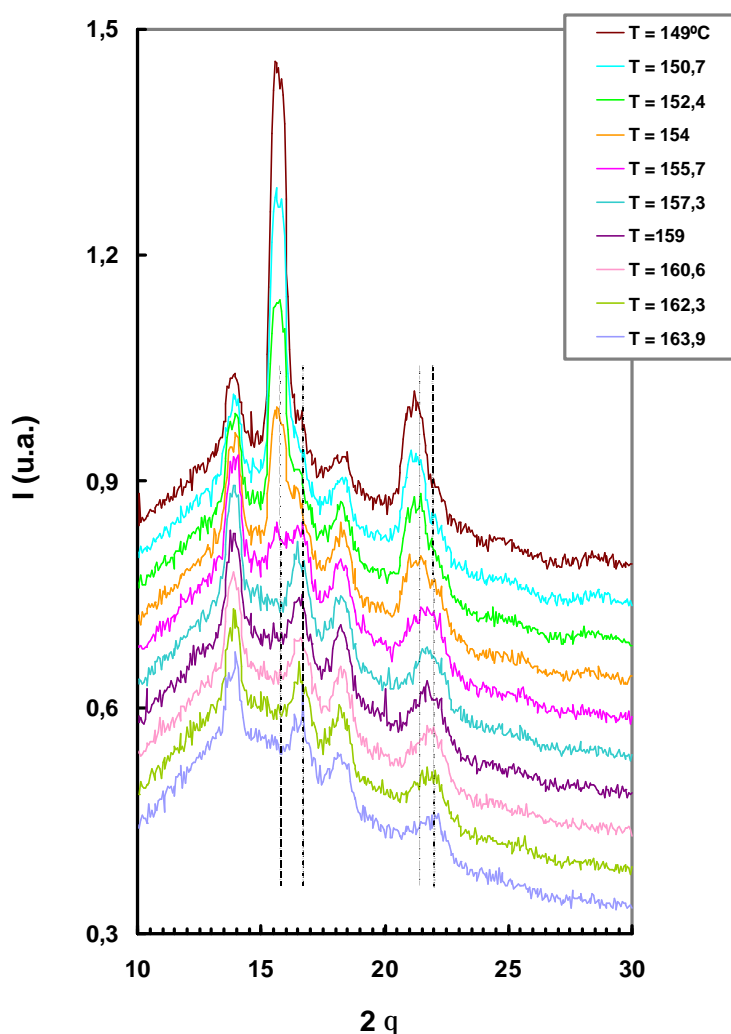


Figura 4. Difractogramas WAXS correspondientes al calentamiento del polipropileno PP3/250AP a 10 °C, después de cristalización a 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Como ya se ha comentado anteriormente, la fase  $\alpha$  monoclinica presenta dos modificaciones,  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  (25, 67) las cuales exhiben una disposición semejante de las hélices, de forma que en todos los planos (040) la dirección de la espiralización de las mismas, a derecha y a izquierda, está en orden alternativo. Sin embargo, la disposición del grupo metilo es diferente, siendo perfectamente ordenada en el caso de  $\alpha_2$  y al azar en el caso de  $\alpha_1$ . Hikosaka y Seto (68) describieron la transformación  $\alpha_1\alpha_2$  por templado de la primera, cerca de la temperatura de fusión, asociándola a una transformación en estado sólido, mientras que posteriormente ha sido definitivamente asociado a un fenómeno de fusión-recristalización-fusión (64,69). Recientemente se ha descrito que la presencia de la forma  $\alpha_2$  está asociada al desarrollo de las reflexiones cristalinas correspondientes a los planos (231) y (161) debido a un aumento de la densidad de empaquetamiento provocada por un acortamiento de la distancia intercadenas en la dirección del eje b de la celdilla monoclinica, lo cual transcurre cooperativamente con la fusión previa de la fase  $\alpha_1$  (70). En nuestro caso, no fue posible diferenciar las citadas reflexiones del ruido de fondo de los diagramas de difracción, al tratarse de muestras con una fracción monoclinica global relativamente baja.

El análisis de la evolución del largo espaciado con la temperatura, calculado a partir de los correspondientes difractogramas SAXS durante el calentamiento a  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , mostró la disminución del valor promedio del largo espaciado con el aumento de la velocidad de enfriamiento, desde 230 hasta  $190\text{ \AA}$ , a  $2$  y  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivamente, lo que está de acuerdo con la generación de unos cristales de menor tamaño. Además, la distribución de la población de tamaños de los cristalitos en el caso del polipropileno PP3/250AP cristalizado a  $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , es más estrecha que en el caso de la cristalización a  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , lo cual debe estar relacionado con las diferentes proporciones de fracciones cristalinas trigonal y monoclinica desarrolladas en cada caso.

Los anteriores resultados están de acuerdo con los descritos en la literatura con otros agentes nucleantes del tipo  $\beta$  (66,68,71,72), donde utilizando microdifracción de rayos X se ha establecido que la transformación  $\beta\alpha$  transcurre vía fase líquida, debido a la considerable diferencia, en los parámetros de la celdilla unidad, existente entre ambos tipos de estructuras. Estudios detallados realizados por Varga y col. (33,34), utilizando calorimetría diferencial de barrido, permitieron la identificación de un proceso de fusión parcial de la fase cristalina trigonal, en el ciclo de calentamiento siguiente al enfriamiento de este tipo de cristales por debajo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Estas observaciones fueron posteriormente confirmadas por Lotz y col. (31)

utilizando calorimetría diferencial de barrido y microscopía de polarización.

El aumento de la concentración de AP hasta 1.000 ppm induce la formación de una proporción mayor de cristales trigonales, habiéndose obtenido valores de  $k_{\beta}$  de 0,78 y 0,87 a las velocidades de enfriamiento de 2 y 20 °C.min<sup>-1</sup>. Como puede verse en la Figura 5, después de cristalización a bajas velocidades de enfriamiento, el área asociada a la endoterma de fusión de los cristales  $\beta$  disminuye a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, detectándose muy débilmente la endoterma  $\beta'$ .

De hecho, el parámetro de orden S es mayor en el caso de la muestra enfriada a baja velocidad y su variación es prácticamente nula con la temperatura durante el calentamiento posterior, lo que está de acuerdo con la ausencia de la transición  $\beta\beta'$ . Por el contrario, la existencia de la doble endoterma  $\beta\beta'$  en la muestra enfriada a 20 °C.min<sup>-1</sup> se corresponde con la mejora del empaquetamiento de cadena en la celdilla indicado por el aumento experimentado por el parámetro de orden S en el mismo intervalo de temperatura.

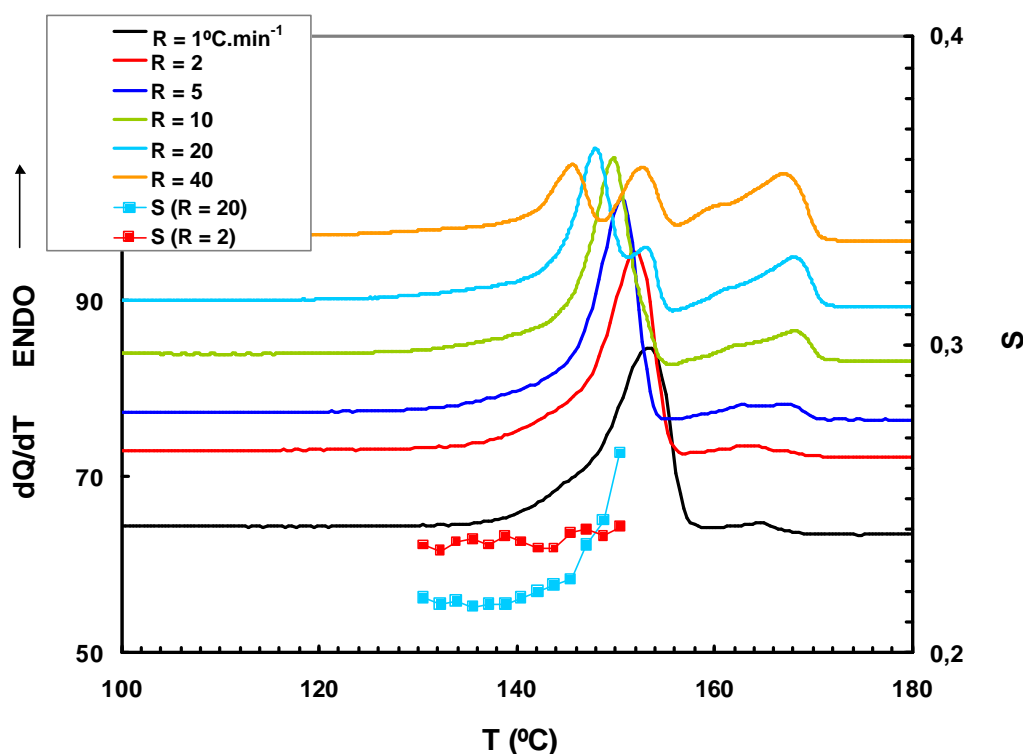


Figura 5. Endotermas de fusión de PP3/1000AP y evolución del parámetro de orden S, a 10 °C.min<sup>-1</sup>, después de cristalización a las velocidades de enfriamiento R indicadas.

De nuevo y a la vista de los valores de temperatura de fusión correspondientes a la endoterma  $\beta$ , Tabla 3, parece que sólo aquellos cristalitos  $\beta$  generados durante el enfriamiento, que presentan una mayor inestabilidad estructural, por tamaño o perfección

deficientes y cuya  $T_{m\beta}$  es inferior, son susceptibles de experimentar la transición  $\beta\beta'$  de forma aparente, Figura 6. Estos resultados están de acuerdo con los descritos por Varga (33), que demostró que la tendencia hacia la transformación  $\beta\beta'$  aumenta a medida que disminuye la temperatura de cristalización, es decir, a medida que las estructuras cristalizadas más lejos del equilibrio son menos regulares y más inestables. El área de las endotermas  $\alpha_1$ , a mayor temperatura, asociadas a la fusión de los cristalitos monoclinicos, son tanto más importantes cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, lo cual parece estar en contradicción con los valores de  $k_{\beta}$  de 0,78 y 0,87 ya citados. Sin embargo, la justificación es clara y pone de relevancia la mayor importancia de la transición  $\beta\alpha$  durante el calentamiento después de cristalización a velocidades mayores. Es evidente la reducción del área relativa a la endoterma  $\beta$  a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, mientras que el área relativa a toda la fase cristalina monoclinica aumenta, siendo ambos efectos tanto más acusados cuanto mayor es la concentración de agente nucleante.

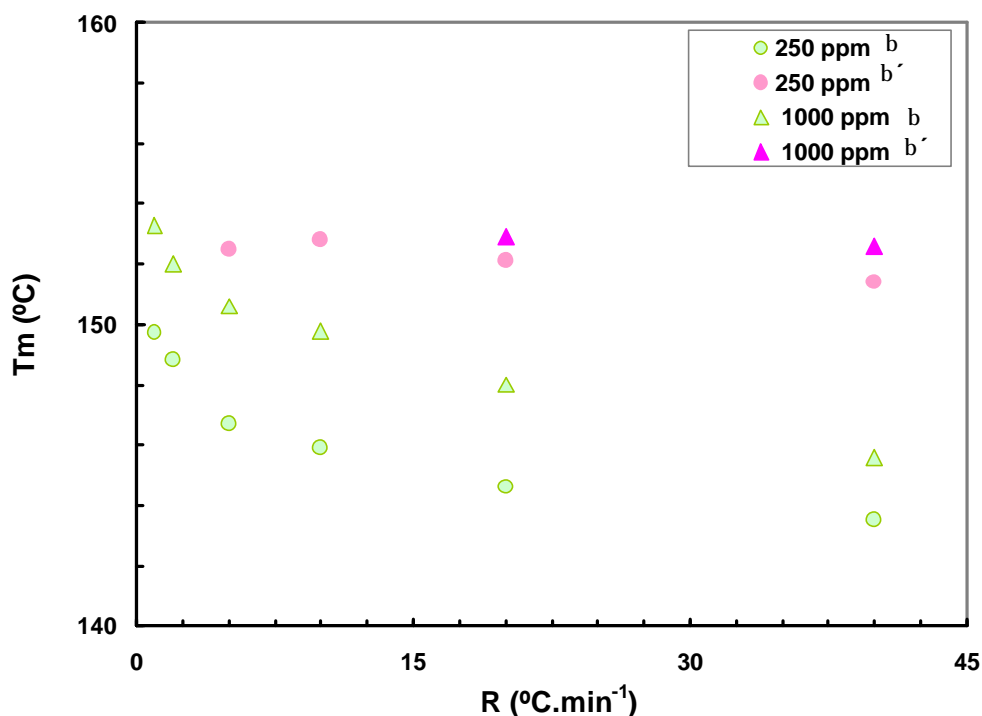


Figura 6. Variación de las temperaturas de fusión  $\alpha$  y  $\beta$  de PP3 nucleado, obtenidas en el calentamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , frente a la velocidad de enfriamiento, R.

De nuevo la comparación de los diagramas de difracción WAXS obtenidos durante el calentamiento muestran una mayor evolución de las reflexiones asociadas a los planos monoclinicos (1,1,0), (0,4,0) y (1,3,0) en el caso de la cristalización a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , Figura 7.



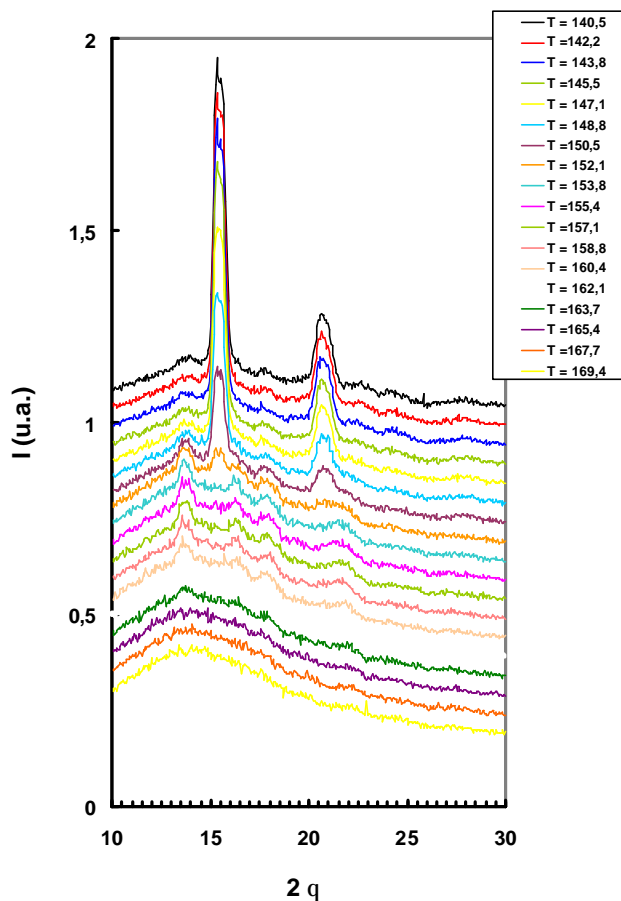


Figura 7. Difractogramas WAXS correspondientes al calentamiento del polipropileno PP3/1000AP, a 10 °C, después de cristalización a 20 °C.min<sup>-1</sup>.

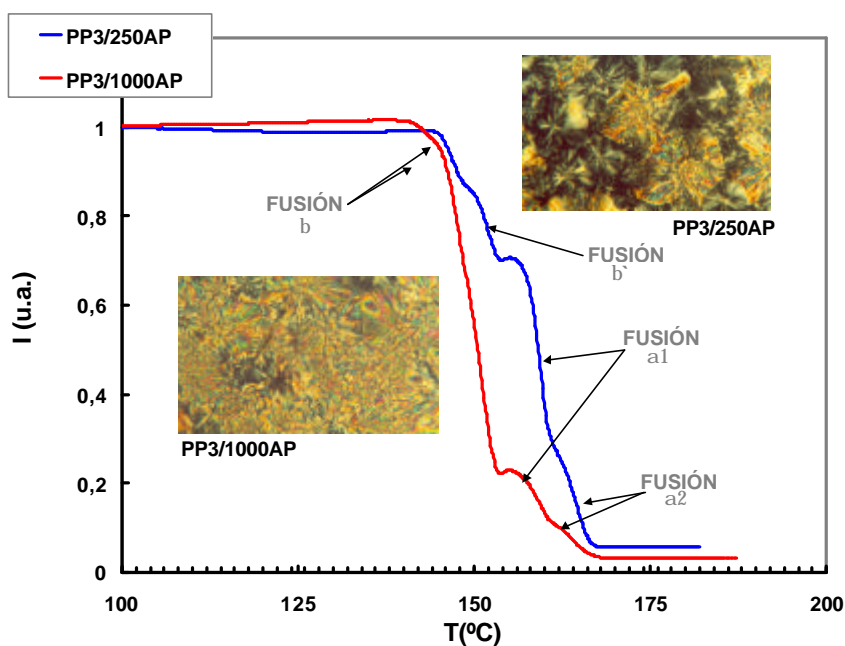


Figura 8. Variación de la intensidad lumínica con la temperatura en el calentamiento de PP3/250AP y PP3/1000AP, después de cristalización a 10 °C.min<sup>-1</sup>.

El análisis realizado mediante análisis termoóptico en las mismas condiciones confirma los anteriores resultados, observándose la disminución relativa de la pérdida de intensidad lumínica asociada a la transición  $\beta$  y el aumento relativo de las pérdidas de intensidad lumínica relacionadas con las correspondientes fusiones asociadas a los cristales monoclinicos  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , para la menor concentración de AP, Figura 8.

De los resultados anteriormente comentados se puede establecer que el aumento de la concentración de agente nucleante provoca un aumento de la fracción  $\beta$  desarrollada durante el enfriamiento desde el fundido y que es tanto mayor cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, aunque su grado de orden es inferior, lo que coincide con la existencia de la transición  $\beta\beta'$ . Por otro lado, los cristalitos  $\beta$  desarrollados son, en todas las condiciones de cristalización dinámica analizadas, mayores cuanto mayor es la concentración de AP, presentando temperaturas de fusión de la endoterma  $\beta$  superiores cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Parece existir una buena correlación entre las temperaturas de fusión y el grado de orden  $S$ , aunque el nivel de reagrupamiento estructural que tiene lugar durante el calentamiento y que origina el mejor empaquetamiento molecular representado por la fracción  $\beta'$  es fundamentalmente dependiente de las condiciones de cristalización. En este sentido, algunos autores han encontrado la existencia de una concentración crítica, 500 ppm, de agente nucleante ácido pimélico/estearato cálcico, a partir de la cual la fracción de polimorfo  $\beta$  y su grado de orden disminuyen (47).

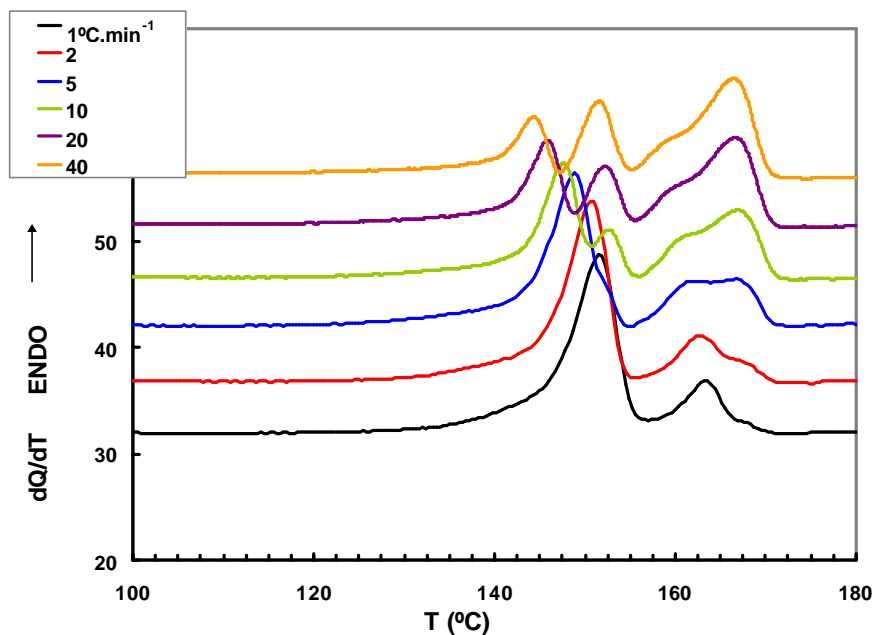


Figura 9. Endotermas de fusión de RCPP/250AP, a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , después de cristalización a  $1, 5, 10, 20$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En la Figura 9 se muestran comparativamente las endotermas de fusión correspondientes al polipropileno RCPP/250AP, después de cristalización a las velocidades indicadas. De nuevo, son claramente visibles los fenómenos de múltiples endotermas y su evolución en función tanto de la concentración de agente nucleante, como de la velocidad de enfriamiento, comentados a lo largo de este trabajo. Los valores de temperaturas de fusión se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperaturas de fusión de RCPP nucleado con AP.

R (°C.min <sup>-1</sup> )	RCPP / 250AP				RCPP / 1000AP			
	T <sub>m</sub> (b)	T <sub>m</sub> (b')	T <sub>m</sub> (a <sub>1</sub> )	T <sub>m</sub> (a <sub>2</sub> )	T <sub>m</sub> (b)	T <sub>m</sub> (b')	T <sub>m</sub> (a <sub>1</sub> )	T <sub>m</sub> (a <sub>2</sub> )
1	151,6		163,3	167,4	151,1		163,1	*
2	150,8		162,7	167,0	149,8		162,3	*
5	148,9	153,4	161,6	166,8	148,0	152,0	161,6	*
10	147,6	153,1	160,7	166,5	147,5	152,1	161,2	*
20	145,9	152,3	159,7	166,6	146,0	152,1	161*	*
40	144,4	151,7	159,5	166,5	145,0	151,7	161*	*

(\*) *Máximo no diferenciable.*

La determinación del índice  $k_{\beta}$  a temperatura ambiente, correspondiente al polipropileno RCPP a partir de los correspondientes difractogramas WAXS, después de cristalización a partir del fundido, condujo hasta los valores que se detallan en la Tabla 5. Como puede verse, la fracción  $\beta$  en el polipropileno RCPP es más baja que en el caso de PP3 y además disminuye para ambas concentraciones con el aumento de la velocidad de enfriamiento.

La disminución de la fracción de fase cristalina  $\beta$  en el polipropileno RCPP/250AP está acompañada por un ligero aumento de orden en el empaquetamiento de cadena en dicha celdilla, como se deduce del mayor valor de S, 0,26, en comparación con el correspondiente al polipropileno de reactor PP3, 0,22, nucleado a la misma concentración y cristalizado a la

misma velocidad de enfriamiento, Figura 10. En ambos casos existe transición  $\beta\beta'$  y crecimiento del parámetro S, que es más acusado en el caso del polipropileno RCPP, lo que está acompañado por una inversión de las áreas relativas a las endotermas  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ .

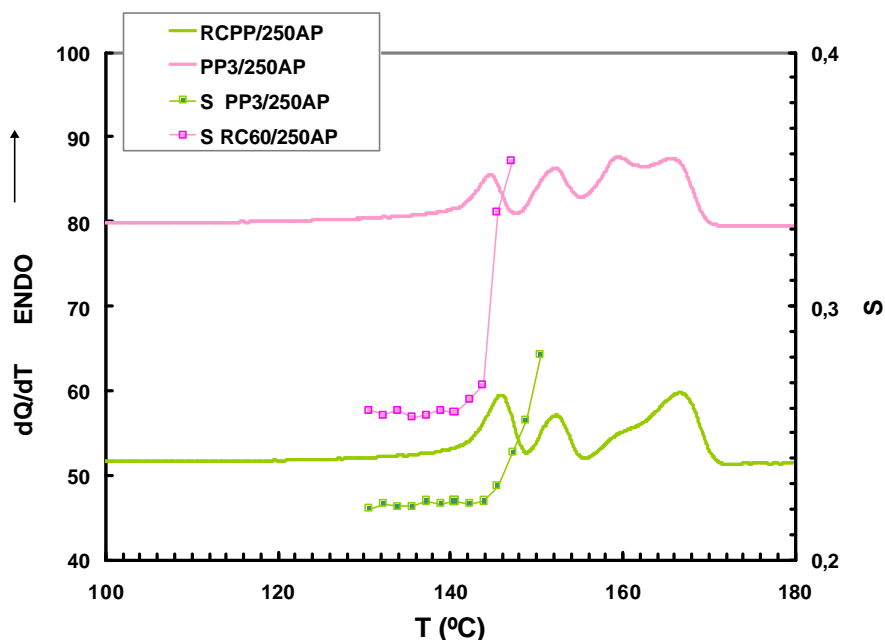


Figura 10. Termogramas de fusión y evolución del parámetro de orden S en el calentamiento de RCPP/250AP y PP3/250AP, a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , después de cristalización a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Además, en el caso del polipropileno RCPP/250AP, la disminución de la fracción de fase cristalina trigonal está acompañada por un aumento de la estabilidad de los cristalitos  $\beta$  formados, con un largo espaciado de 240 y 225 Å, a 2 y  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , frente a los valores inferiores de 230 y 190 Å correspondientes al PP3/250AP, a las mismas velocidades de enfriamiento, lo que a su vez se refleja en los valores menores de temperatura de fusión.

Para la concentración de agente nucleante de 1.000 ppm se vuelve a manifestar el comportamiento de múltiples endotermas, Figura 11. Los cristalitos  $\beta$  formados presentan estabilidades menores que en el caso del RCPP/250AP, Tabla 5, y que los formados en el polipropileno PP3/1000AP, Tabla 4. De hecho, los espaciados de 230 y 190 Å son inferiores a los obtenidos en los polipropilenos RCPP/250AP y PP3/1000AP, Tabla 5, mostrando claramente para las mismas condiciones de enfriamiento, por un lado, que la transición  $\beta\beta'$  está favorecida por la menor estabilidad o tamaño de los cristales  $\beta$  formados, y por otro lado, por la ausencia de la endoterma a mayor temperatura ligada a la fusión de cristales monoclinicos del tipo  $\alpha_2$ .

Tabla 5. Valores de  $k_b$  y L obtenidos a las velocidades de enfriamiento de 2 y 20 °C.min<sup>-1</sup>.

<b>R = 20 °C.min<sup>-1</sup></b>		
	<b><math>k_b</math></b>	<b>L(A)</b>
<b>PP3</b>	-	152
<b>PP3 / 250AP</b>	0,72	190
<b>PP3 / 1000 AP</b>	0,87	200
<b>RCPP</b>	-	192
<b>RCPP / 250 AP</b>	0,52	225
<b>RCPP / 1000 AP</b>	0,56	190

<b>R = 2 °C.min<sup>-1</sup></b>		
	<b><math>k_b</math></b>	<b>L(A)</b>
<b>PP3</b>	-	175
<b>PP3 / 250AP</b>	0,64	230
<b>PP3 / 1000 AP</b>	0,78	245
<b>RCPP</b>	-	200
<b>RCPP / 250 AP</b>	0,59	240
<b>RCPP / 1000 AP</b>	0,74	230

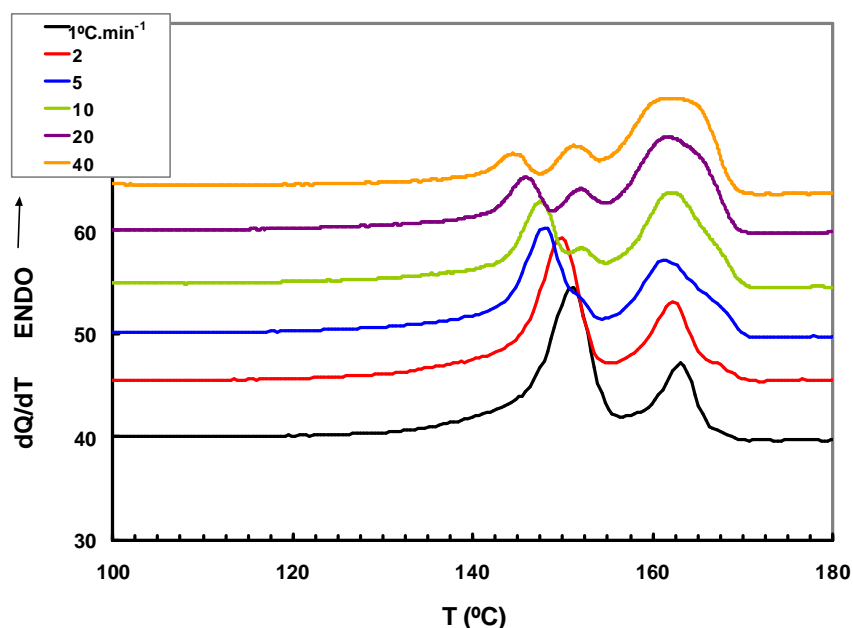


Figura 11. Endotermas de fusión de RCPP3/1000AP, a 10 °C/min, después de cristalización a las velocidades de enfriamiento R indicadas

Estos resultados pueden justificarse considerando el comportamiento de cristalización dinámica comentado anteriormente, Tabla 2, donde se apuntan las inferiores temperaturas de cristalización del polipropileno RCPP/1000AP respecto de RCPP/250AP y PP3/1000AP, en las mismas condiciones de enfriamiento. Desde un punto de vista cinético, la cristalización en

condiciones de mayor subenfriamiento conduce al desarrollo de cristales de menor tamaño y, por lo tanto, más inestables y con temperaturas de fusión más bajas. Los resultados obtenidos a partir del análisis termoóptico, Figura 12, confirman la diferencia de comportamiento en cristalización dinámica, independientemente de la velocidad de enfriamiento, entre ambos tipos de polipropilenos cuando están nucleados por AP.

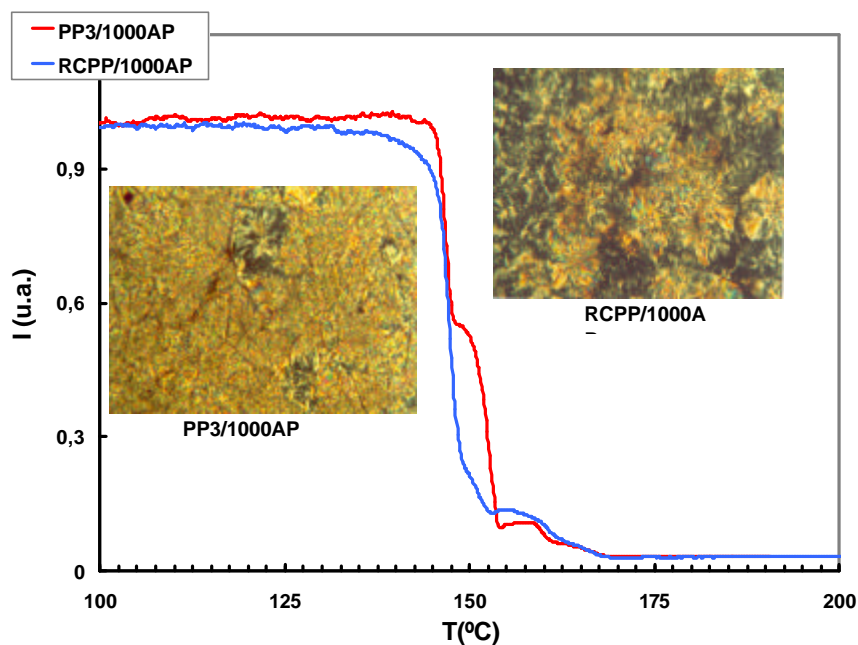


Figura 12. Variación de la intensidad lumínica con la temperatura en el calentamiento de PP3/1000AP y RCPP/1000AP, después de cristalización a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En resumen, la nucleación cristalina en condiciones dinámicas de los polipropilenos en su polimorfo trigonal ha mostrado que, a igualdad de historia térmica y composición de agente nucleante, el polipropileno obtenido vía escisión presenta superiores temperaturas de cristalización, aunque el aumento relativo experimentado por la  $T_{Cc}$  respecto del correspondiente polipropileno sin nuclear y la fracción de polimorfo trigonal presente son mucho mayores, en el caso del polipropileno de reactor a la misma concentración de AP y condiciones de enfriamiento, debido a la posibilidad de formación de pimelato cálcico, por la existencia de estearato cálcico en el polipropileno de reactor PP3.

El análisis de la fusión posterior a la cristalización de los polipropilenos nucleados, en condiciones dinámicas, muestra un comportamiento complejo de múltiples endotermas, con existencia de transiciones  $\beta\beta'$  y  $\alpha_1\alpha_2$ , cuya magnitud y localización es dependiente de la composición y de la velocidad de enfriamiento.

Los cristales  $\beta$  formados en el caso del polipropileno de reactor, son más estables, en

las mismas condiciones de enfriamiento, que los desarrollados en el polipropileno obtenido vía escisión. Estos cristales son susceptibles de perfeccionamiento trigonal con el calentamiento y de posterior recristalización hasta cristales monoclinicos, modificando sustancialmente el balance entálpico del diagrama de transiciones sólido-líquido

## BIBLIOGRAFIA

1. "Polypropylene. Structure, blends and composites", J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & Hall, London, 1995
2. M. Avella, E. Martuscelli, M. Pracella, J. Therm. Anal., **28**, 237 (1983)
3. H. Azizi, I. Ghasemi, Polymer Testing **23**, 137 (2004)
4. B. Monasse, J.M. Haudin, Coll. Polym. Sci., **264**, 117 (1986); **266**, 679 (1988); **263**, 822 (1985)
5. K. J. Wright, A.J. Lesser, Macromolecules **34**, 3626 (2001)
6. H. Zhang, J. Wang, S. Cao, Y. Wang, J. Appl. Polym. Sci., **79**, 1351 (2001)
7. J. Menczel, J. Varga, J. Therm. Anal., **28**, 161 (1983)
8. K. Busse, J. Kressler, R.D. Maier, J. Scherble, Macromolecules, **33**, 8775 (2000)
9. M. Mucha, J. Marszalek, A. Fidrych, Polymer **41**, 4137 (2000)
10. W. Stocker, M. Schumacher, S. Graff, A. Thierry, J.C. Wittmann, B. Lotz, Macromolecules **31**, 807 (1998)
11. T. Bauer, R. Thomann, R. Mülhaupt, Macromolecules **31**, 7651 (1998)
12. C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas, J. Therm. Anal. Cal., **68**, 61 (2002)
13. C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis, J.M. Arribas, J. Appl. Polym. Sci., **84(9)**, 1669 (2002); **84(13)**, 2440 (2002)
14. Z. Bartczak, A. Galeski, Polymer **31**, 2027 (1990)
15. A.C. Manure, A.J. Müller, Macromol. Chem. Phys., **201**, 958 (2000)
16. B.C. Kim, S.S. Hwang, K.Y. Lim, K.J. Yoon, J. Appl. Polym. Sci., **78**, 1267 (2000)
17. F. Lauprêtre, S. Bebelman, D. Daoust, J. Devaux, R. Legras, J.L. Costa, J. Appl. Polym. Sci., **74**, 3165 (1999)
18. J.K. Lee, J. H. Lee, K. H. Lee, B. S. Jin, J. Appl. Polym. Sci., **81**, 695 (2001)
19. Z. Fan, Y. Zhang, J. Xu, H. Wang, L. Feng, Polymer **42**, 5559 (2001)
20. C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.G. Fatou, J.M. Arribas, I. Campoy, A. Fontecha, J. Appl. Polym. Sci., **65(13)**, 2665 (1997)
21. I. Campoy, J.M. Arribas, M.A. Zaporta, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, Eur. Polym.J., **31**, 475 (1995)
22. J. Torre, M. Cortázar, M.A. Gómez, G. Ellis, C. Marco, J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed., **42**, 1949 (2004)
23. F.J. Padden, H.D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479 (1959)
24. H.D. Keith, F.J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckokk, J. Appl. Phys., **30**, 1485 (1959)
25. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cimento, **15**, 40 (1960)
26. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D.R. Beckett, Makromol. Chem., **75**, 134 (1964)
27. R. Norton, A. Keller, Polymer **26**, 704 (1985)
28. S. V. Meille, S. Brückner, W. Porzio, Macromolecules **23**, 4114 (1990)
29. J. Varga, J. Mater. Sci., **27**, 2557 (1992)
30. S. V. Meille, D.R. Ferro, S. Brückner, A.J. Lovinger, F.J. Padden, Macromolecules **27**, 2615, (1994)
31. B. Lotz, J.C. Wittman, A.J. Lovinger, Polymer, **37**, 4979 (1996)
32. J. Lovinger, O.C. Jaime, C.C. Gryte, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **15**, 641 (1977)

33. J. Varga, J. Therm. Anal., **31**, 165 (1986)
34. J. Varga, G. Gabor, A. Ille, Angew. Makromol. Chem., **142**, 171 (1986)
35. C.P. Passingham, J. Hendra, M.E.A. Cudby, V. Zichy, M. Weller, Eur. Polym. J., **26**, 631 (1990)
36. A. Fillon, A. Thierry, J. Wittmann, B. Lotz, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **31**, 1407 (1993)
37. L. Mandelkern en "Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization and Applications of Polymers. Vol. 2. Polymer Properties", G. Allen, J. Bevington, Eds., Pergamon Press, New York, 1989
38. B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 2. "Crystal Nucleation, Growth, Annealing", Academic Press, New York, pag. 44, 1976
39. Kowalewski, A. Galeski, J. Appl. Polym. Sci., **32**, 2919 (1989)
40. G. Shi, J. Zhang, Y. Cao, J. Hong, J. Makromol. Chem., **194**, 269 (1993)
41. C.A. Hieber, Polymer **36**, 1455 (1995)
42. B.E. Tiganis, A. Shanks, Y. Long, J. Appl. Polym. Sci., **59**, 663 (1996)
43. S.C. Chin, S. A. Xu, Polymer I., **44**, 95 (1997)
44. Y.C. Kim, C.Y. Kim, S.C. Kim, Polym. Eng. Sci., **31**, 1009 (1991)
45. L.I. Minkova, M. Paci, M. Pracella, P. Magagnini, Polym. Eng. Sci., **32**, 57 (1992)
46. J. Garbarczyk, D. Paukszta, Coll. Polym. Sci., **263**, 985 (1985)
47. G. Shi, J. Zhang, US. Patent 5231126 (1993), Therm. Acta, **205**, 235 (1992)
48. J.X. Li, W.L. Cheung, J. Vin. Add. Techn., **3**, 151 (1997), Polymer 40, 2085 (1999)
49. C. Marco, C. Blancas, Rev. Plást. Mod., 88(582), 569 (2004).
50. C. Marco, C. Blancas, Rev. Plást. Mod., 354, 176 (2002); Rev. Iber. Polím., **4(1)**, 1 (2003)
51. K. Wang, K. Mai, H. Zeng, J. Appl. Polym. Sci., **78**, 2547 (2000)
52. G. Zhou, Z. He, J. Yu, Z. Han, Makromol. Chem., **187**, 633 (1986)
53. M<sup>a</sup>. José Abad, J.M. Arribas, M.A. Gómez, C. Marco, Rev. Iber. Polím., **6(2)**, 93 (2005)
54. J.X. Li, W.L. Cheung, J. Demin, Polymer **40**, 1219 (1999)
55. J. Li, W.L. Cheung, JU. Mat, Proces. Eng., **63**, 472 (1997)
56. J. Varga, I. Mudra, G.W. Ehrenstein, J. Appl. Polym. Sci., **74**, 2357 (1999); J. Therm. Anal. Calorim., **56**, 1047 (1999)
57. S. Huang, Acta Polym. Sin., **134** (1991)
58. M.R. Huang, X.G. Li, B. R. Fang, J. Appl. Polym. Sci., **56**, 1323 (1995)
59. B. Lotz, Polymer **39**, 4561 (1998)
60. F. Rybnikar, J. Macromol. Sci. Phys. **B30**, 201 (1991)
61. G. Shi, X. Zhang, Z. Qiu, Makromol. Chem., **193**, 583 (1992)
62. J. Karger-Kocsis, J. Varga, J. Polym. Sci., **62**, 291 (1996)
63. J. Karger-Kocsis, P.P. Shang, J. Therm. Anal., **51**, 237 (1998)
64. G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, C. De Rose, R. Napolitano, B. Pirozzi, G. Gianchi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **22**, 1029 (1984)
65. J. Garbarczyk, T. Sterzynsky, D. Paukszta, Polymer Commun., **30**, 153 (1989)
66. S. Vleeshouwers, Polymer **38**, 3213 (1997)
67. Z. Mencik, Chem. Prum., **10**, 377 (1960), J. Macromol. Sci. Phys., **B6**, 101 (1972)
68. M. Hikosaka, T. Seto, Polym. J., **5**, 111 (1973)
69. C. De Rosa, G. Guerra, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, Eur. Polym. J., **20**, 937 (1984)
70. M. Naiki, T. Kikkawa, Y. Endo, K. Nozaki, T. Yamamoto, T. Hara, Polymer **42**, 5471 (2000)
71. J. Garbarczyk, J. Makromol. Chem., **186**, 145 (1985)
72. J. Varga, G.W. Ehrenstein, Colloid Polym. Sci., **275**, 511(1997)