

## COMPORTAMIENTO DE CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN EN COMPUESTOS DE POLIPROPILENO Y DERIVADOS DE MADERA

*R. Bouza<sup>1</sup>, C. Marco<sup>2\*</sup>, Z. Martín<sup>2</sup>, M.A. Gómez<sup>2</sup>, G. Ellis<sup>2</sup>, L. Barral<sup>1</sup>*

1) Departamento de Física, E.U.P. Ferrol, Universidad de A Coruña, Avda 19 de Febrero s/n. 15405 Ferrol, España.

2) Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3. 28006 Madrid, España. **Correo electrónico: cmarco@ictp.csic.es**

*Recibido: 15 de Noviembre de 2006; Aceptado: 3 de Enero de 2007*

### RESUMEN

Se ha analizado el comportamiento de cristalización bajo condiciones dinámicas e isotermas, y de fusión, del polipropileno isotáctico, iPP, como matriz semicristalina en compuestos binarios con polvo de madera, WF, a composiciones del 20% en peso de refuerzo vegetal, iPP/WF 80/20, y ternarios, iPP/WF/I, mediante la incorporación de un agente de interfase basado en un copolímero de etileno/ácido metacrílico, preparados mediante mezclado en fundido en extrusora de doble husillo.

Tanto en el compuesto binario como en los compatibilizados o ternarios, el iPP presenta el polimorfo cristalino monoclinico  $\alpha$ , independientemente de si la cristalización se realiza en condiciones dinámicas desde el fundido a velocidades de enfriamiento entre 1 y 20  $\text{grado}\cdot\text{min}^{-1}$ , o en condiciones isotermas.

La presencia del componente vegetal induce un ligero efecto nucleante sobre la cristalización isoterma del iPP, que se manifiesta en una disminución de las energías libres interfaciales basales y de la energía libre de nucleación y, por lo tanto, en un aumento de la velocidad global de cristalización. Por el contrario, la incorporación del agente de interfase, genera un fenómeno de compatibilización que se traduce en una disminución de la temperatura de cristalización del iPP, en un aumento de las energías libres interfaciales basales respecto del compuesto binario y, por lo tanto, en una reducción de la velocidad global de cristalización. Tanto en el caso del compuesto binario como en los ternarios, el comportamiento de fusión del iPP es función del subenfriamiento del sistema y no se ve prácticamente alterado por la presencia de la carga vegetal y del agente de interfase.

**Palabras clave:** *Polipropileno, carga vegetal, cristalización, fusión, compatibilidad*

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido un notable crecimiento del consumo de compuestos poliméricos reforzados con fibras, los cuales presentan una combinación única de alto rendimiento, gran versatilidad, ventajas en el procesado y costo favorable, lo que ha permitido su desarrollo como alternativas a materiales convencionales como metales o madera [1].

La sustitución de refuerzos inorgánicos por cargas o fibras vegetales como sisal, yute, lino, cáñamo, banana y coco [2-5], presenta entre otras, ventajas como menor contaminación ambiental debido a su biodegradabilidad y combustibilidad, menor densidad y mayor deformabilidad, menor abrasión del equipo de procesado y un factor de forma alto, aconsejable para una transferencia de esfuerzo eficiente [6-8]. Además, desde un punto de vista económico y medioambiental, los refuerzos vegetales son más baratos y proceden de fuentes renovables y reciclables [2,8].

A pesar de estas ventajas, el uso de materiales con base celulósica como refuerzos de poliolefinas solo ha tenido una captación relativa, de hecho, la industria de los termoplásticos reforzados está actualmente dominada por los refuerzos inorgánicos, prácticamente el 90%, mientras que el 10% restante está soportado por las fibras naturales. Las posibles razones para esto son las dificultades de procesado, la baja estabilidad térmica y la absorción de humedad [2,8,9-11]. Sin embargo, la desventaja más importante reside en su reducida resistencia y su baja eficiencia en la transferencia de esfuerzos, debido a la incompatibilidad entre las fibras hidrófilas y polares y las poliolefinas hidrófobas y apolares, lo que se traduce en una pobre o nula adhesión durante el mezclado.

Con el fin de reducir al máximo este inconveniente se han utilizado diferentes metodologías basadas fundamentalmente en la modificación química del refuerzo o mediante el empleo de agentes compatibilizantes, con el fin de aumentar la adhesión entre sustratos a través de la reducción de la tensión interfacial, produciendo dispersiones más finas y morfologías más regulares y estables [2,12-15]. Agentes de acoplamiento como el anhídrido maléico que incorpora grupos OH sobre la matriz, con la consiguiente mejora de la humectación de la resina sobre las fibras vía enlace de hidrógeno, generan un fuerte enlace matriz-fibra [16]. Diferentes tipos de elastómeros son capaces de formar una interfase alrededor de la partícula de carga y, por lo tanto, mejorar la adhesión interfacial entre las fases [9,14,15,17].

El polipropileno es una matriz termoplástica que ha recibido una especial atención en la producción de compuestos termoplásticos reforzados con fibras naturales [3,5,6,18-22]. Los reforzados con serrín o polvo de madera son materiales de bajo costo y contribuyen a la resolución de problemas medioambientales, considerando que el PP es reciclable y de bajo precio y con propiedades mecánicas favorables, mientras que el serrín es barato, altamente disponible y renovable. Este tipo de compuesto ha sido relativamente estudiados en los últimos años, habiéndose analizado la influencia de la absorción de agua sobre las propiedades mecánicas [23] y la morfología y las propiedades mecánicas en presencia o no de agente compatibilizante [15,23-26]. Sin embargo, el análisis del comportamiento de cristalización y fusión del polipropileno isotáctico en este tipo de compuestos con serrín es escaso, habiendo sido más analizado en el caso de otras fibras vegetales como el sisal o el bambú [27-30].

Con el fin de profundizar en el análisis del comportamiento del estado sólido semicristalino del polipropileno isotáctico en estos materiales compuestos, el objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento de cristalización, tanto en condiciones dinámicas como isoterma, mediante calorimetría diferencial de barrido, de dicha matriz semicristalina en un compuesto binario con un derivado de madera, y en función de la presencia de agente de interfase como sistema compatibilizante.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

El polipropileno utilizado fue el ISPLEN<sup>®</sup> PP 070 G2M, con un I.F. de 10,0 g/10 min (230°C/2,16 kg) y una densidad de 0,902 g.cm<sup>-3</sup>, proporcionado por Repsol-YPF. El agente de interfase utilizado fue el ionómero denominado SURLYN 9970, cuya estructura corresponde a un copolímero de etileno/ácido metacrílico parcialmente neutralizado con iones metálicos de cinc, con un I.F. de 14,0 g/10 min (230°C/2,16 kg) y una densidad de 0,940 g.cm<sup>-3</sup>, proporcionado por Dupont. El serrín, WF, fue proporcionado por la firma GALPARKET. Es madera de roble procedente de los residuos generados en la fabricación de suelos. Fue tamizado hasta obtener una distribución específica de tamaño de partícula con un tamiz metálico con una luz de malla de 100 µm.

En una etapa previa a la preparación de los compuestos, el derivado de la madera se mantuvo durante 24 horas a 100°C en una estufa de vacío mientras que el ionómero de cinc se secó a 60°C durante 12 horas. Después de la etapa de secado, el compuesto binario Polipropileno/Serrín, iPP/WF, y los ternarios Polipropileno/Serrín/Ionómero, iPP/WF/I,

fueron preparados vía extrusión utilizando una extrusora de doble husillo *Brabender* corrotante modelo DSE 20, con un perfil de temperaturas constante desde boquilla a tolva de 180°C y una velocidad de tornillo de 45 rpm. Se estudió una formulación binaria iPP/WF a la composición del 80/20% en peso, y ternarias, PP/WF/I, con dos porcentajes distintos de ionómero, 5 y 10% en peso respecto de la composición de serrín existente en la mezcla.

El análisis de la estabilidad térmica se realizó en una Termobalanza Perkin Elmer 7, entre 50 y 800°C a una velocidad de 10 grados.min<sup>-1</sup>, bajo atmósfera de Ar.

Las experiencias de calorimetría diferencial de barrido, en condiciones dinámicas, se realizaron en un calorímetro Mettler TA-4000/DSC30 evaluándose los datos mediante el programa TA 72.2/5, utilizando cápsulas de aluminio con pesos de muestra del orden de 12 mg, bajo atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 25 mL.min<sup>-1</sup>. Se realizaron ciclos de enfriamiento desde el fundido a velocidades de R = 20, 10, 5, 2 y 1 grados.min<sup>-1</sup>, seguidos de calentamiento a 10 grados.min<sup>-1</sup>, en un intervalo de temperatura entre 30 y 210°C.

La eliminación de la historia térmica del fundido, previa a la cristalización del polipropileno, se realizó manteniendo las muestras a una temperatura de residencia en el fundido de 210°C [31], durante cinco minutos, con el fin de eliminar los efectos de memoria y de asegurar al máximo la estabilidad térmica del componente WF.

Las temperaturas de fusión, T<sub>m</sub>, y cristalización, T<sub>c</sub>, se determinaron como las correspondientes al máximo de la endoterma de fusión obtenida en el barrido de calentamiento y al mínimo de la exoterma obtenida en el proceso de enfriamiento, respectivamente. La entalpía aparente de la transición, ΔH<sub>ap</sub>, se determinó como el área bajo la curva de transformación y la conversión hasta nivel de cristalinidad, (1-λ)<sub>DSC</sub>, se realizó mediante la ecuación [1], considerando la composición en PP de cada muestra y donde ΔH<sub>100</sub> = 137,9 J.g<sup>-1</sup> es la entalpía del iPP 100% cristalino [32]:

$$(1 - \lambda) = 100 \left( \frac{\Delta H_{ap}}{\% \text{ iPP} \cdot \Delta H_{100}} \right) \quad (1)$$

El estudio de la cristalización en condiciones isotermas se realizó en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC 7/7700/UNIX calibrado con indio (T<sub>m</sub> = 156,6 °C, ΔH<sub>m</sub> = 28,45 J.g<sup>-1</sup>) y cinc (T<sub>m</sub> = 419,47°C, ΔH<sub>m</sub> = 108,37 J.g<sup>-1</sup>). Se utilizaron pesos de muestra del orden de 12 mg en forma de granza, cápsulas de aluminio y atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 25 mL.min<sup>-1</sup>. La historia térmica aplicada previamente a la cristalización consistió en un calentamiento hasta 210°C y un tiempo de residencia a esta temperatura de 5

minutos. Transcurrido este tiempo, las muestras fueron enfriadas a una velocidad de 64 grados.min<sup>-1</sup> hasta cada una de las temperaturas de cristalización predeterminadas, T<sub>c</sub>, entre 121 y 138°C, registrándose la exoterma en función del tiempo hasta que se consideró concluida la cristalización. Después del proceso de cristalización isoterma, se aplicó un ciclo de calentamiento hasta 210°C a una velocidad de 10 grados.min<sup>-1</sup>.

La integración de las correspondientes exotermas de cristalización permitió la determinación de los tiempos asociados a cada nivel de transformación, τ<sub>i</sub>. El análisis de la velocidad de cristalización, G, se efectuó a partir de los valores de τ<sub>0,1</sub>, que es el tiempo necesario para alcanzar un nivel de transformación cristalina del 10%. Este parámetro es representativo de la velocidad global del proceso para cada una de las temperaturas de cristalización y considerando que  $G \sim (\tau_{0,1})^{-1}$ .

Las experiencias de difracción de rayos X mediante radiación sincrotrón se realizaron en HASYLAB, en el Síncrotrón DESY de Hamburgo, obteniéndose medidas simultáneas de altos ángulos, WAXS, en tiempo real. Se llevaron a cabo mediante el método de distribución angular de energía dispersa, en el que se utilizó una cámara de doble focalización compuesta por un monocromador de Germanio y una serie de espejos de cuarzo para la focalización. La longitud de onda correspondiente al plano (111) del Ge fue de 1,5 Å. El detector de WAXS utilizado fue lineal del tipo *Gabriel*. La distancia entre la muestra y el detector fue de 2 metros con todo el sistema acondicionado con vacío. Para la calibración del detector se utilizó como patrón el polietilentereftalato. A partir de las reflexiones agudas asociadas a este patrón, y el borde del "beam-stop", se asignó a cada canal del detector un ángulo determinado. Las muestras se midieron en forma de películas preparadas por compresión y cristalizadas en una célula de temperatura Mettler FP90/FP82 HT.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de determinar la estabilidad térmica del compuesto binario iPP/WF y de los ternarios iPP/WF/I, se realizó el análisis termogravimétrico observándose que, aunque la presencia del agente de interfase desestabiliza térmicamente al sistema binario iPP/WF, la temperatura inicial de pérdida de peso, está localizada entre 240 y 260°C. Este hecho es esencialmente importante, puesto que asegura la estabilidad térmica de las muestras durante los correspondientes ciclos de cristalización desde el fundido y posterior fusión, al haberse elegido una temperatura de residencia en el fundido de 210°C.

**Comportamiento de cristalización.** Las exotermas de cristalización del iPP neto, obtenidas en condiciones dinámicas por enfriamiento desde el fundido, manifiestan un desplazamiento hacia regiones de menor temperatura y un aumento de anchura a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, lo que está directamente relacionado con la formación de cristales más pequeños y con una población más ancha de tamaños cristalinos.

El análisis de la cristalización dinámica a partir del fundido del compuesto binario iPP/WF, se muestra en la Figura 1, donde se representa la variación de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento. Aunque las diferencias en los valores de  $T_C$  son muy pequeños y pueden considerarse en el intervalo de la incertidumbre calorimétrica, es importante indicar que, en todos los casos, los valores de  $T_C$  asociados a la cristalización del iPP en el compuesto binario iPP/WF 80/20 son siempre ligeramente superiores a los del iPP neto.

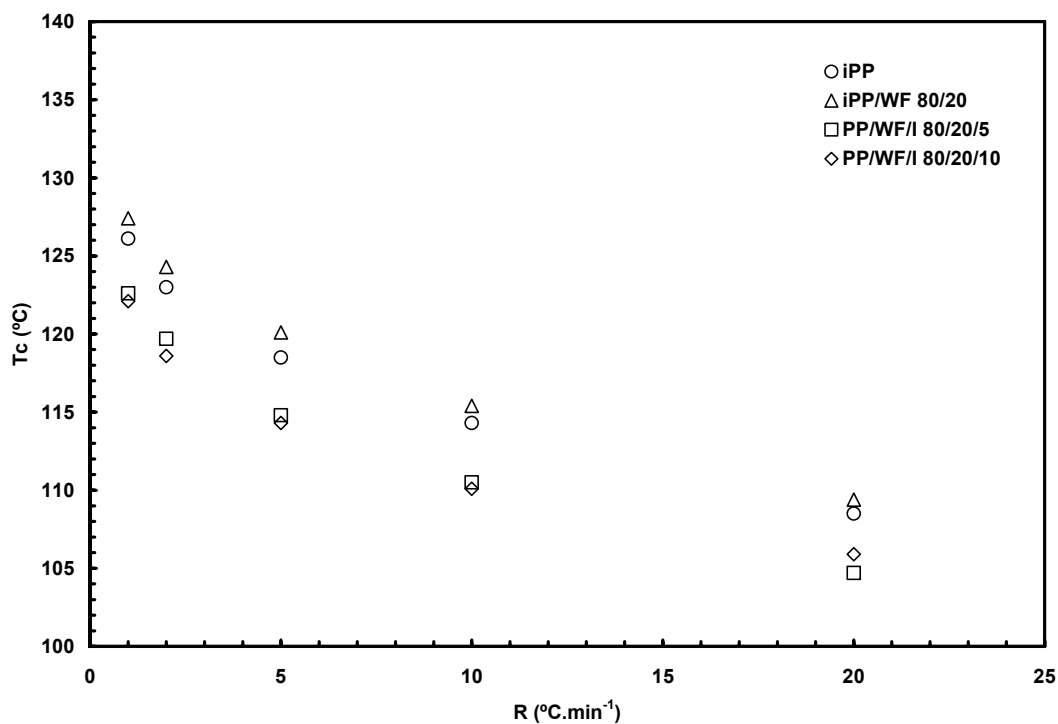


Figura 1. Variación de la temperatura de cristalización con la velocidad de enfriamiento en los compuestos indicados.

Thomason et al. [33] investigaron la cristalización isoterma del PP en presencia de una gran variedad de fibras usando análisis termoóptico y DSC. Observaron fenómenos de transcristalización que eran dependientes de la naturaleza de la fibra y de la temperatura de cristalización. Como es sabido, una banda transcristalina se forma en la interfase fibra-matriz

cuando se emplean fibras con la suficiente capacidad nucleante [34]. Sin embargo, en nuestro caso, las observaciones realizadas por microscopia de luz polarizada sobre películas preparadas por compresión, a las mismas velocidades de enfriamiento, permiten excluir la existencia de fenómenos de transcristalización en nuestros compuestos.

Más recientemente, *Albano et al.* [29] no han encontrado variaciones en la temperatura de cristalización de mezclas PP/WF 60/40 y PP/Fibra de sisal 80/20, a una velocidad de enfriamiento de  $5 \text{ grados.min}^{-1}$ , mientras que *Xie et al.* [35] al analizar el comportamiento de cristalización y fusión de compuestos polipropileno/fibra de sisal sin compatibilizar, moldeados por inyección, encontraron un aumento en la temperatura de cristalización del orden de  $8^\circ\text{C}$  para un 10% de fibra. También señalan que a concentraciones más altas de fibra, 20 y 30%, el movimiento molecular de las cadenas de PP está más restringido y el aumento experimentado por la temperatura de cristalización es solo de  $5^\circ\text{C}$ .

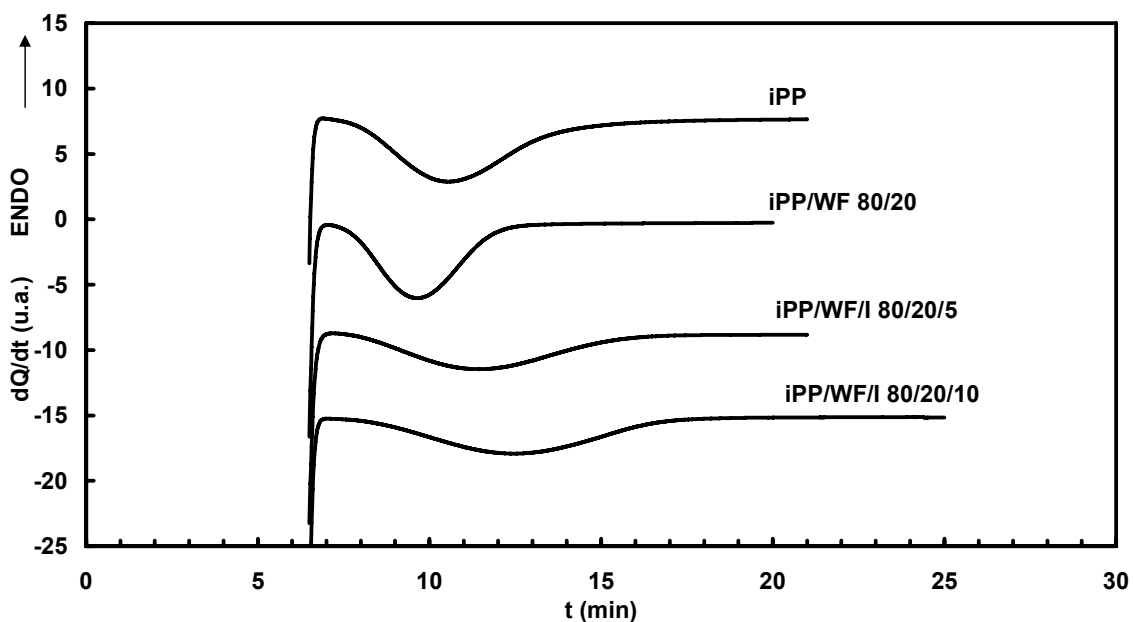


Figura 2. Exotermas de cristalización bajo condiciones isotermas a la temperatura de  $128^\circ\text{C}$ , para los compuestos indicados.

En el caso de la cristalización del iPP en condiciones isotermas, las exotermas se desplazan en el eje de tiempos, conforme aumenta la temperatura de cristalización, y tanto el periodo de inducción como su anchura van aumentando, lo que refleja una reducción de la velocidad de cristalización a medida que desciende el subenfriamiento del sistema,  $\Delta T$ , originándose cristales de mayor tamaño. Las exotermas de cristalización del iPP en el compuesto binario iPP/WF presenta tiempos de inducción más cortos y un área más estrecha que los correspondientes al iPP neto, es decir, se manifiesta un aumento aparente de la

velocidad de cristalización (véase la Figura 2). Por el contrario, en presencia del agente de interfase parece manifestarse una reducción aparente de la velocidad de cristalización, puesto que, claramente, las exotermas se desplazan a una escala de tiempos mayor. Ambos comportamientos son generales y ocurren en todo el intervalo de temperaturas de cristalización analizado.

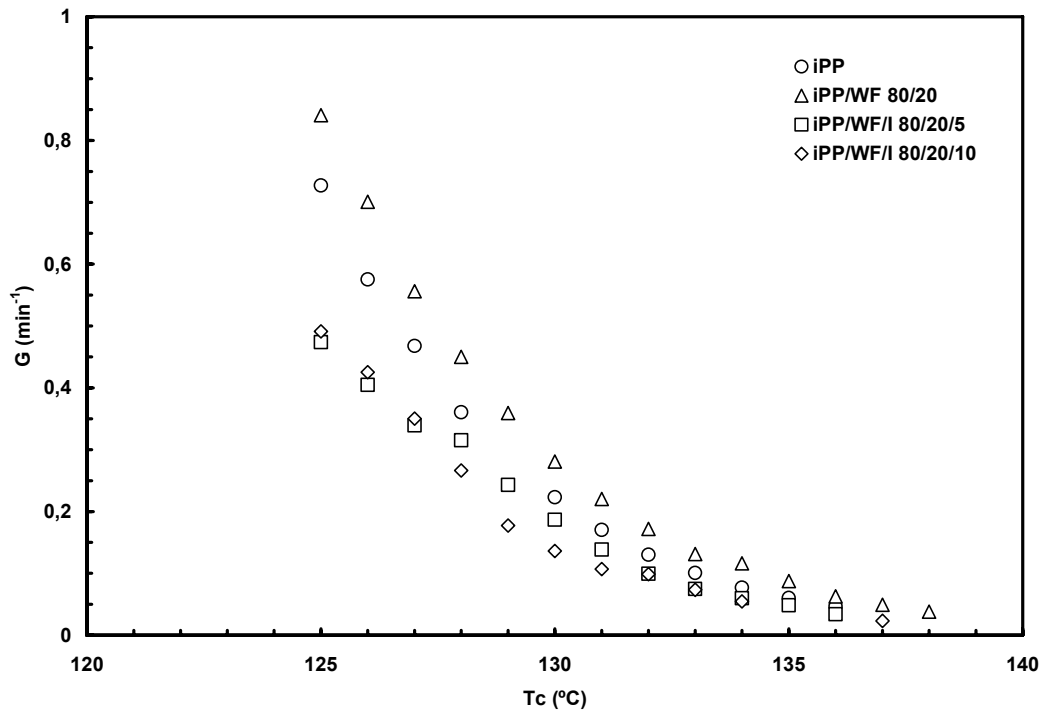


Figura 3. Variación de la velocidad de cristalización isoterma G con la temperatura de cristalización, para los compuestos indicados.

En la Figura 3 se observa el carácter pronunciado del cambio de velocidad, G, cuanto mayor es la temperatura de cristalización, es decir, menor es el subenfriamiento. El aumento aparente de velocidad de cristalización isoterma del polipropileno por la adición del refuerzo vegetal, queda reflejado en todo el intervalo de temperaturas analizado, por lo que puede establecerse la existencia de un efecto nucleante del serrín sobre la cristalización del polipropileno.

En la Figura 2 se observa el efecto que provoca la presencia del ionómero utilizado como agente de interfase, sobre la cristalización en condiciones dinámicas del iPP. La presencia del Surllyn 9970 provoca un descenso en la temperatura de cristalización, por debajo de los valores correspondientes tanto al iPP neto como al iPP en el compuesto binario iPP/WF, lo que es, en principio, indicativo de un aumento de la compatibilidad entre los



componentes iPP y WF, aunque no parece que el aumento de la concentración de ionómero, del 5 al 10%, afecte a la reducción experimentada por la  $T_C$ .

La variación descrita en las temperaturas de cristalización del iPP en los compuestos ternarios no está acompañada, en nuestro caso, de cambios muy significativos en el nivel de cristalinidad desarrollado, que se mantiene entre el 55 y el 60%. Aunque las diferencias son mínimas, puede apuntarse que los menores valores de cristalinidad corresponde a compuestos con un 10% de ionómero.

Estos resultados apuntan al hecho de que la presencia del agente de interfase anula la posible influencia nucleante del refuerzo vegetal sobre la cristalización del iPP. Este hecho no ha sido encontrado en otros compuestos del tipo iPP/Fibra vegetal, ya que *Mi et al.* [36], al estudiar la cristalización de iPP en compuestos con fibra de bambú preparados por compresión, utilizando matrices de polipropileno con diferentes niveles de injerto en anhídrido maléico, encontraron un aumento en la  $T_C$  entre 1 y 5°C, dependiendo del nivel de injerto, lo que justificaron por la existencia de fenómenos de transcristalización. Posteriormente, *Núñez et al.* [27] al analizar el comportamiento de cristalización del polipropileno en compuestos con serrín moldeados por inyección, con diferentes niveles de compatibilidad por modificación del serrín con anhídrido maléico, observaron que los compuestos sin modificación previa del refuerzo vegetal presentaban temperaturas de cristalización superiores en un orden de 5-10°C a la del iPP neto, en un intervalo de concentración entre el 10 y el 40% en serrín. Los compuestos con serrín esterificado también presentaban un aumento en la  $T_C$  del orden de 6°C, que parece independiente de la concentración de la carga entre el 10 y el 50%. Los autores concluyen en que el aumento observado en la temperatura de cristalización, en todos los compuestos, justifica que el efecto nucleante inducido por las partículas de serrín sobre la matriz de polipropileno es independiente de los diferentes niveles de compatibilidad. Mas recientemente, *Seldén et al.* [28], en el estudio del envejecimiento UV de compuestos PP/Fibra de madera en presencia de PP-MA como compatibilizante, han descrito un aumento de aproximadamente 4°C en la temperatura de cristalización del polipropileno para una concentración del 50% de fibra, justificándolo también por la existencia de efecto nucleante aún en presencia de agente de interfase.

En condiciones isoterma, se manifiesta claramente la reducción de la velocidad de cristalización del iPP, en todas los compuestos ternarios iPP/WF/I, respecto del iPP neto y del iPP en el compuesto binario (véase la Figura 3). La presencia del agente de interfase genera

un fenómeno de compatibilización entre el serrín y el iPP que anula el efecto nucleante del refuerzo vegetal. Este efecto de compatibilización se manifiesta más sensiblemente en la región de bajas temperaturas del intervalo de cristalización isoterma analizado y parece independiente de la concentración de agente de interfase presente.

El proceso de cristalización en condiciones dinámicas se siguió mediante la variación de la conversión cristalina en función de la temperatura, para las diferentes velocidades de enfriamiento analizadas, pero el hábito mostrado por las curvas de conversión, con una cristalización primaria muy acelerada aún a las menores velocidades de enfriamiento, no permitió la aplicación del tratamiento de *Ozawa*.

El análisis de la cinética de cristalización en condiciones isotermas se realizó utilizando los modelos descritos por *Avrami* y *Göler-Sachs* [37], que son equivalentes para bajos niveles de transformación cristalina. El primero de ellos tiene en cuenta el impedimento de unos núcleos cristalinos sobre otros, por lo que parte de ellos no pueden desarrollarse, impedidos por la masa transformada. En este caso, el grado de transformación cristalina,  $\theta$ , en el tiempo  $t$ , viene dado por la ecuación:

$$\ln (1 - \theta) = k t^n \quad (2)$$

donde  $k$  es una constante de velocidad y  $n$  es el exponente de Avrami que refleja el modo de nucleación y crecimiento. Por el contrario, el modelo de *Göler-Sachs* supone un crecimiento libre de los cristales y el nivel de cristalinidad desarrollado en el tiempo  $t$ ,  $1 - \lambda(t)$ , viene expresado mediante la ecuación:

$$1 - \lambda(t) = k t^n \quad (3)$$

La aplicación de ambos modelos, para cada temperatura de cristalización, en el intervalo de temperaturas de cristalización analizado, permitió determinar, considerando niveles de transformación cristalina inferiores al 25%, valores del exponente  $n$  del orden de 4, para todos los casos, por lo que puede considerarse que la cristalización del polipropileno transcurre mediante un proceso de nucleación mayoritariamente homogénea y crecimiento posterior tridimensional, mecanismos que no son modificados por la presencia del componente vegetal y el agente de interfase. Otros autores han descrito valores de  $n$  fraccionarios, entre 2 y 3, en la cristalización isoterma del polipropileno en presencia de fibras de sisal, tradicionalmente atribuido a nucleación heterogénea seguida de crecimiento esferulítico controlado por difusión, justificándolo mediante la existencia de un solapamiento

entre el proceso de nucleación primaria y el crecimiento cristalino [38]. En la cristalización isoterma de polipropileno en presencia de lignina se han descrito valores de  $n$  próximos a 3, lo que se ha justificado por la existencia de nucleación heterogénea seguida de crecimiento cristalino tridimensional [39].

La determinación del modo de nucleación y crecimiento permitió el análisis de la velocidad de cristalización global del proceso de cristalización a partir de la constante de velocidad,  $k$ , a cada temperatura de cristalización, a partir de la expresión [40]:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{0,5}^n} \quad (4)$$

donde  $n$  es el valor del exponente determinado a partir de las expresiones [2] y [3], asociado a cada temperatura de cristalización y  $\tau_{0,5}$  es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de transformación cristalina. En la Figura 4 puede verse la variación de  $k$ , obtenida a partir de la ecuación (4), con la temperatura de cristalización, para todos los compuestos analizados, confirmándose por un lado el efecto nucleante inducido por la carga de serrín sobre la cristalización del iPP y, por otro, el efecto de compatibilización inducido por la presencia del agente de interfase *Surlyn* 9970.

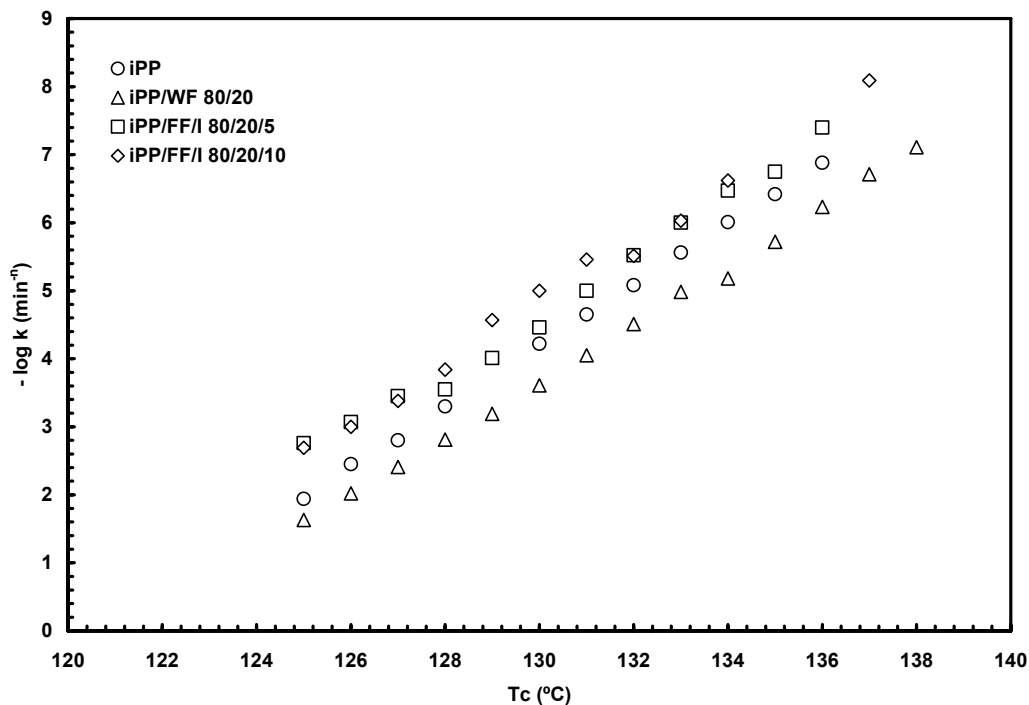


Figura 4. Variación de la constante de velocidad de cristalización isoterma  $k$  con la temperatura de cristalización en los compuestos indicados

Estos resultados son coherentes con los escasos descritos en la literatura sobre compuesto análogos con fibras o cargas de origen vegetal, no compatibilizados o en ausencia de agentes de interfase, como es el caso de PP/fibra de sisal [38] y PP/lignina [39]. Este efecto nucleante se mantiene en todo el intervalo de cristalización analizado, variando los valores de  $k$ , en el intervalo de temperaturas de cristalización 125-134°C, desde  $1,2 \cdot 10^{-2}$  hasta  $9,8 \cdot 10^{-7}$  y desde  $2,3 \cdot 10^{-2}$  hasta  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-n}$ .

En nuestro conocimiento no existen antecedentes en la literatura sobre valores de constante de velocidad de cristalización isoterma para este tipo de sistemas en presencia de un agente de interfase que actúe de compatibilizante. En nuestro caso, la variación de los valores de  $k$ , en el mismo intervalo de cristalización anterior, es desde  $1,7 \cdot 10^{-3}$  hasta  $3,4 \cdot 10^{-7}$ , y desde  $2,7 \cdot 10^3$  hasta  $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ min}^{-n}$ , para la cristalización del iPP en los compuestos ternarios 80/20/5 y 80/20/10, respectivamente y parece coherente esta reducción de la velocidad con la mejora de la compatibilidad.

#### **Coefficiente de temperatura de la cristalización isoterma.**

En condiciones de bajos subenfriamientos, la velocidad de cristalización de materiales poliméricos es mayor cuanto mayor es la temperatura de cristalización, lo que implica que el proceso está controlado por la etapa de nucleación, es decir, por la energía libre necesaria para la formación de un núcleo cristalino estable o energía libre de nucleación,  $\Delta G^*$  [37].

En la cristalización del polipropileno isotáctico se ha descrito la existencia de tres regímenes de cristalización diferentes [41-48] asociados a discontinuidades en el coeficiente de temperatura como consecuencia de diferentes modos de crecimiento cristalino. La transición entre los regímenes II-III se produce a una temperatura de cristalización de 135-137°C y entre 148 y 155°C para la transición entre los regímenes I y II [43,44,49]. De acuerdo con ello y teniendo en cuenta el intervalo de temperatura de cristalización analizado en este trabajo, la cristalización del iPP transcurre en el régimen III, es decir, la velocidad de crecimiento cristalino depende tanto de la velocidad de nucleación como de la velocidad de crecimiento lateral.

Independientemente del tipo de régimen y de acuerdo con la teoría cinética de la cristalización [47,50], la velocidad de cristalización  $G$  viene dada por la expresión:

$$\log G + U/2,3R(T_c - T_\infty) = \log G_0 - K_g/2,3T_c \Delta T \quad (5)$$

donde  $K_{g(III)} = 4\sigma_u\sigma_e b_0 T_m^0 / k \Delta H_{100}$  para el Régimen III, siendo  $k$  la constante de Boltzmann,  $1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\sigma_e$  y  $\sigma_u$  son las energías libres interfaciales en las caras basal y lateral del

crystalito, respectivamente,  $\Delta H_{100}$  es la entalpía de fusión del sistema 100% cristalino y  $b_0 = 6,26 \text{ \AA}$  representa el espesor de la monocapa cristalina añadida en el crecimiento. El término  $U/2,3R(T_c-T_\infty)$ , representa el transporte a través de la interfase líquido-cristal a la temperatura de cristalización  $T_c$  [51], siendo  $T_\infty$  la temperatura a la cual la viscosidad del sistema es infinito e igual a la diferencia  $T_g - 30$ , que para el polipropileno corresponde al valor de 231,1 K, y donde  $U$  es un parámetro variable, para el cual se adopta generalmente el valor de  $1.500 \text{ cal.mol}^{-1}$ .

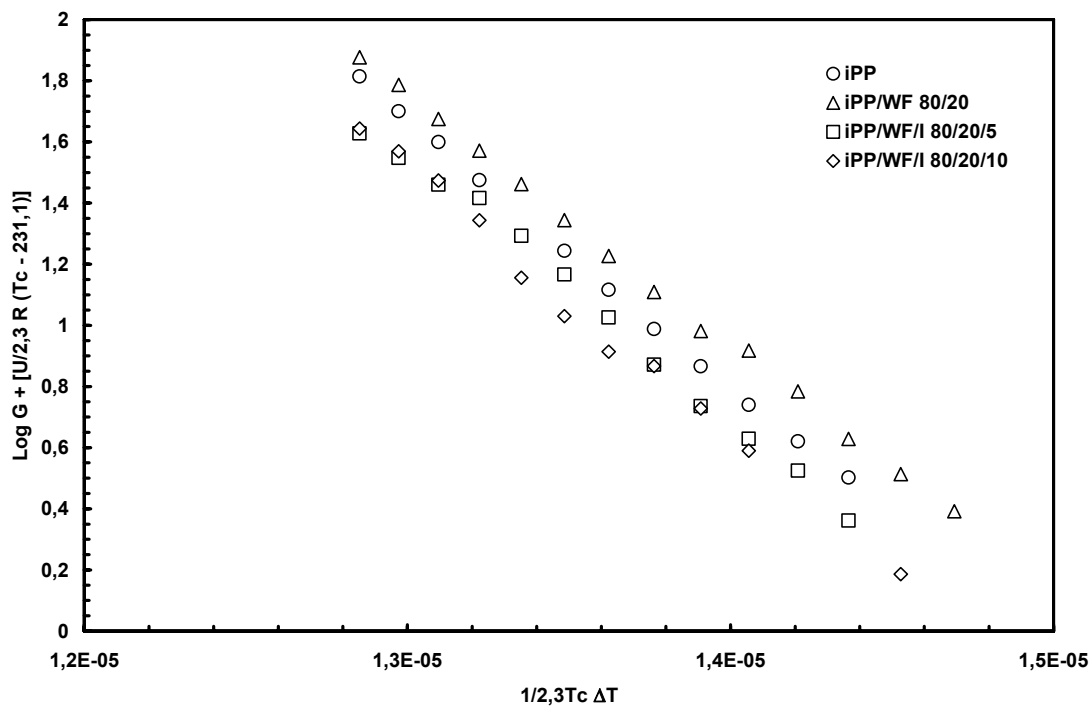


Figura 5. Coeficiente de temperatura determinado a partir de la ecuación (5)

La representación del primer miembro de la ecuación (5) frente a  $1/(2,3RT_c\Delta T)$ , puede verse en la Figura 11, para todo el conjunto de muestras analizadas. Aplicando la aproximación de *Hoffman, Davis y Lauritzen* [51], que establece que la energía libre interfacial lateral viene dada por:

$$\sigma_u = \alpha \Delta H_{100} (a_0 b_0)^{1/2} \quad (6)$$

donde  $\alpha \sim 0,1$  y  $a_0 b_0 = 34,37 \text{ \AA}^2$  representa la sección normal de cadena en el cristal de iPP, los valores de la energía libre interfacial basal  $\sigma_e$  pueden obtenerse a partir de la expresión:

$$\sigma_e = \frac{K_{g(III)} k}{4b_0 T_m^0 \alpha (a_0 b_0)^{1/2}} \quad (7)$$

que se detallan en la Tabla 1, considerándose todas las muestras el valor de  $T_m^0 = 210^\circ\text{C}$ , que se comentará más adelante.

Los valores de energía libre interfacial basal asociados a la cristalización del iPP publicados en la literatura oscilan entre 40 y 230  $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Estas diferencias han sido atribuidas fundamentalmente a diferencias en los valores de  $T_m^0$ , tacticidad, la presencia de irregularidades introducidas en el plegamiento por los defectos de cadena y a la distribución de peso molecular [44,45,49,52].

Tabla 1. Valores de energía e interfacial basal, calculados con la ecuación (5).

MUESTRA	$\sigma_e$ ( $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) Eq. (5)
iPP	171
iPP/WF 80/20	157
iPP/WF/I 80/20/5	168
iPP/WF/I 80/20/10	170

En nuestro conocimiento no existen datos en la literatura acerca de los valores de la energía libre interfacial basal asociada a la cristalización isoterma del polipropileno isotáctico en compuestos con compuestos vegetales, pero parece evidente que la reducción en los valores de  $\sigma_e$  en el compuesto binario iPP/WF 80/20, 157  $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respecto del valor de 171  $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$  en el caso del iPP neto, está asociado, de acuerdo con el criterio de Beck [53], al efecto nucleante de la carga vegetal, al igual que ocurre en el caso de la cristalización del PP en presencia de agentes nucleantes o de nanocargas [54-57]. Por el contrario, la generación de compatibilidad entre la matriz termoplástica y el refuerzo vegetal, por la presencia del agente de interfase, en los compuestos ternarios, parece compensar o prácticamente anular la influencia nucleante de la carga vegetal WF, Tabla 1.

### Comportamiento de fusión

En el calentamiento posterior a cada uno de los ciclos de cristalización dinámica desde el fundido anteriormente descritos, se obtuvieron termogramas que, tanto en el caso del iPP neto como en el de los compuestos binarios y ternarios, presentan una sola endoterma de fusión cuyo máximo está localizado entre 164-166°C, lo que corresponde a la fusión de cristales monoclinicos del polipropileno isotáctico. El análisis por difracción de rayos X registrados a temperatura ambiente, correspondientes a películas de los compuestos binarios y ternarios, después de cristalización a 10  $\text{grados}\cdot\text{min}^{-1}$ , muestran solo las reflexiones cristalinas

principales a  $2\theta = 14,2, 17,0, 18,8^\circ, 21,2$  y  $22,0^\circ$ , asociadas, respectivamente, a los planos cristalinos (110), (040), (130), (111) y (041) del polimorfo monoclinico del iPP [58]. El seguimiento del proceso de cristalización, en función de la temperatura, en tiempo real, utilizando radiación sincrotrón, permitió confirmar la ausencia de otro tipo de polimorfismo distinto al monoclinico en estos compuestos.

El comportamiento de fusión del iPP en el compuesto binario y en los ternarios, después de cristalización isoterma, refleja la presencia de una sola endoterma con un máximo bien definido y una cierta asimetría en la región de baja temperatura, manifestada en forma de hombros, dependiente de la temperatura de cristalización (véase la Figura 6).

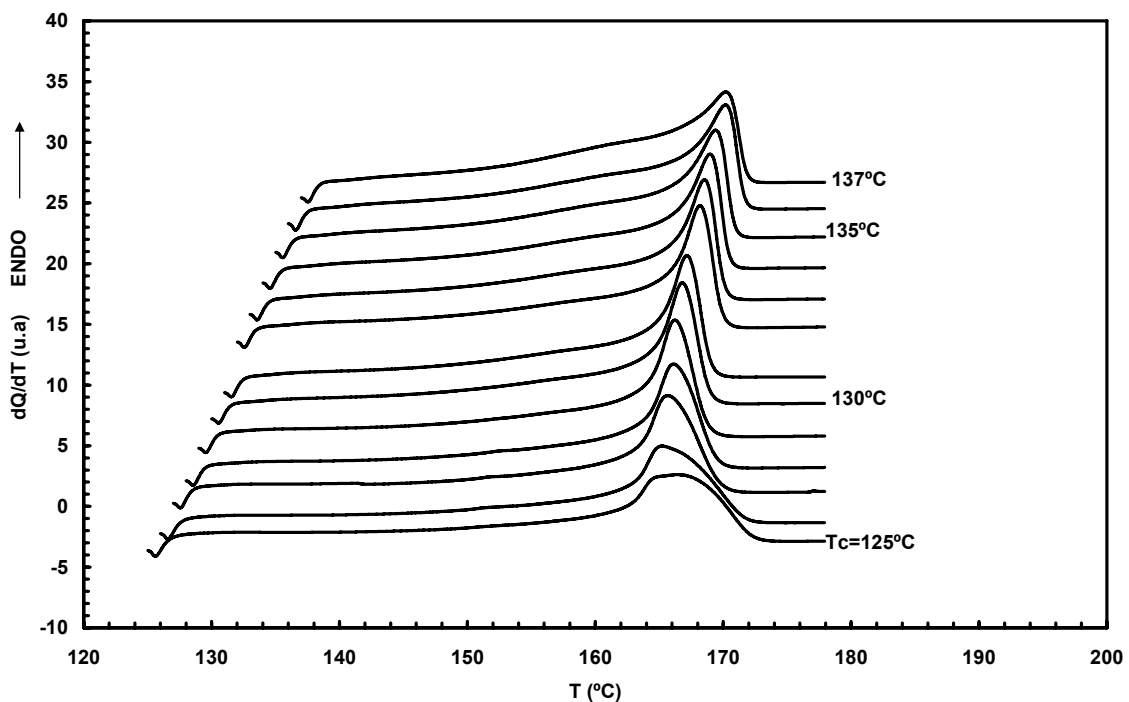


Figura 6. Termogramas de calentamiento a  $10 \text{ grados.min}^{-1}$ , del iPP en el compuesto 80/20/10 después de cristalización isoterma a partir del fundido, a las temperaturas de cristalización indicadas.

A los subenfriamientos más altos,  $T_C = 125\text{-}126^\circ\text{C}$ , la endoterma es muy asimétrica debido a la existencia de procesos de fusión y recristalización con posterior fusión [41,42,58]. A temperaturas de cristalización intermedias,  $T_C = 127\text{-}134^\circ\text{C}$ , el máximo endotérmico se desplaza a mayor temperatura a medida que aumenta la temperatura de cristalización, lo que está relacionado con la formación de familias cristalinas de mayor tamaño a medida que disminuye el subenfriamiento. A las temperaturas de cristalización más altas,  $T_C = 135\text{-}137^\circ\text{C}$ , la endoterma presenta hombros a inferior temperatura, aproximadamente a  $160^\circ\text{C}$ , que pueden deberse a una cierta segregación cristalina derivada del fraccionamiento molecular que tiene lugar en polímeros con una amplia distribución de peso molecular [59]. Los cristales de

menor tamaño generan los hombros a baja temperatura, mientras que los de mayor tamaño y más perfectos funden bajo la endoterma principal. Al igual que ocurre en el caso de cristalización en condiciones dinámicas, el análisis de los diagramas de difracción de rayos X registrados en condiciones de cristalización isoterma muestra solamente las reflexiones asociadas a la estructura monoclinica del polipropileno, no estando presente la reflexión cristalina fundamental a  $2\theta = 16,2^\circ$ , asociada al plano (300) de la estructura trigonal [58].

Puesto que a bajos niveles de cristalinidad, el tamaño de un cristal puede considerarse independiente del tamaño crítico del núcleo cristalino y asumiendo que la energía libre de fusión es independiente del grado de cristalinidad, la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico,  $T_m^0$ , pudo ser determinada a partir de las conocidas extrapolaciones a la condición termodinámica  $T_m = T_c$  [37], lo que permitió obtener un valor de  $210^\circ\text{C}$ , en todos los casos, que fue utilizado en el análisis del coeficiente de temperatura comentado anteriormente. En la literatura están descritos numerosos valores de  $T_m^0$  del polipropileno, localizados en un intervalo entre  $174$  y  $220^\circ\text{C}$  [58,60]. Factores tales como la microestructura, peso molecular y distribución de pesos moleculares, presencia de nucleantes y cargas, historia térmica del fundido, intervalo de cristalización y velocidad de calentamiento, pueden justificar las discrepancias.

## CONCLUSIONES

El refuerzo vegetal induce un ligero efecto nucleante sobre la cristalización del polipropileno isotáctico, tanto en condiciones de cristalización dinámica como isoterma. Este fenómeno de inducción cristalina se manifiesta en una disminución de los valores de las energías libres interfaciales basales del polipropileno en su compuesto binario con polvo de madera y, por lo tanto, en una reducción de la energía libre de nucleación y un aumento de la velocidad global de cristalización. La presencia del agente de interfase invierte estos hechos, mediante un fenómeno de compatibilización entre la matriz polimérica y el refuerzo vegetal, que se refleja por un aumento de las energías libres interfaciales y de la energía libre de nucleación del polipropileno en los compuestos ternarios respecto del compuesto binario no compatibilizado y en una reducción de la temperatura de cristalización en condiciones dinámica y una disminución de la velocidad global de cristalización isoterma, manteniéndose el polimorfismo monoclinico y el comportamiento de fusión.

**Agradecimientos.** Este trabajo de investigación ha sido realizado a través del Proyecto PGIDIT05TMT17201PR, concedido por la Secretaria Xeral de Investigación e Desenvolvemento, Xunta de Galicia. La investigación efectuada en el sincrotrón de Hamburgo (Hasylab, DESY) ha sido financiada



mediante el Contrato RII3-CT-2004-506008 (IA-SFS) de la Comisión Europea y los autores agradecen al Dr. S. Funari por su asistencia técnica, así como a D<sup>a</sup>. M.A. López Galán y D.M. García, por su apoyo en las técnicas experimentales.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Amash, P. Zugenmaier, *Polymer*, **41**, 1589 (2000)
- [2] A.K. Bledzki, J. Gastan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999)
- [3] P.R. Hornsby, E. Hinrichsen, K. Tarverdi, *J. Mater. Sci.*, **32**, 1009 (1997)
- [4] D.G. Hepworth, R.N. Hobson, D.M. Bruce, J.W. Farrent, *Composites*, **A3**, 1279 (2000)
- [5] H.D. Rozman, K.W. Tan, R.N. Kumar, A. Abubakar, Z.A. Mohd Ishak, H. Ismail, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1483 (2000)
- [6] P.V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas, *Comp. Sci. Tech.*, **59**, 1625 (1999)
- [7] U. D. Rozman, G.S. Tay, A. Abukar, R.N. Kumar, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1759 (2001)
- [8] R.M. Rowell, A.R. Sanadi, D.F. Caulfield, E. Jacobson “Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities” en “Lignocellulosic – Plastic Composites” A.L.Leao, F.X. Carvalho & E. Frollini, Eds, Sao Paulo, USP & UNESP, 23, (1997)
- [9] A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gastan, *Polym. Plastic Tech. Eng.*, **37(4)**, 451 (1998)
- [10] A.J. Nuñez, P.C. Sturn, J.M. Kenny, M.I. Aranguren, N.E. Marcivich, M.M. Reboredo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1420 (2003)
- [11] C.A. Rodríguez, J.A. Medina, H. Reinecke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3466 (2003)
- [12] J. George, M. S. Sreekala, S. Thomas, *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1471 (2001)
- [13] L. Qingxiu, M.L. Matuana, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 278 (2003)
- [14] B. Pukanszky, F. Tudos, J. Kolarik, F. Lednicky, *Int. J. Comp. Polym.*, **2**, 491 (1989)
- [15] K. Oksman, C. Clemons, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1503 (1998)
- [16] R. Gauthier, C. Joly, A. Compas, H. Gaultier, M. Escoubes, *Polym. Comp.*, **19(3)**, 287 (1998)
- [17] K. Oksman, *Wood Sci. Tech.*, **30**, 197 (1996)
- [18] K.L. Fung, X.S. Xing, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Y.W. Mai, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1255 (2003)
- [19] C. Albano, J. González, M. Ichazo, D. Kaiser, *Polym. Degrad. Stab.*, **66(2)**, 179 (1999)
- [20] A. Vázquez, V.A. Domínguez, J.M. Kenny, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **12**, 477 (1999)
- [21] M.N. Ichazo, C. Albano, J. González, R. Perera, M.V. Candal, *Comp. Struct.*, **54**, 207 (2001)

- [22] K.L. Fung, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 169 (2002)
- [23] P Douglas, W.R. Murphy, G. McNally, M. Billham, *ANTEC*, 2029 (2003)
- [24] J. C. Miguez Suárez, F. M.B. Coutinho, T. H. Sydenstricker, *Polym. Test.*, 2003
- [25] J.M. Arribas, J.J. Gómez, J.M. Perea, C. Marco, *Rev. Plást. Mod.*, **88(582)**, 554 (2004)
- [26] N. Sombatsompop, C. Yotinwattanakumtorn, C. Thongpin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 475 (2005)
- [27] A.J. Núñez, J.M. Kenny, M.M. Reboredo, M.I. Aranguren, N. E. Marcovich, *Polym. Eng. Sci.*, **42(4)**, 733 (2002)
- [28] R. Seldén, B. Nyström, R. Långstrom, *Polym. Comp.*, **25(5)**, 543 (2004)
- [29] C. Albano, J. Reyes, M. Ichazo, J. González, M. Brito, D. Moronta, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 191 (2002)
- [30] X.L. Xie, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Y.W. Mai, *Polym. Comp.*, **23(3)**, 319 (2002)
- [31] C.Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2440 (2002)
- [32] G. Fatou, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1057 (1971)
- [33] J.L. Thomason, A.A. Van Rooyen, *J. Mater. Sci.*, **27**, 889 (1992)
- [34] C. Wang, C.R. Liu, *Polymer*, **38**, 4715 (1997)
- [35] X.L. Xie, K.L. Fung, R.K.Y. Li, S.C. Tjong, Y.W. Mai, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **40**, 1214 (2002)
- [36] Y.Mi, X. Chen, Q. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1267 (1997)
- [37] L. Mandelkern "*Crystallization of Polymers*". 2<sup>a</sup> edición. Volumen I. Cambridge University Press, 2002
- [38] M.A. López Manchado, J. Biagotti, L. Torre, J.M. Kenny, *Polym. Eng. Sci.*, **40(10)**, 2194 (2000)
- [39] M. Cabetti, A. De Chirico, G. Audisio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1435 (2004)
- [40] S.H. Kim, S.W. Park, W.S. Gil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1383 (1998)
- [41] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 641 (1977)
- [42] S.Z.D. Cheng, J.J. Janimag, A. Zhang, E.T. Hsieh, *Polymer*, **32**, 648 (1991)
- [43] A.O. Ibadon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 579 (1999)
- [44] J.J. Janimak, S.Z.D. Cheng, *J. Polym. Eng.*, **10**, 21 (1991)
- [45] B. Monasse, J.M. Haudin, *Coll. Polym. Sci.*, **264**, 117 (1986); *Ibid*, **266**, 679 (1988); **263**, 822 (1985)
- [46] Z. Bartczak, A. Galeski, *Polymer*, **31**, 2027 (1990)
- [47] E.J. Clark, J.D. Hoffman, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984)

- [48] Z. Ding, J. E. Spruiell, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **35**, 1077 (1997)
- [49] E.B. Bond, J.E. Spruiell, J.S. Lin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **37**, 3050 (1999)
- [50] J. D. Hoffman, *Polymer*, **24**, 3 (1983)
- [51] J.D. Hoffman, L.J. Frolen, G.S. Ross, J.I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Stand .*, **79A**, 671 (1975)
- [52] C. Marco, C. Blancas, *Rev. Iber. Polím.*, **6(1)**, 1 (2005)
- [53] H.N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 371 (1975)
- [54] Y. Fena, X. Jin, J.N. Hay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2089 (1998)
- [55] J. Yin, S. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, *J. Polym. Sci. Polymer Phys.*, **43**, 1914 (2005)
- [56] C. Li, D. Zhang, Z. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2644 (2002)
- [57] J. Ma, S. Zhang, Z.Z. Qi, G. Li, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1978 (2002)
- [58] “*Polypropylene. Structure, blends and composites*”, J. Karger-Kocsis (editor), Chapman & Hall, London, 1995.
- [59] R.H. Glaser, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 221 (1988)
- [60] C. Marco, G. Ellis, M.A. Gómez, J.M. Arribas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2261 (2003)