

ANÁLISIS DE LA CRISTALIZACIÓN DINÁMICA DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO EN PRESENCIA DE ÁCIDO PIMÉLICO

M^a. José Abad¹, J.M. Arribas², M.A. Gómez³ y C. Marco³

- 1) Grupo de Polímeros. Departamento de Física. E.U.P. de Ferrol, Univ. De la Coruña, Avda. 19 de Febrero s/n. Serantes, 15405 Ferrol. Correo electrónico: mjabad@cdf.udc.es
- 2) Dirección de Tecnología. Centro Tecnológico de Repsol-YPF, Ctra de Extremadura A-5, Km. 18, 28931 Móstoles, Madrid. Correo electrónico: jarribash@repsolypf.com
- 3) Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C., Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. Correo electrónico: cmarco@ictp.csic.es

RESUMEN

Se ha realizado el estudio de la cristalización desde el fundido, en condiciones dinámicas, de un polipropileno isotáctico previamente aditivado con un 0,05% de estearato cálcico. En estas condiciones, los cristales desarrollados, independientemente de la velocidad de enfriamiento utilizada, entre 2 y 40 °C.min⁻¹, corresponden al polimorfo α ó monoclinico. La adición selectiva de ácido pimélico, AP, a composiciones entre 0,025 y 0,5% en peso, en una segunda etapa independiente de mezclado vía extrusión, al sistema polipropileno/estearato cálcico anterior, induce el desarrollo de cristales β ó trigonales, bajo las mismas condiciones de enfriamiento. Estos cristales β son susceptibles de experimentar durante el calentamiento posterior tanto la transformación $\beta\beta'$ como $\beta\alpha$, dependiendo de la historia térmica aplicada. La influencia nucleante trigonal aparentemente ejercida por la presencia del ácido pimélico se justifica por su transformación hasta pimelato cálcico por reacción in situ durante la segunda etapa de mezclado, con el estearato cálcico originalmente presente.

INTRODUCCIÓN

Como es bien conocido, el polipropileno isotáctico es un polímero semicristalino con capacidad de cristalización en tres polimorfos cristalinos diferentes, conocidos como α ó monoclinico,

β ó trigonal y γ ó triclínico (1). Mientras que en condiciones normales de cristalización, el polimorfo cristalino que se desarrolla habitualmente es el monoclinico, la fase cristalina β aparece de forma esporádica a muy altos subenfriamientos, por cristalización en gradiente o bajo cizalla (2-4) y por la acción de determinados agentes nucleantes (5-7). La presencia de estos aditivos inductores del polimorfismo trigonal en el polipropileno isotáctico reduce los tiempos de procesado desde el fundido e influye decisivamente sobre el conjunto de propiedades finales del material y sus aplicaciones (8-16).

El primer aditivo utilizado con una alta actividad β nucleante fue el pigmento rojo conocido comercialmente como E3B y que esencialmente es la modificación γ de la trans-quinacridona (17), aunque muchos otros compuestos también presentan una elevada eficiencia de nucleación β sobre el polipropileno isotáctico (6). Entre ellos, la familia constituida por las sales cálcicas de ácidos dicarboxílicos ha recibido una especial atención (18-23), siendo notable la investigación realizada sobre la actividad nucleante de los sistemas basados en ácido pimélico y sus sales, y la influencia tanto del método de preparación del agente como del método y condiciones de transformación (24-32).

En este trabajo se analiza la influencia de la adición de ácido pimélico como agente nucleante, a diferentes niveles de composición, en una etapa independiente de mezclado vía extrusión, sobre la inducción de polimorfismo trigonal y sobre el comportamiento de cristalización dinámica y posterior fusión de un polipropileno isotáctico previamente aditivado con estearato cálcico.

PARTE EXPERIMENTAL

El polipropileno utilizado fue un grado comercial suministrado por Repsol-YPF, de peso molecular promedio viscoso, $M_v = 164.700$ g/mol, determinado a partir de medidas viscosimétricas utilizando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde modificado para su uso a altas temperaturas, en atmosfera inerte de N_2 , a temperatura de 135 °C, y a una concentración inicial inferior a $0,1$ g.dL⁻¹ en decalina (33). Este polipropileno presentaba un nivel de aditivación de $0,05\%$ de estearato cálcico, 500 ppm, previo a su formulación con ácido pimélico como agente nucleante.

Las formulaciones con ácido pimélico se establecieron en una concentración inicial de ácido entre $0,025$ y $0,5\%$ en peso, 250 - 5.000 ppm, y fueron preparadas mediante mezcla en estado

fundido en una extrusora de doble husillo de escala de laboratorio APV modelo MP 2030, con un perfil de temperaturas de 30/150/185/190/190/195/195/200/200 °C, a 150 rpm.

Las experiencias dinámicas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7/7700/UNIX. El calibrado del aparato se realizó con indio ($T_m = 156$ °C, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$) y los datos se evaluaron con ayuda del programa DSC7/UNIX. Las medidas se realizaron en cápsulas de aluminio cerradas, con un peso de muestra comprendido entre 10 y 12 mg, en atmósfera inerte de nitrógeno. El proceso de cristalización se realizó por enfriamiento desde el estado fundido a 210°C durante 10 minutos, hasta 40°C, a velocidades de 2, 5, 10, 20 y 40 °C.min⁻¹, determinándose como temperatura de cristalización, T_c , la temperatura correspondiente al mínimo de la exoterma asociada a dicho proceso. En una etapa posterior a cada cristalización se aplicó un ciclo de calentamiento a 10 °C.min⁻¹, determinándose como temperatura de fusión la asociada al máximo de la correspondiente endoterma.

La entalpía aparente de las transiciones, ΔH_i , se determinó como el área bajo la curva de transformación, tomando los límites inferior y superior en las desviaciones correspondientes a la línea base. La conversión correspondiente de los valores aparentes de entalpía aparente de cristalización, ΔH_i , hasta valores de nivel cristalinidad, $(1 - \lambda)_i$, se realizó utilizando la expresión:

$$(1 - I)_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i^0} \quad [1]$$

ΔH_i^0 es la entalpía asociada al polimorfo correspondiente 100% cristalino, 177,0 y 168,5 J.g⁻¹, en los casos monoclinico y trigonal, respectivamente (34).

El análisis por difracción de rayos X a ángulos altos, WAXS, se realizó en un difractómetro Rigaku Geigerflex-D/máx con ánodo rotatorio RU200, en un intervalo de 2θ entre 5 y 35°, a una velocidad de barrido de 1 grado.min⁻¹, utilizando la radiación CuK_α filtrada sobre Ni.

La fracción β se determinó a partir del parámetro de Turner-Jones (35), k_β , que viene dado por la expresión:

$$k_\beta = I_{(300)} / (I_{(300)} + I_{(110)} + I_{(040)} + I_{(130)}) \quad [2]$$

donde $I_{(300)}$ es la intensidad asociada a la reflexión a $2\theta = 16,2^\circ$, correspondiente al plano cristalino (300) de la forma β ó trigonal e $I_{(110)}$, $I_{(040)}$, $I_{(130)}$ son las intensidades correspondientes a las reflexiones asociadas a la forma cristalina α ó monoclinica. Este parámetro es una medida semicuantitativa de la fracción β presente y que tiende hacia los valores de 0 y 1 para las situaciones correspondientes a los polimorfos monoclinico y trigonal puros, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la evolución de la temperatura de cristalización, a las diferentes velocidades de enfriamiento utilizadas, para el caso de las muestras aditivadas con 0,05 y 0,5% de AP, en comparación con el iPP exclusivamente aditivado con estearato cálcico. En todos los casos se observó una única exoterma de cristalización, cuyo mínimo se desplaza, para la misma composición, a temperaturas más altas a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento. Al mismo tiempo, se observó un aumento muy importante en la temperatura de cristalización en función de la concentración de ácido pimélico, que es especialmente sensible a las concentraciones más bajas (véase la Figura 2).

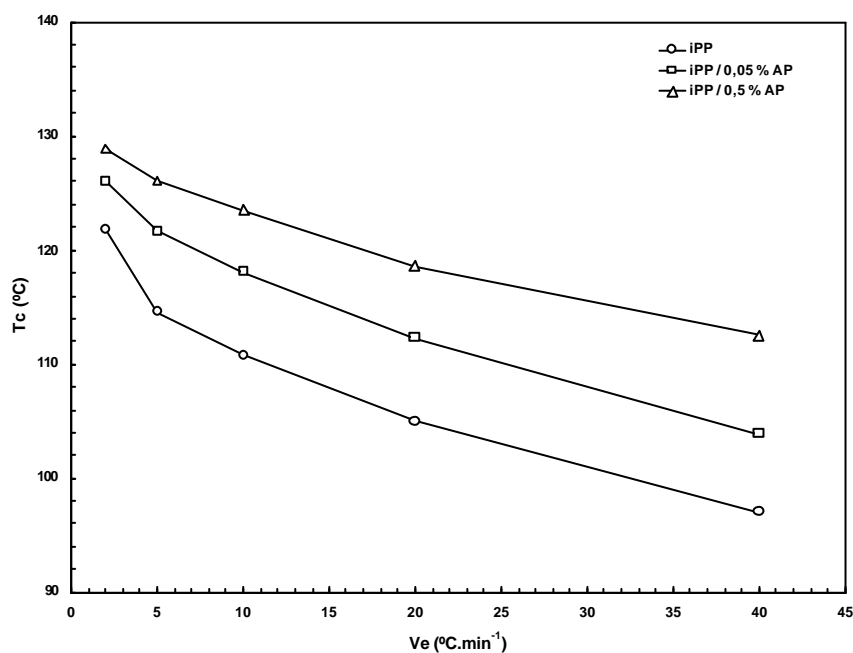


Figura 1. Variación de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento, a las composiciones de AP indicadas.

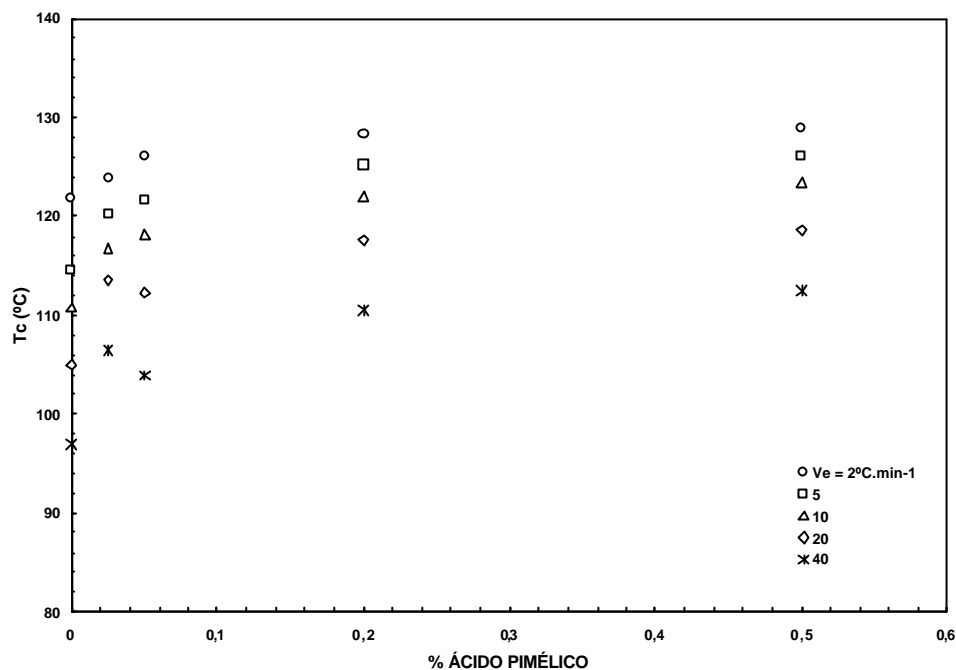


Figura 2. Variación de la temperatura de cristalización con la concentración de AP, a las velocidades de enfriamiento indicadas.

En cuanto a la entalpía de cristalización, los resultados obtenidos son similares, independientemente de la velocidad y de la composición.

El análisis por difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente reveló varios hechos muy significativos. En primer lugar, los difractogramas muestran, para todas las composiciones y condiciones de enfriamiento analizadas, la presencia de las dos reflexiones cristalinas a $2\theta = 16,2$ y $21,2^\circ$, asociadas a los planos (300) y (301), características del polimorfo trigonal o β , junto con las otras reflexiones a $2\theta = 14,2$, 17 y $18,8^\circ$, correspondientes a los planos (110), (040) y (130) asociados al polimorfo monoclinico o modificación α . En todos los casos, los difractogramas correspondientes al iPP original, aditivado únicamente con estearato cálcico, muestran exclusivamente las reflexiones asociadas al polimorfo monoclinico, independientemente de la velocidad de enfriamiento utilizada.

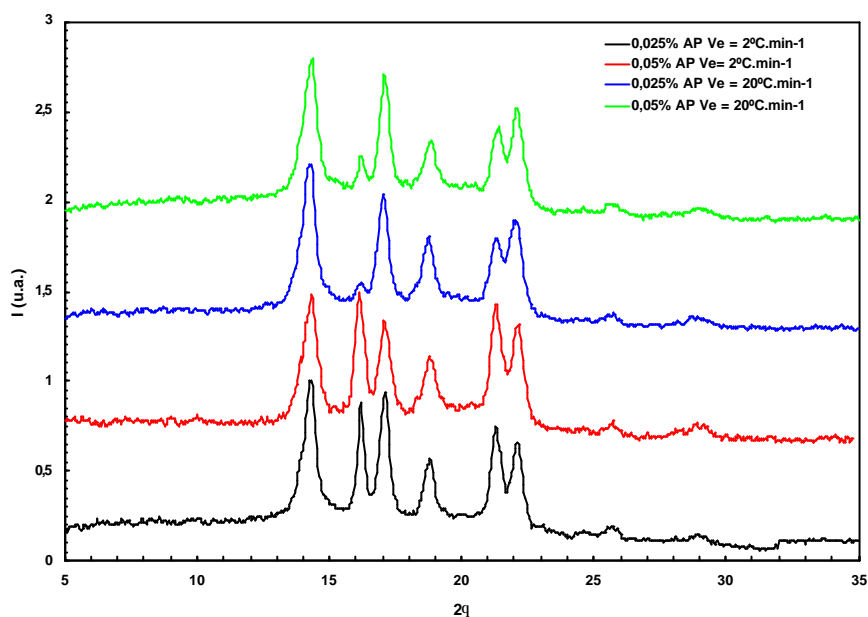


Figura 3. Diagramas de difracción de rayos X a ángulos altos, WAXS, registrados a temperatura ambiente de iPP nucleado con 0,025 y 0,05% de AP, después de cristalización desde el fundido a las velocidades de enfriamiento indicadas.

Sin entrar en el análisis de la cinética de la cristalización no isoterma (36), es evidente que la presencia de la forma trigonal debe estar asociada con el aumento observado en la temperatura de cristalización durante el enfriamiento desde el fundido. De acuerdo con el tratamiento propuesto por Khanna (37), el parámetro CRC, Coeficiente de velocidad de cristalización, permite de una forma sencilla el análisis comparativo entre velocidades de cristalización en condiciones no isotermas. Dicho coeficiente de velocidad de cristalización no isoterma, se determina a partir de la pendiente en la relación lineal entre las velocidades de enfriamiento y las temperaturas de cristalización. Con este criterio, en la Figura 4 se muestra la variación de CRC con la concentración inicial de ácido pimélico y como puede verse la velocidad de cristalización no isoterma, indicada mediante este coeficiente, experimenta un aumento muy importante aún a muy bajas concentraciones de ácido pimélico, inferiores al 0,1%, y sigue creciendo con la concentración de este aditivo, aunque la proporción de polimorfo trigonal desarrollado no alcance los valores obtenidos en la nucleación de polipropilenos mediante pimelato cálcico, como se comentará más adelante.

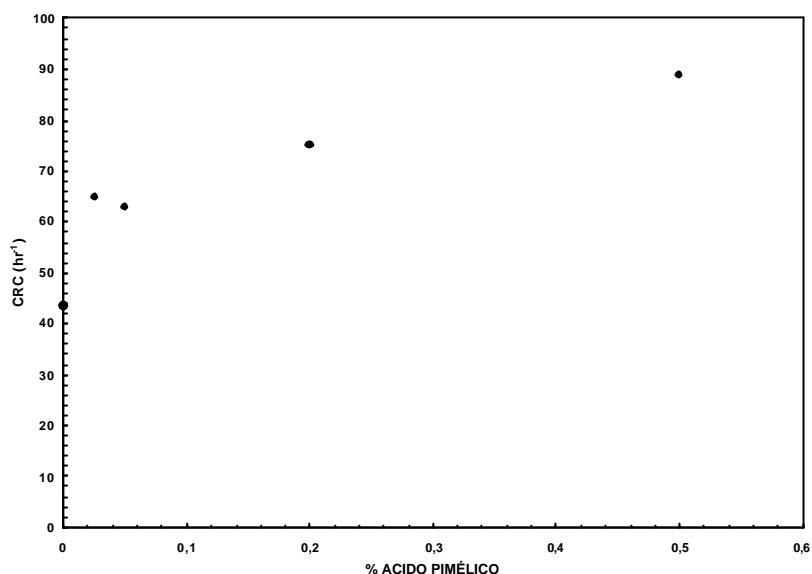


Figura 4. Variación del coeficiente CRC con la composición en Ácido Pimélico

La fracción de forma β , dada por el parámetro k_{β} de Turner-Jones, se indica en la Tabla 1, donde claramente se manifiesta que la disminución de la velocidad de enfriamiento está asociada con una mayor proporción del polimorfo trigonal, tanto más cuanto mayor es la concentración de ácido pimélico. Utilizando una velocidad de enfriamiento mucho más baja, 0,5 grado.min⁻¹ se pueden obtener niveles de la modificación β que alcanzan valores de k_{β} del orden de 0,6, como puede verse en la Figura 5, donde se muestra claramente la influencia de la velocidad de enfriamiento en el caso de la muestra nucleada con un 0,05% de ácido pimélico.

Tabla 1. Valores del parámetro k_{β} para las muestras y condiciones de enfriamiento indicadas.

Muestra	V_e (°C.min ⁻¹)	k_{β}
iPP	2 - 40	0
iPP/0,025 AP	2	0,26
iPP/0,025 AP	20	0,06
iPP/0,05 AP	0,5	0,59
iPP/0,05 AP	2	0,33
iPP/0,05 AP	20	0,09

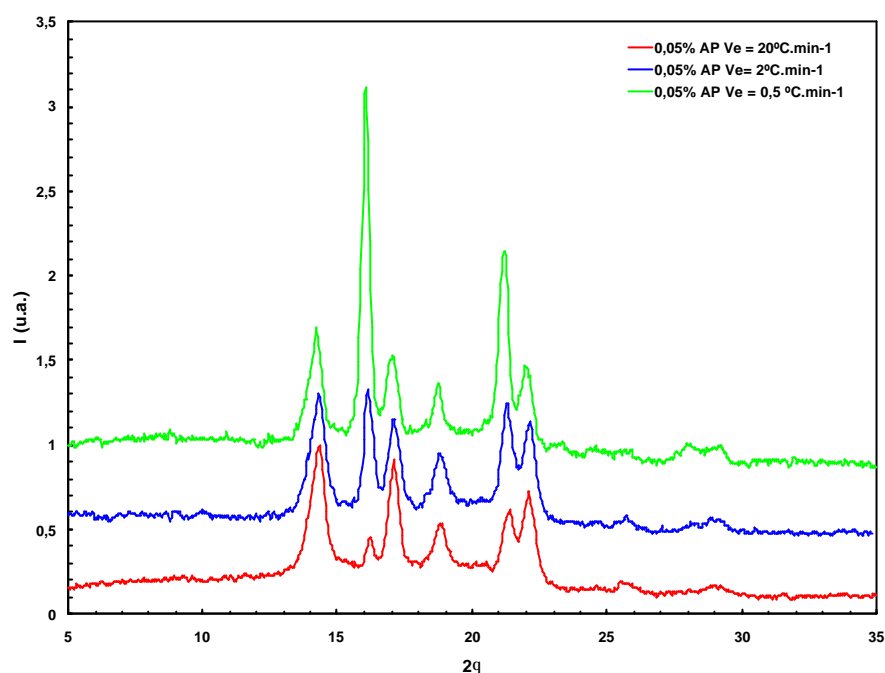


Figura 5. Diagramas de difracción de rayos X a ángulos altos, WAXS, registrados a temperatura ambiente de iPP/0,05% de AP, después de cristalización desde el fundido a las velocidades de enfriamiento indicadas.

En el barrido de calentamiento posterior a la etapa de cristalización desde el fundido se manifiesta claramente tanto la influencia de la presencia del ácido pimélico como su concentración, así como de la velocidad de enfriamiento utilizada. En este sentido, los termogramas de calentamiento del iPP original, a 10 °C.min⁻¹, manifiestan en todos los casos un comportamiento de fusión típico del polimorfo monoclinico, Figura 6, con un máximo endotérmico entre 160 y 165 °C y donde se observa la generación de un hombro asociado a dicho máximo, que es patente cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, es decir, cuanto más pequeños e imperfectos son los cristalitas desarrollados en la cristalización dinámica. Estos cristalitas monoclinicos, cuyo tamaño es menor cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento utilizada en la cristalización desde el fundido, experimentan durante el calentamiento un proceso de fusión-recristalización que origina cristales, también monoclinicos, de mayor tamaño al haber sido desarrollados a una temperatura de cristalización superior, es decir, un subenfriamiento más pequeño, que los primitivos durante el proceso de enfriamiento, y cuya fusión inmediatamente posterior origina el máximo a mayor temperatura (38-40).

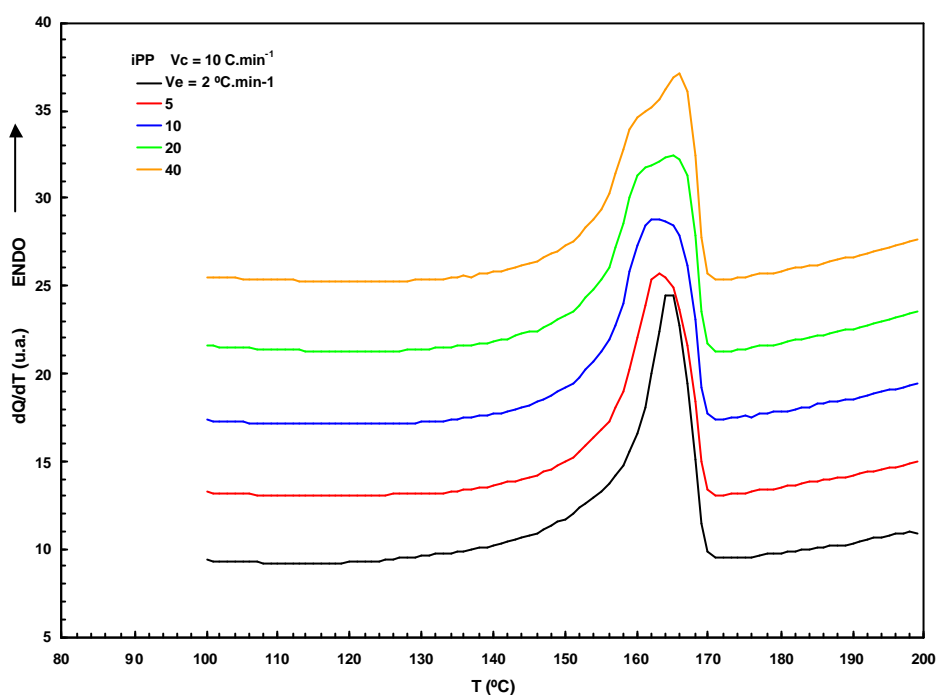


Figura 6. Endotermas de fusión de iPP aditivado con estearato cálcico, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, después de cristalización desde el fundido a las velocidades indicadas.

Por el contrario, la adición de ácido pimélico modifica sustancialmente el comportamiento de fusión del polipropileno isotáctico, cristalizado en las mismas condiciones. En la Figura 7 se muestran comparativamente los termogramas de calentamiento de la muestra nucleada con 0,05% de AP, después de cristalización desde el fundido a las mismas velocidades que en el caso del iPP aditivado con estearato cálcico. Claramente son diferenciables varias endotermas de fusión. La primera, localizada a menor temperatura, $145\text{-}155\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde a la fusión de cristales trigonales o β , mientras que la localizada entre $160\text{-}165\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde a la fusión de los cristalitos monoclinicos o α .

Es espectacular la enorme influencia que la velocidad de enfriamiento ejerce tanto sobre la fracción trigonal cristalizada desde el fundido como en el tamaño de los cristalitos β desarrollados. Así, a bajas velocidades de enfriamiento, $2\text{ y }5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, los cristales β desarrollados son mayores en tamaño, tienen mayor temperatura de fusión, y son lo suficientemente estables para no experimentar en el calentamiento posterior la transición $\beta\beta'$ (véase la Figura 8). Esta modificación o recristalización $\beta\beta'$ está directamente relacionada con un proceso de perfección o estabilización, a

nivel laminar, de la fase cristalina trigonal generada durante el proceso de enfriamiento, sin existencia de transición entre dos polimorfos distintos. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, 10-40 grado.min⁻¹, los cristales β formados van siendo progresivamente más pequeños e imperfectos y el máximo de la primera endoterma se desplaza hacia menor temperatura, 152-146 °C. Estos cristales β son tan imperfectos, que son susceptibles de experimentar el proceso de estabilización de la fase trigonal por fusión-recristalización-fusión, que origina la segunda endoterma β' localizada aproximadamente a 152 °C, aún a la relativamente alta velocidad de calentamiento de 10 grado.min⁻¹ utilizada (41,42).

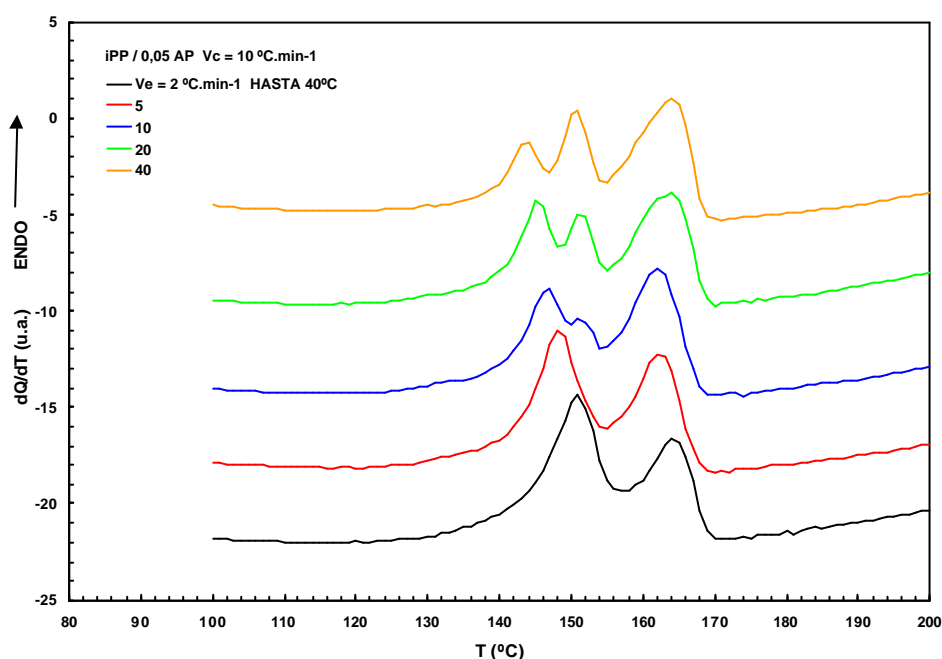


Figura 7. Endotermas de fusión de iPP/0,05% AP, a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹, después de cristalización desde el fundido a las velocidades de enfriamiento indicadas.

El máximo localizado a mayor temperatura, correspondiente a la fusión de cristales monoclinicos, experimenta primero un desplazamiento a menor temperatura a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, como cabría esperar de la fusión de cristales cuyo tamaño va progresivamente disminuyendo. Sin embargo, a las mayores velocidades de enfriamiento, el máximo endotérmico α se desplaza hacia mayor temperatura, lo que no es coherente con la propia cinética de la cristalización del sistema, revelando la existencia de solapamientos entre diferentes procesos

ligados, por un lado, al desarrollo de los cristalitas monoclinicos durante la etapa de enfriamiento desde el fundido y, por otro, a los generados durante la etapa de calentamiento.

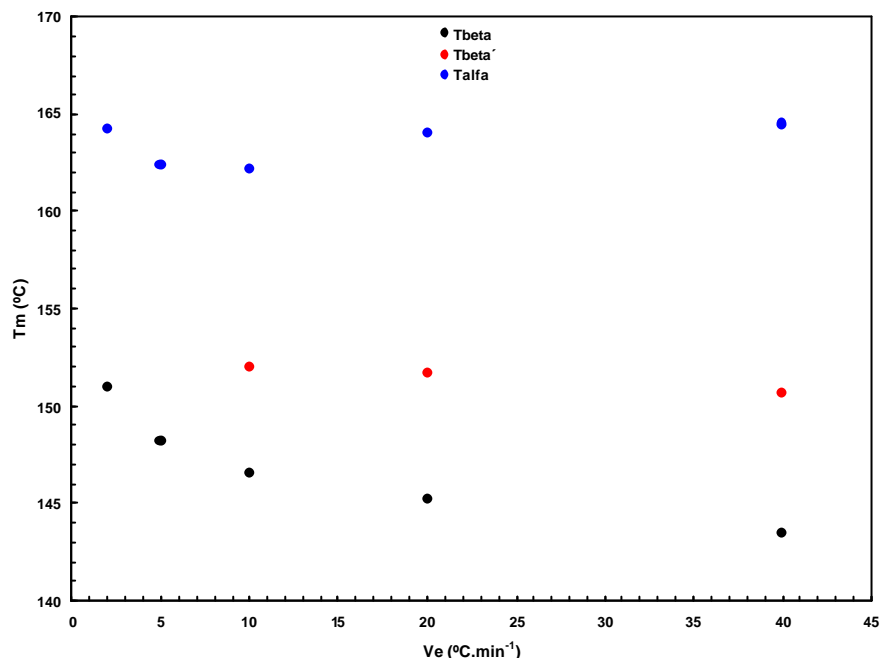


Figura 8. Variación de la temperatura de fusión de iPP/0,05 % AP con la velocidad de enfriamiento.

Como es bien conocido, los cristales β pueden experimentar durante la etapa de calentamiento la denominada modificación o recrystalización $\beta\alpha$, que origina cristales monoclinicos, los cuales funden a temperaturas más altas bajo las características de este polimorfo (2). Este comportamiento, que dificulta en gran parte la interpretación de la fusión en este tipo de sistemas nucleados, es muy dependiente de la concentración de agente nucleante real presente, de la temperatura de cristalización y de las velocidades de enfriamiento y calentamiento posterior (3,5,7,19,23,26,43,44). Los cristales β son susceptibles de recrystalización $\beta\alpha$ cuando se han desarrollado en procesos de enfriamiento por debajo de 100 – 105 °C, que es la conocida como temperatura crítica, T_R^* , en el polipropileno isotáctico (41, 42). En esencia, la tendencia hacia la recrystalización $\beta\alpha$ se atribuye a la existencia de una pequeña fracción de núcleos monoclinicos que se han formado durante la cristalización secundaria al enfriar el sistema por debajo de la citada temperatura crítica T_R^* . Estos núcleos están finamente dispersos en la fase trigonal y, cuando en el calentamiento posterior los cristales β funden, inducen la cristalización de una nueva fase monoclinica,

la cual al formarse a mayor temperatura de cristalización, funde posteriormente a temperaturas más altas que la correspondiente a los cristales monoclinicos originados en el previo proceso de cristalización dinámica.

En sistemas nucleados con una relativamente baja eficiencia β , como es nuestro caso, la concentración de núcleos monoclinicos desarrollados durante la etapa de cristalización secundaria debe ser muy pequeña comparada con la desarrollada en la cristalización primaria, aunque cuanto mayor sea la inestabilidad estructural de la fase cristalizada durante el enfriamiento mayor debe ser la influencia de la recristalización $\beta\alpha$ durante el calentamiento posterior. Cuando este proceso es importante y especialmente a muy bajas velocidades de calentamiento, los termogramas de calentamiento deben reflejar la existencia de un proceso exotérmico localizado entre las endotermas β y α , y que no es observable en nuestro caso, Figura 7. La evolución de cada área endotérmica asociada con la fusión de cada polimorfo, en función de la velocidad de enfriamiento utilizada en el proceso de cristalización desde el fundido, pudo ser obtenida aplicando un proceso de deconvolución a la endoterma global en cada caso. De esta forma y, teniendo en cuenta las restricciones que impone a esta metodología de deconvolución la existencia de la recristalización $\beta\alpha$ durante el calentamiento, pudo establecerse una correlación semicuantitativa entre los diferentes niveles de cristalinidad y las fracciones cristalinas asociadas a cada polimorfo, en función de las condiciones de cristalización. Los niveles de cristalinidad $(1 - \lambda)_\beta$ y $(1 - \lambda)_\alpha$ se obtuvieron a partir de las entalpías relativas asociadas a las áreas de deconvolución y de los valores de ΔH_i^0 de los polimorfos trigonal y monoclinico, como se indicó en la parte experimental. Las fracciones cristalinas correspondientes, χ_β y χ_α se estimaron a partir de los resultados DSC a partir de la expresión genérica:

$$\chi_i = (1 - \lambda)_i / [(1 - \lambda)_i + (1 - \lambda)_j] \quad [3]$$

Es evidente que a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, los cristales trigonales desarrollados son cada vez menos numerosos, el área de fusión relativa de la primera endoterma disminuye, es decir, la cristalinidad β disminuye, son de menor tamaño, menor temperatura del primer máximo endotérmico, y más imperfectos ya que experimentan la transición $\beta\beta'$ con una mayor evolución de sus áreas relativas, Figura 9.

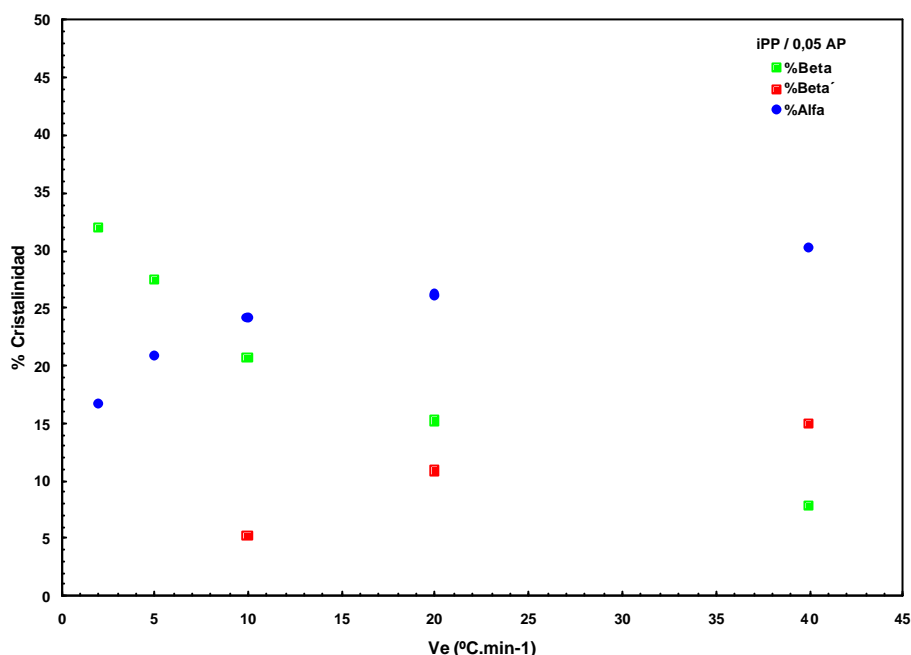


Figura 9. Variación de los niveles de cristalinidad asociados con las formas β y α en la muestra iPP/0,05 % AP, obtenidos a partir de las endotermas de fusión, en función de la velocidad de enfriamiento.

La fracción de fase β generada en la cristalización desde el fundido es progresivamente menos importante, en el caso del iPP nucleado con 0,2 y 0,5% de AP, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. En la Figura 10 puede verse el comportamiento de fusión de la muestra iPP/0,5AP, observándose, en primer lugar, la ausencia de máximos u hombros asociados a la fusión de cristales trigonales, cuando la muestra ha sido cristalizada a velocidades de enfriamiento superiores a 10 grado.min⁻¹. Por otro lado, los máximos de estas endotermas β están desplazados a mayor temperatura y su área relativa es más pequeña que en el caso de la muestra iPP/0,05AP (véase la Figura 11), lo que indica que son cristales trigonales de mayor tamaño y más estables, lo que es coherente con la ausencia de transformación $\beta\beta'$ a estos niveles de aditivación con ácido pimélico, y que el nivel de cristalinidad β desarrollado es mucho más pequeño, de acuerdo con los valores de k_{β} obtenidos, los cuales no superan valores del orden de 0,1 para el caso de la muestra iPP/0,5AP cristalizada a una velocidad de enfriamiento de 2 grado.min⁻¹.

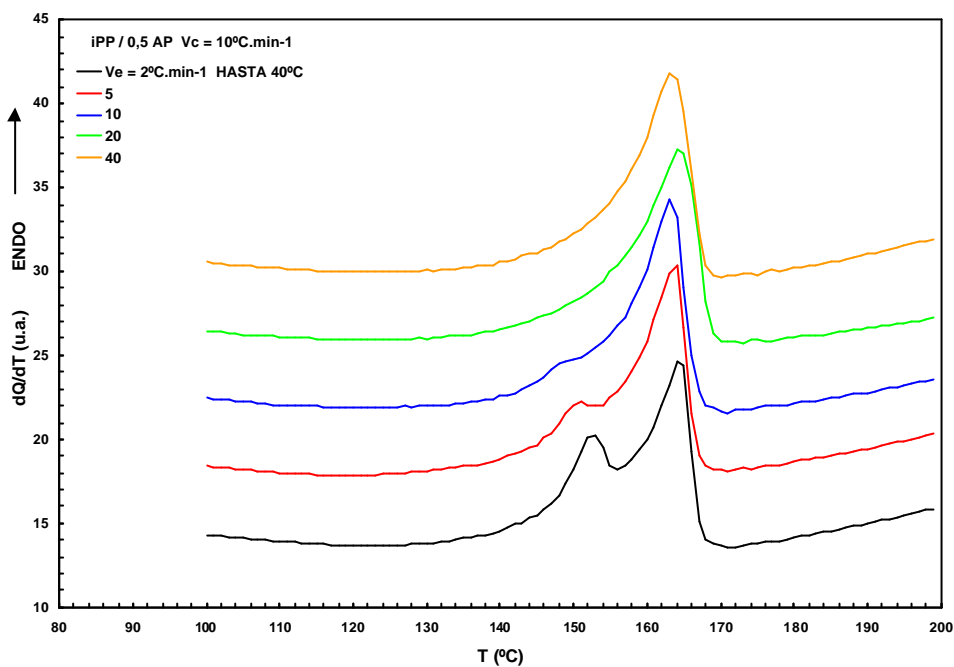


Figura 10. Endotermas de fusión de iPP/0,5 % AP, a una velocidad de calentamiento de 10 grado.min⁻¹, después de cristalización desde el fundido a las velocidades de enfriamiento indicadas.

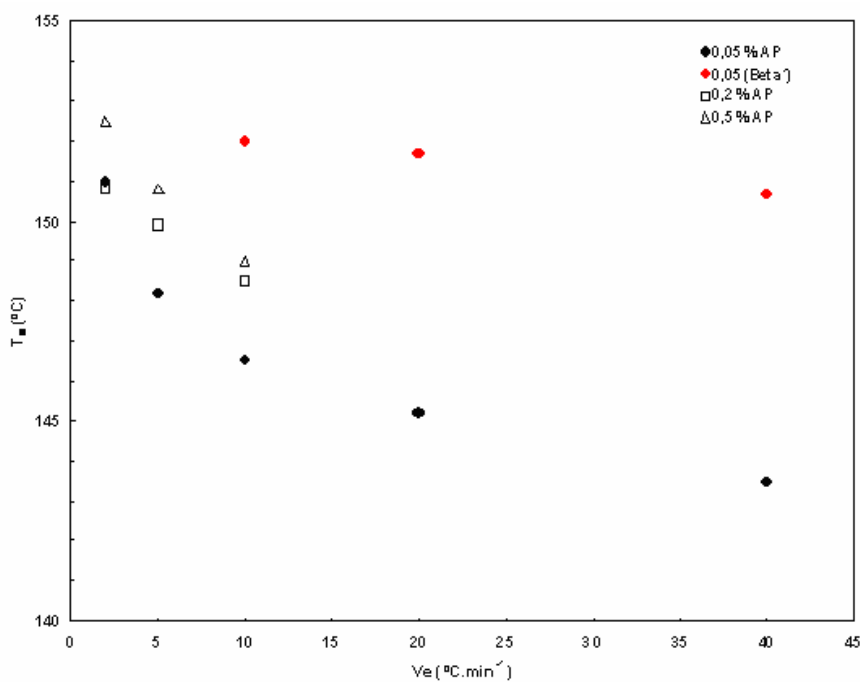


Figura 11. Variación de la temperatura de fusión β y β' de iPP nucleado a las composiciones indicadas, en función de la velocidad de enfriamiento.

La justificación a estos hechos, directamente relacionados con la mayor eficacia de nucleación inductora de polimorfismo trigonal en el polipropileno isotáctico en un nivel de concentración de ácido pimélico del 0,05%, puede estar basada en la reacción, en condiciones casi estequiométricas, entre el ácido pimélico añadido y el estearato cálcico existente en el polipropileno original.

Es necesario indicar que a principio de la década de los noventa Huang citó la aplicación del ácido pimélico como un agente β -nucleante del polipropileno isotáctico (45). Sin embargo, posteriormente y como claramente indicaron Li y Cheung (46), el ácido pimélico presenta una temperatura de fusión relativamente baja, 106 °C, que es inferior a la propia temperatura de cristalización del polipropileno en condiciones habituales de enfriamiento desde el fundido, por lo que establecieron que el ácido pimélico no puede ejercer, como tal, una acción nucleante, atribuyendo dicha acción a alguna sal generada a partir de dicho ácido. Estos autores demostraron la ausencia de actividad nucleante de compuestos como el ácido pimélico, ácido esteárico ó estearato cálcico, cuando están presentes aisladamente en la matriz de polipropileno isotáctico. Por el contrario, cuando el polipropileno aditivado es obtenido directamente mediante la adición del polímero sobre una disolución previamente preparada en etanol al 1% de ácido pimélico/estearato cálcico 1:1, y posterior secado a 100 °C, se obtuvieron valores del parámetro k_{β} del orden de 0,90. Este valor es ligeramente mayor que los obtenidos utilizando las sales pimelato sódico o pimelato cálcico, 0,75 y 0,82, preparadas previamente por neutralización en disolución a partir de ácido pimélico y los hidróxidos sódico o cálcico correspondientes (46), demostrando, por un lado, que la verdadera actividad β -nucleante reside en el pimelato correspondiente y no en el ácido aislado y, por otro, que estas sales son estables aún después de ciclos repetidos tanto por compresión como por inyección (25,34,47). En otros casos, el pimelato cálcico ha sido preparado a partir de cantidades equimoleculares de disoluciones acuosas de cloruro cálcico y de pimelato sódico, obteniéndose precipitados en forma de fino polvo blanco, que después de lavado con etanol y secado a vacío a temperatura ambiente, presenta una estabilidad térmica que supera los 380 °C y que induce la nucleación trigonal en polipropileno prácticamente a niveles próximos al 100% aún a muy bajas concentraciones del agente nucleante (27).

En conclusión, la presencia de estearato cálcico no modifica el comportamiento de cristalización y fusión del polipropileno isotáctico en su polimorfo monoclinico. Sin embargo, la adición

posterior de ácido pimélico, en una segunda etapa de mezclado vía extrusión con la matriz polipropilénica aditivada con estearato, induce el desarrollo de cristales β en las mismas condiciones de cristalización. Tanto la fracción trigonal obtenida como la estabilidad de los cristalitos desarrollados son dependientes de la composición inicial en ácido pimélico adicionado y de la historia térmica, es decir, de las condiciones de enfriamiento y calentamiento impuestas al material.

Puesto que el ácido pimélico no es capaz de inducir por si solo una nucleación trigonal, se debe aceptar que dicha nucleación está inducida por el pimelato cálcico resultante de la reacción in situ, durante la segunda etapa de mezclado vía extrusión, entre el estearato cálcico presente inicialmente y el ácido pimélico posteriormente adicionado. Mientras que la concentración de estearato cálcico inicialmente presente en el polipropileno es constante, 0,05% en peso, la concentración de ácido pimélico añadido posteriormente es variable, 0,025-0,5%, y de los resultados expuestos puede apuntarse que la composición óptima en ácido pimélico parece estar próxima a la que corresponde a condiciones de reacción casi estequiométricas entre el ácido pimélico añadido y el estearato cálcico existente en el polipropileno original. Sin embargo, los valores de la fracción β generada, inferiores a los descritos en la literatura, también parecen apuntar a una reducción de la eficacia nucleante que puede estar relacionada con el nivel de heterogeneidad y de dispersión de ambos aditivos.

BIBLIOGRAFÍA

1. B. Lotz, J. C. Wittmann y A. J. Lovinger, *Polymer* **37**, 4979 (1996)
2. F.J. Padden y H.D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479 (1959)
3. A.J. Lovinger, J.O. Chua y C.C. Gryte, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977)
4. J. Varga y J. Karger-Kocsis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **34**, 657 (1996)
5. J. Varga en "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", J. Karger-Kocsis Ed., Chapman & may, London, Vol. 1, 56-115 (1995)
6. J. Varga, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **41**(4-6), 1121 (2002)
7. C. Marco, M.A. Gómez, G. Ellis y J.M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 531 (2002)
8. M. Fujiyama, *Inter. Polym. Process.*, **10**, 172 (1995); **10**, 251 (1995); **11**, 271 (1996)
9. J. Karger-Kocsis y J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 291 (1996)
10. P. Tordjeman, C. Robert, G. Marin y P. Gerard, *Eur. Phys. J.E.*, **4**, 459 (2001)

11. J. Karger-Kocsis, D.E. Mouzakis, G.W. Ehrenstein y J. Varga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1205 (1999)
12. J. Karger-Kocsis, E. Moos, I. Mudra y J. Varga, *J. Macromol. Sci. Phys. B.*, **38**, 645 (1999)
13. G. Shi, F. Chu, G. Zhou y Z. Han, *Makromol. Chem.*, **190**, 907 (1989)
14. F. Chu, Y. Kimura, *Polymer* **37**, 573 (1996)
15. B. L. Ruf, *J. Plast. Film Sheet*, **12**, 225 (1996)
16. J. Karger-Kocsis, I. Putnoki, A. Schöpf, *Plastic Rubber Compos., Process. Appl.*, **26**, 372 (1997)
17. H.J. Leugering, *Makromol. Chem.*, **109**, 204 (1967))
18. G. Zhou, Z. He, J. Yu, Z. Han y G. Shi, *Makromol. Chem.*, **187**, 633 (1986)
19. G. Shi, B. Huang, Y. Cao, Z. He, Z. Han, *Makromol. Chem.*, **117**, 643 (1986)
20. G. Shi, X. Zhang, *Thermochim. Acta* **205**, 235 (1992)
21. G. Shi, X. Zhang y Z. Qiu, *Makromol. Chem.*, **193**, 583 (1992)
22. G. Shi, X. Chang, Y. Cao y J. Hong, *Makromol. Chem.*, **194**, 269 (1993)
23. X. Zhang y G. Shi, *Thermochim. Acta* **235**, 49 (1994); *Polymer* **35**, 5067 (1994)
24. S. C. Tjong, J. S. Shen y R.K.Y. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 100 (1996); *Polymer* **37**, 2309 (1996)
25. J. X. Li y W. Cheung, *J. Vinyl Additive Technol.*, **3**, 151 (1997)
26. J.X. Li, W.L. Cheung y D. Jia, *Polymer* **40**, 1219 (1999); **40**, 2085 (1999); **40**, 2089 (1999); **40**, 3641 (1999)
27. J. Varga, I. Mudra y G.W. Ehrenstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2357 (1999); *J. Therm. Anal. Calorim.*, **56**, 1047 (1999)
28. J. Varga y F. Schulek-Tóth, *J. Thermal. Anal.*, **47**, 941 (1996)
29. J. Varga y G.W. Ehrenstein, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 511 (1997)
30. D. Trifonova, J. Varga y G. J. Vancso, *Polym. Bull.*, **41**, 341 (1999)
31. G. J. Vancso, L. Beekmans, R. Pearce, D. Trifonova y J. Varga, *J. Macromol. Sci. Phys. B.*, **38**, 491 (1999)
32. D. Trifonova, J. Varga, G.W. Ehrenstein y G.J. Vancso, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **38**, 672 (2000)
33. J.B. Kinsinger y R.E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959)
34. J.X. Li, W.L. Cheung y J. Demin, *Polymer* **40**, 1219 (1999)

35. A. Turner-Jones, J.M. Aizlewood y D.R. Beckett, Makromol. Chem., **75**, 134 (1964)
36. T. Ozawa, Polymer **19**, 150 (1971)
37. Y.P. Khanna, Polym. Eng. Sci., **30**, 1615 (1990)
38. Y.S. Yadav y P.C. Jain, Polymer **27**, 121 (1986)
39. C. Passingham, P.J. Hendra, M.E.A. Cudby, V. Zichy y M. Séller, Eur. Polym. J., **26**, 631 (1990)
40. G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, C.D. Rosa, R. Napolitano, B. Pirozzi y G. Giunchi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **22**, 1029 (1984)
41. J. Varga, J. Therm. Anal., **31**, 165 (1986)
42. J. Varga, G. Gabor y A. Ille, Angew. Makromol. Chem., **142**, 171 (1986)
43. Y. Fujiwara, T. Goto y Y. Yamashita, Polymer **28**, 1253 (1987)
44. T. Asano, T. Yamamoto, M. F. Mina, Y. Fujiwara, H. Takahashi y I. Hata, J. Macromol. Sci. Phys. B., **38**, 163 (1999)
45. S. Huang, ACTA Polym.Sin., 134 (1991)
46. J. Li y W.L. Cheung, ANTEC, 2978 (1996)
47. J. Li y W.L. Cheung, JU. Mat, Proces. Eng., **63**, 472 (1997)