

## CARACTERÍSTICAS TRANSITORIAS DEL PROCESO DE AUTONUCLEACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Arnaldo T. Lorenzo\*, María Luisa Arnal, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado Postal 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. Correo electrónico: [alorenzo@usb.ve](mailto:alorenzo@usb.ve), [amuller@usb.ve](mailto:amuller@usb.ve)

### RESUMEN

Después de analizar el comportamiento de autonucleación en polímeros semicristalinos comerciales, como polipropileno (PP) y policaprolactona (PCL), en función al tiempo de permanencia a temperaturas de autonucleación ( $T_s$ ) dentro del dominio de autonucleación exclusiva (*Dominio II*), se encontró mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), como esta autonucleación exclusiva es un fenómeno que se caracteriza principalmente por ser transitorio, donde si se trabaja en una escala de tiempo adecuada se obtendrían resultados muy similares a los obtenidos bajo condiciones de ensayo estándar.

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años han surgidos diferentes puntos de vista referente a la naturaleza de la nucleación y al crecimiento cristalino desde el estado fundido que ocurre en polímeros semicristalinos. En caso de la nucleación, se ha considerado que es un proceso sumamente complejo, el cual puede llegar a involucrar fenómenos como descomposición espinodal, o puede ser originado a partir de un estado fundido pre-orientado (capas mesomórficas o precursores de cristales, entre otros) [1-3]. Por otro lado, el término “*memoria cristalina*” ha sido empleado para describir aquellos casos donde un polímero, aún cuando se encuentra en el estado fundido, conserva una memoria parcial de su estado cristalino anterior, capaz de inducir la autonucleación del polímero cuando vuelve a ser sometido a enfriamiento [1-3].

En el estudio de la autonucleación de polímeros semicristalinos, destaca la técnica o protocolo experimental propuesto por *Fillon et al.* [4], técnica que se implementa usando un equipo de *calorimetría diferencial de barrido* (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*). Esta técnica consta de los siguientes pasos:

- 1) Creación de un estado cristalino estándar mediante un enfriamiento controlado desde el fundido, previo borrado de historia térmica.

- 2) Calentamiento controlado hasta una temperatura de autonucleación seleccionada ( $T_s$ ) en torno a la temperatura de fusión “pico” ( $T_m$ ) mayor de la muestra.
- 3) Isotherma de 5 minutos a la  $T_s$ .
- 4) Enfriamiento controlado a partir de  $T_s$
- 5) Calentamiento posterior hasta registrar la completar fusión de la muestra.

*Fillon et al.* [4], proponen que con este protocolo experimental es posible identificar la existencia de tres dominios: El *Dominio I* ó de Fusión Total y Nucleación Heterogénea, en donde se logra borrar la memoria cristalina (típicamente  $T_s$  superiores a la  $T_m$  del polímero), por lo que al ser enfriado nuevamente se reproduce el comportamiento de cristalización estándar registrado en el paso 1; el *Dominio II* ó de Autonucleación Exclusiva cuando a la  $T_s$  se da una fusión parcial y, por lo tanto, según *Fillon et al.*, los fragmentos de cristales remanentes facilitan el proceso de cristalización subsiguiente (usualmente a una  $T_s$  levemente superior a la  $T_m$ ), por lo que se observan incrementos en la temperatura de cristalización pico ( $T_c$ ); y el *Dominio III* ó de Autonucleación y Recocido en los que a la  $T_s$  ocurre una fusión parcial y el recocido de ciertas poblaciones cristalinas.

Teniendo en cuenta el protocolo experimental antes descrito, en este trabajo se evaluó el efecto del tiempo de permanencia a una cierta temperatura ( $T_s$ ) sobre el proceso de autonucleación de varios polímeros semicristalinos y se investigó el origen del Dominio II con el objeto de responder la siguiente pregunta: ¿El Dominio II, es realmente creado por fragmentos remanentes de cristales o por memoria cristalina?.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Se emplearon como materiales de estudio un polipropileno (PP) comercial, grado inyección (*Propilven*<sup>®</sup> *J400*) con un índice de fluidez de 3,0 dg/min (ASTM D1238: 230/2,16), manufacturado por POLIPROPILENOS DE VENEZUELA S.A. PROPILVEN y dos policaprolactonas (PCL) de diferentes pesos moleculares promedios en número (10 y 65 kg/mol) obtenidas de *Aldrich* Chemicals. En la Tabla 1 se presentan las transiciones térmicas estándar y cristalinidad ( $X_c$ ) de estos materiales.

**2.2. Procedimiento.** Se analizó el comportamiento térmico mediante *DSC*, con un equipo PERKIN-ELMER *DSC-7*, a una velocidad de barrido de 10 grados/min, aplicando el

protocolo experimental propuesto por *Fillon et al.* [4] pero considerando la aplicación de diferentes tiempos de permanencia a la  $T_s$ , en donde las  $T_s$  empleadas fueron aquellas que definen los límites del *Dominio II*.

Tabla 1. Transiciones térmicas estándares de cristalización y fusión y cristalinidad para los materiales evaluados.

Material	$T_c$ (C)	$T_m$ (C)	Cristalinidad (%)
PP	111,8	158,9	49
PCL <sup>10</sup>	32,8	52,2	56
PCL <sup>65</sup>	31,8	58,2	37

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El PP presentó un dominio de autonucleación (*Dominio II*) de sólo 3°C de ancho (desde 166 a 168°C) (véase Ref. 3 por más detalles). En la Figura 1 se muestra para el PP como varía la temperatura de cristalización “pico” ( $T_c$ ) luego de la aplicación de un tratamiento de autonucleación en el que el paso isotérmico (paso 3 del método de autonucleación) tiene una duración variable desde cero hasta 120 minutos para las dos  $T_s$  extremas del *Dominio II* del PP. Se establece que a medida que el tiempo de permanencia a esos valores de  $T_s$  aumenta, el efecto de autonucleación observado disminuye (corrimiento de  $T_c$  a menores valores); ya para una  $T_s$  de 168°C a valores de tiempo de entre 60 y 120 minutos se obtiene un comportamiento muy similar al comportamiento estándar del material (sin paso previo de autonucleación). Esto permite establecer, de igual forma, que a medida que se aumenta la  $T_s$  el efecto observado de disminución de la  $T_c$  ocurre más rápido en el tiempo (166 frente a 168°C). Por lo tanto, una forma de explicar este fenómeno consiste en que el tiempo de 5 minutos, usualmente utilizando como tiempo de permanencia en el protocolo de autonucleación propuesto por *Fillon et al.* [4], no es suficiente para eliminar la memoria cristalina ó para lograr la relajación completa de la orientación segmental residual que puede estar presente en el fundido. Este resultado puede ser descrito como un efecto de memoria cuyo origen no fue dilucidado pero que podría estar asociado a la posible existencia de precursores de cristales.

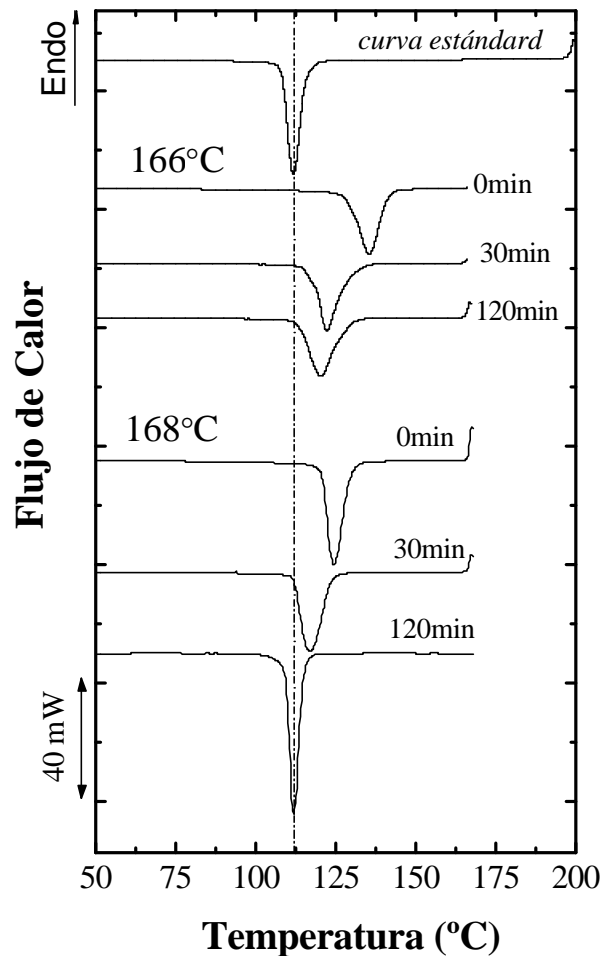


Figura 1. Curvas calorimétricas de enfriamiento del polipropileno (a 10 grados/minuto) luego de permanecer el tiempo  $t_s$  indicado a las  $T_s$  de 166 y 168°C.

La Figura 2 resume las variaciones de las  $T_c$  para el polipropileno, presentado en la Figura 1, en función al tiempo de permanencia ( $t_s$ ) a las  $T_s$  indicadas. Esta figura permite confirmar el carácter transitorio observado para el *Dominio II*, donde los valores de  $T_c$  disminuyen de forma exponencial con el aumento del tiempo  $t_s$ . Estos resultados también demuestran que la autonucleación es un fenómeno transitorio que puede llegar a desaparecer si se deja la muestra el tiempo suficiente a la temperatura  $T_s$  evaluada. La existencia de fragmentos de cristales es entonces cuestionable (ver ref. [3]).

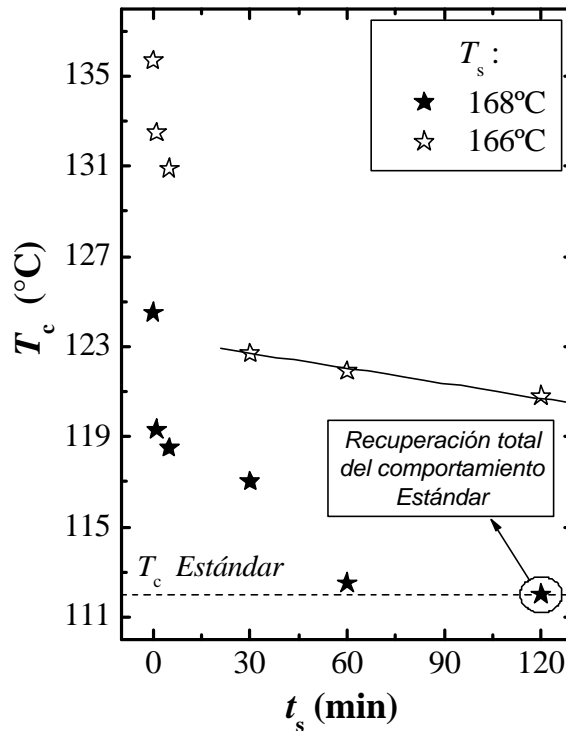


Figura 2. Variación de la temperatura de cristalización pico ( $T_c$ ) para el PP en función al tiempo de permanencia a las  $T_s$  de 166 y 168 °C.

Tabla 2. Valores de temperaturas de cristalización pico ( $T_c$ ) obtenidos luego de aplicar el protocolo autonucleación a las temperaturas  $T_s$  y tiempos  $t_s$  indicados.

Polímero	$T_s$ (C)	$t_s$ (min)			
		0	5	30	120
PP	166	135,7	130,9	122,7	119,7
	168	124,5	118,5	117,0	<b>111,8*</b>
PCL <sup>10</sup>	54	43,6	34,5	-	34,0
	57	33,3	33,0	<b>32,8*</b>	-
PCL <sup>65</sup>	60	38,9	38,8	36,6	36,5
	70	32,3	32,1	<b>31,8*</b>	

\* Valores en negrita indican cuando el material recupera las condiciones estándar reportada en la Tabla 1.

En la Tabla 2 se muestra el efecto del tiempo de permanencia  $t_s$  sobre la temperatura de cristalización pico para todos los materiales evaluados (PP, PCL<sup>10</sup> y PCL<sup>65</sup>) luego de

aplicar el protocolo de autonucleación a las dos temperaturas  $T_s$  extremas del *Dominio II* de cada material. Al igual que lo observado y explicado para el polipropileno, para los casos de las policaprolactonas (PCL<sup>10</sup> y PCL<sup>65</sup>), el *Dominio II* se extiende hasta temperaturas bien por encima de la  $T_m$  detectada mediante DSC. Este comportamiento puede ser explicado utilizando los mismo argumentos empleados para el polipropileno, en el sentido de que un tiempo de sólo 5 minutos no es suficiente para eliminar la memoria cristalina del material. Este carácter transitorio observado para el dominio de autonucleación, para estos polímeros comerciales semicristalinos, ha sido corroborado mediante otras técnicas experimentales como microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) y, particularmente para el polipropileno, también por ensayos de reología dinámica en fundido (ver ref. [3]).

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de evidencias experimentales obtenidas por DSC, se estableció que el proceso de autonucleación es un fenómeno transitorio que puede llegar a desaparecer si se deja la muestra el tiempo suficiente a la temperatura  $T_s$ , dentro del *Dominio II* que define *Fillon et al.* Se cuestiona la existencia de fragmentos cristalinos como el origen del *Dominio II* y se plantea que el mismo puede ser debido a un efecto de memoria cristalina.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen al Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB por el financiamiento dado a través del Proyecto DID-GID-02.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Sommer J-U, Reiter G (editores.) “*Polymer Crystallization (Observations, Concepts and Interpretations)*”, Lecture Notes in Physics Series 606. Berlin (Alemania). Springer-Verlag, 2003
2. Allegra G (editor) “*Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization*”, volúmenes I, II y III, Advances in Polymer Science Series 180, 181 & 191. Berlin (Germany): Springer-Verlag, 2005
3. Lorenzo AT, Arnal ML, Sánchez JJ, Muller A, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **44**(12), 1738 (2006)
4. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **31**(10), 1383 (1993)