

## CONDICIONES DE CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DEL PP, EN UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO.

**Fernando Hernández Sánchez<sup>(1)\*</sup>, Ricardo Vera Graziano<sup>(2)</sup>, Luis Felipe del Castillo<sup>(2)</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigación de Materiales, C.43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México C.P. 97200 (hsf@cicy.mx). <sup>2</sup>Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, Del. Coyoacan, C.P. 04510, México, D.F., México (grazlano@servidor.unam.mx).

**Introducción.** El modelo de Avrami es uno de los más esgrimidos para predecir una cristalización isotérmica. Este modelo esta dado por:  $\text{Log}(-\ln(1-X)) = n\text{Log}K + n\text{Log}(t)$  donde  $X$  es la fracción cristalina,  $t$  es el tiempo  $K$  y  $n$  son constantes que dependen del sistema y de las dimensiones espaciales respectivamente. Esto último quiere decir que  $n$  debe tener el valor de tres, para cristalizaciones en masa. Dentro de la literatura se han reportado valores de  $n$  en un intervalo que va de valores por arriba y por debajo de tres<sup>1-3</sup>. El objetivo de este trabajo, es encontrar las condiciones en un calorímetro diferencial de barrido (DSC), para llevar a cabo una cristalización isotérmica del polipropileno (PP), monitoreando el comportamiento del valor de  $n$ .

**Experimental.** Se usó una muestra patrón de polipropileno (PP), con peso molecular de 151900, con 1.2 de polidispersidad. Se utilizó un DSC marca Perkin-Elmer modelo 7.

**Resultados y Discusión.** En la figura 1 se muestran los termogramas de DSC para el PP a dos diferentes temperaturas isotérmicas. En el recuadro de cada una de las gráficas, se presentan los datos del experimento completo y, en la gráfica se presentan únicamente los picos correspondientes a la cristalización isotérmica del PP. Como puede observarse en los recuadros, entre más cerca esté la temperatura isotérmica de la temperatura de cristalización (aproximadamente 131 °C), el pico disminuye en intensidad, pero el intervalo de tiempo en que ese lleva a cabo la cristalización aumenta, por ejemplo, de las graficas para 100 °C se tiene una intensidad máxima de 14.63 mW/g, que corresponde a un intervalo de tiempo de 40 S. En cambio para 130 °C se tiene una intensidad máxima de 0.082 mW/g con un intervalo de tiempo correspondiente de 785 S, por esta razón en el recuadro correspondiente a 130 °C, el pico de cristalización, se observa prácticamente como una línea horizontal, pero al amplificarse se ve el pico como lo muestra el recuadro de la figura 1-b. El pico para 100 °C es grande, pero cuando su registro se inicia, la cristalización ya se encuentra en marcha, por esa razón no queda registrado el principio del pico. Conforme se aumenta la temperatura isotérmica, el pico se detecta cada vez más completo.

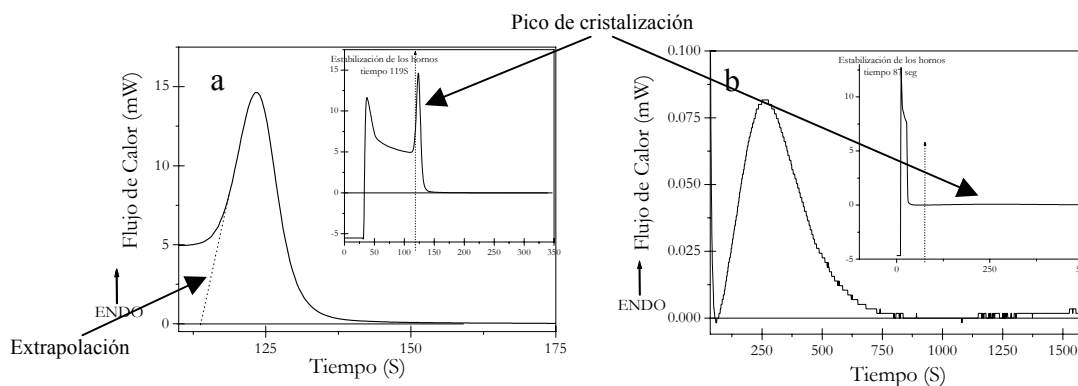


Figura 1. Termogramas de la cristalización isotérmica del PP para dos temperaturas. En el recuadro se presenta el termograma completo. En la gráfica principal se presenta únicamente el pico de cristalización. (a) 100°C, (b) 130°C.

La fracción cristalina se calcula midiendo el área del pico a un tiempo dado y se divide entre el área total. Para  $130^{\circ}\text{C}$ , el pico se encuentra completo, por lo que es posible su evaluación directa. Para poder medir las áreas de los picos de cristalización, correspondientes a las temperaturas entre  $100^{\circ}\text{C}$  y  $124^{\circ}\text{C}$ , es necesario completar los picos mediante una extrapolación, como se muestra en la figura 1-a. Para las temperaturas isotérmicas entre  $126^{\circ}\text{C}$  y  $130^{\circ}\text{C}$ , prácticamente se tiene el pico completo, como en el caso de la figura 1-b.

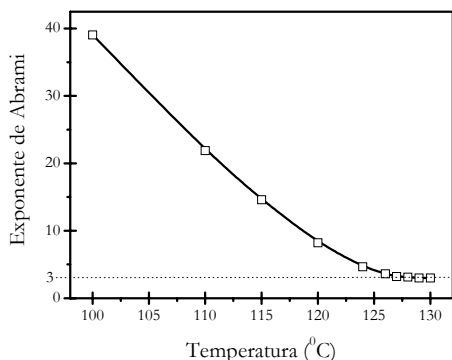


Figura 2. Comportamiento del exponente con respecto a la temperatura.

En la figura 2 se presentan la gráfica del exponente de Avrami. Como puede verse, para la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , la pendiente es casi 40, al ir aumentando la temperatura isotérmica, la pendiente cae. Esta caída es prácticamente lineal hasta un valor cercano a 3, correspondiente  $126^{\circ}\text{C}$  de temperatura isotérmica. Para las temperaturas entre  $127^{\circ}\text{C}$  y  $130^{\circ}\text{C}$ , el valor de la pendiente es 3, tomando en cuenta la incertidumbre.

Para las temperaturas menores a  $127^{\circ}\text{C}$ , el proceso de cristalización es, no isotérmico. Esto se debe a lo siguiente: cuando el horno del DSC es enfriado de  $250^{\circ}\text{C}$  (el PP se encuentra fundido) a  $100^{\circ}\text{C}$ , con una rampa  $350^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se crea una diferencia grande entre la temperatura del horno y la de la muestra. Esta diferencia de temperatura se debe a la disparidad tan grande que hay entre las capacidades caloríficas del horno y la muestra. Una vez que el horno se estabiliza a la temperatura predeterminada, la muestra todavía se encuentra en proceso de enfriado, con una rampa de enfriado que posiblemente es tipo hiperbólica. Por lo tanto la señal registrada por el DSC, es una combinación de la estabilización térmica de los hornos y de la muestra y, de la cristalización misma. Una vez que los hornos y la muestra están estables térmicamente, la única señal que se registra es la de cristalización, pero esta ya se encuentra en proceso cuando ocurre dicha estabilización, ver figura 1-a. Para el caso de las temperaturas isotérmicas de  $127^{\circ}\text{C}$  a  $130^{\circ}\text{C}$  (estas temperaturas se encuentran cercanas a la temperatura de cristalización  $\approx 131^{\circ}\text{C}$ ), la cristalización prácticamente se inicia estando estabilizados térmicamente los hornos del DSC, pudiéndose registrar completamente (o casi completamente) el pico de la señal de cristalización. En la figura 3 se muestra esquemáticamente lo antes dicho.

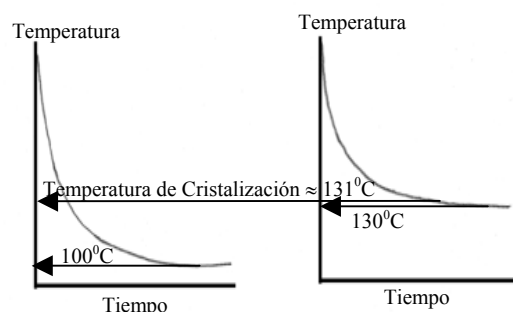


Fig. 3 Esquema correspondiente a la rapidez de enfriado de la muestra, dependiendo de la temperatura isotérmica

**Conclusiones.** No es posible llevar a cabo una cristalización isotérmica, al menos en un DSC. Pero es posible acercarnos a una cristalización isotérmica, si la temperatura elegida como isotérmica es cercana (máxima 4 grados para el caso del PP) a la temperatura de cristalización del polímero.

### Referencias.

- 1 J. Li, R. Shanks, R. Olley, G. Greenway. *Polymer* 42, 7685-7694(2001)
- 2 Y.Khanna, T. Taylor, *Polym. Eng. Sci.* 28,1042-1045(1988)
- 3 F. Quinn, L. Mandelkern, *Contribution from the Polymer Structures Section, National Bureau of Standar.* Washinton D.C. (1958)