

## CRISTAL·LITZACIÓ NO ISOTÈRMICA EN COPOLÍMERS A BASE DE POLIPROPILÈ-POLIETILÈ

J.J. Suñol, J. Saurina, J. Fargas, R. Berlanga

Departament d'Enginyeria Industrial, Universitat de Girona, av. Lluís Santaló, s/n, 17071 Girona. Tel. 972 41 84 90. A/e: eigrm@speedy.udg.es

---

### RESUM

En aquest treball s'ha analitzat la cinètica de cristal·lització no isotèrmica, en refredament, de copolímers de base polipropilè-poliètilè (PP-PE) emprant la tècnica de l'anàlisi calorimètrica diferencial (DSC). Mitjançant el mètode de Dobrev se han calculat les energies superficials específiques, i s'ha constatat la concordància dels valors obtinguts amb els de la bibliografia.

### RESUMEN

En el presente trabajo se ha analizado la cinética de cristalización no isotérmica, en enfriamiento, de copolímeros de base polipropileno-poliétileno (PP-PE) empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mediante el método de Dobrev se han calculado las energías superficiales específicas y se ha constatado la concordancia entre los valores obtenidos y los de la bibliografía.

### ABSTRACT

In this article, the non-isothermal crystallisation kinetics, on cooling, of polypropylene-polyethylene (PP-PE) based copolymers has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Specific surface energies determination has been performed by Dobrev method. It is found that the calculated values are in agreement with literature data.

**Keywords:** Crystallisation, DSC, specific surface energies, PP-PE.

---

## INTRODUCCIÓ

La cinètica de cristal·lització no isotèrmica mitjançant mesures calorimètriques ha estat l'objecte de múltiples estudis (Ozawa, 1971; Séstak, 1981; Zhang et al., 1995; Suñol 1996). La majoria de les anàlisis en règim no isoterm es basen en l'extensió del formalisme de l'equació d'Avrami-Kolmogorov introduïda inicialment per descriure la cinètica de transformació en règim isoterm (Avrami, 1939; Kolmogorov, 1937; Chen, 1978).

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

on  $\alpha(t)$  és la fracció transformada en un temps  $t$ ,  $k$  la constant cinètica i  $n$  un paràmetre relacionat amb els mecanismes que regeixen la transformació. Com a conse-

qüència de les dificultats matemàtiques inherents a l'estudi, aquest es realitza mitjançant aproximacions; la més emprada és considerar que la constant cinètica  $k$  de l'equació d'Avrami-Kolmogorov obeeix a una equació de tipus Arrhenius (Brown et al., 1980).

$$k(T) = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

on  $A$  és un factor preexponencial,  $E$  l'energia aparent d'activació,  $R$  la constant dels gasos i  $T$  la temperatura. No obstant això, quan es realitza l'estudi de la cristallització de polímers a partir del material prèviament fos i a velocitats relativament baixes, l'energia d'activació depèn fortament de la velocitat de refredament, i emprar l'aproximació d'Arrhenius comporta l'obtenció de resultats erronis.

En aquest treball s'analitza la cinètica de cristallització no isoterma, en refredament, de material polimèric calculant les corresponents energies superficials específiques. El mètode emprat és el de Dobrevà (Dobrevà i Gutzow, 1990; Dobrevà et al., 1995).

## PART EXPERIMENTAL

El material base analitzat és un copolímer PP-PE ric en PP (5% en pes) PB 140 de l'empresa Repsol, amb diferents i diversos additius incorporats. La taula 1 mostra els additius emprats a les dues mostres analitzades. El tipus de polimerització utilitzada ha estat la polimerització en bloc, llargues cadenes de PP amb incrustacions de cadenes curtes de PE. L'estudi de la cristallització no isotèrmica del material fos simula millor el processament per injecció, emprat per a l'obtenció del material, que l'estudi en règim isoterm.

Per a la caracterització tèrmica s'ha emprat l'anàlisi calorimètrica diferencial amb l'equip Mettler DSC30. Per al calibratge en entalpia i en temperatura s'ha utilitzat una mostra patró d'indi, plom i zinc. Per refredar s'ha utilitzat nitrogen líquid. La velocitat d'escalfament de les mostres sempre ha estat 10 K/min. Les velocitats de refredament han estat: 2.5, 5, 10, 20 i 40 K/min.

Mostra	Additius
A	(a) Tinovin 770, Irganox BZ15 (b) Quimasorb 144 (c) Bayferrox 110
B	(a) Tinovin 770, Irganox BZ15, Bioxid CL2220 (b) Quimasorb 144 (c) Iagocolor 10401, Elf Tex 415

*Taula 1. Additius afegits a les diferents mostres: (a) antioxidants, (b) anti-UV i (c) colorants.*

## RESULTATS I DISCUSSIÓ

L'estudi cinètic s'ha realitzat a partir de les corbes DSC obtingudes a diferents velocitats de refredament. La gràfica 1 mostra les corbes DSC corresponents a les mostres A i B.

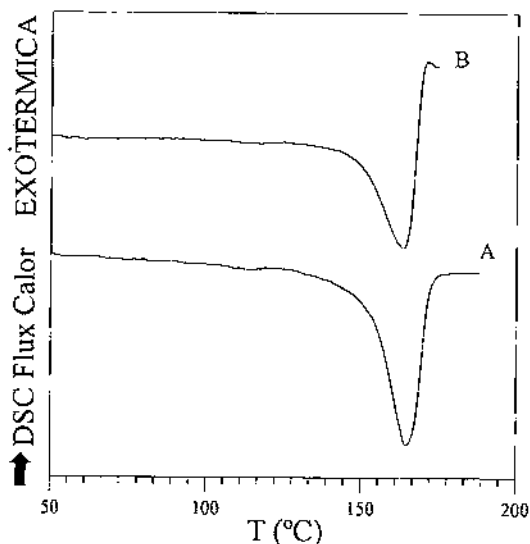


Figura 1. Corbes DSC, a 10 K/min, corresponents a la fusió de les mostres A i B.

Per descriure la cristal·lització de polímers prèviament fosos, un dels mètodes més característics és la determinació de dues energies superficials. D'una banda, l'energia superficial lateral,  $\alpha_l$ , corresponent a la part no deformada de l'estructura lamel·lar del polímer; i d'altra banda, l'energia superficial terminal,  $\alpha_t$ , corresponent a la superfície plegada perpendicular a l'eix de la cadena polimèrica (Flory, 1949; Mandelkern, 1955). L'obtenció d'ambdues energies permet calcular l'energia superficial  $\alpha$ , que es pot expressar com a  $\alpha = \alpha_l^2 \alpha_t$  (Gutzow et al., 1978).

Partint de l'equació (1) es pot arribar a la següent expressió per a la velocitat de transformació,  $d\alpha/dt$ :

$$d\alpha/dt = n k^{1/n} f(\alpha) \quad (3)$$

on  $f(\alpha) = (1-\alpha) [\ln(1-\alpha)]^{-(n-1)/n}$ . Per a processos no isoterms, amb velocitat de refredament  $r$  constant, la relació entre les variables  $t$  i  $T$  s'expressa per:  $r = -dT/dt$ . Conseqüentment, emprant l'equació (3) es poden separar les dependències en  $t$  i en  $t$  (o  $T$ ).

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = n \int_{T_0}^{\Delta T_0} k^{1/n} \frac{dT}{r} = n \int_0^{\alpha} k^{1/n} dt \quad (4)$$

on  $\Delta T_p$  és el sotarefredament, respecte de la temperatura de fusió  $T_p$ , en què la corba  $d\alpha/dt$  assoléix el seu valor màxim,  $\alpha_p$ ,  $T_p$  i  $t_p$  són respectivament la temperatura i el temps als quals s'assoleix  $\alpha_p$ . Considerant que la nucleació és en 2 i 3 dimensions, ja que la nucleació bidimensional sempre és present en polímers cristal·lins (Price, 1969), l'equació (4) es pot reescriure com a:

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = n \int_0^{\alpha_p} \exp \left[ -\frac{A_3}{(rt)^2} \right] dt \quad (5)$$

o com a

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = n \int_0^{\alpha_p} \exp \left[ -\frac{A_2}{rt} \right] dt \quad (6)$$

per a nucleació en 3 i 2 dimensions respectivament. Els termes  $A_3$  i  $A_2$  s'expressen per:

$$A_3 = \frac{16}{3} \pi \frac{\alpha_1^2 \alpha_2 V_m^2}{\Delta S_f^2 k T_f} \quad (7)$$

i

$$A_2 = \frac{4 a_0 \alpha_1 \alpha_2 V_m}{\Delta S_f k T_f} \quad (8)$$

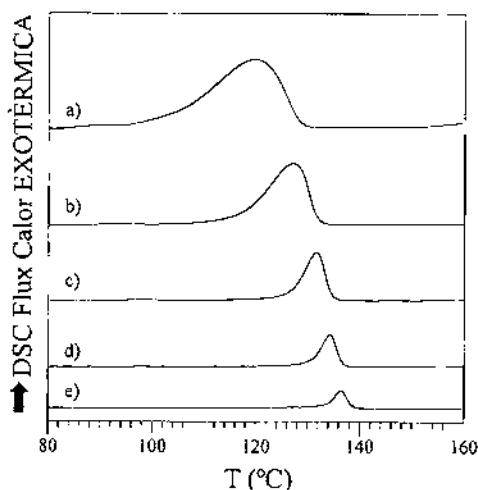


Figura 2. Corbes DSC de la mostra A, a diferents velocitats de refredament: a) 40 K/min, b) 20 K/min, c) 10 K/min, d) 5 K/min i e) 2.5 K/min.

on  $V_m$  és el volum molar del material que cristal·litza, ( $S_f$  és l'entropia de fusió i  $a_0$  és el paràmetre de xarxa cristal·lí. Per al material analitzat el valor d'aquests paràmetres és (Dobrevà i Gutzow 1991):  $V_m=28\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ , ( $S_f=23,5\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  i  $a_0=3,596\cdot 10^{-8}\text{cm}$ . La resolució aproximada de les equacions (5) i (6) porta a les relacions següents:

$$\text{Log}(r) = B_1 - [A_3/(2.3(T_p^2))] \quad (9)$$

i

$$\text{Log}(r) = B_2 - [A_2/(2.3(T_p^2))] \quad (10)$$

on  $B_1$  i  $B_2$  són constants. La representació gràfica de  $\log(r)$  en funció de  $1/(T_p)$  o de  $1/(T_p^2)$  permet obtenir, respectivament, els paràmetres  $A_2$  i  $A_3$  a partir del pendent -vegeu figures 2 i 3. Coneguts aquests paràmetres, el seu quocient permet calcular  $\zeta_1$  i  $\zeta_2$  es pot calcular utilitzant l'equació (8). Per al càlcul de les energies superficials s'empra  $n = 3$  (Khunova et al., 1988). La taula 2 mostra els valors obtinguts pels diferents paràmetres. Els valors de  $\zeta$  obtinguts són: 23,4 i 22,8 erg  $\text{cm}^2$  per a les mostres A i B, respectivament. A la bibliografia els valors trobats per a copolímers de base polipropilè són similars: 18,5 erg  $\text{cm}^2$  (Dobrevà i Gutzow, 1991), 18,1 erg  $\text{cm}^2$  (Monasse i Haudin; 1986). La diferència en part pot ser deguda a l'ús dels additius.

Mostra	$A_3$	$A_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha$
A	16700	650	5,6	410	23,4
B	15500	610	5,5	390	22,8

Taula 2. Valors dels paràmetres cinètics  $A_2$  i  $A_3$  calculats a partir del pendent de les gràfiques 2 i 3. Valors de les diferents energies superficials específiques (erg  $\text{cm}^2$ ).

## CONCLUSIONS

La cinètica de cristal·lització no isotèrmica, en refredament, de copolímers de base polipropè-poliètilè (PP-PE) amb diferents additius ha estat analitzada mitjançant la tècnica de l'anàlisi calorimètrica diferencial. Les energies superficials específiques han estat calculades emprant el mètode de Dobrevà, els valors obtinguts per a l'energia superficial ( $\zeta$  són: 23,4 i 22,8 erg  $\text{cm}^2$  per a les mostres A i B, respectivament, i s'ha constatat la similitud dels valors obtinguts amb els de la bibliografia.

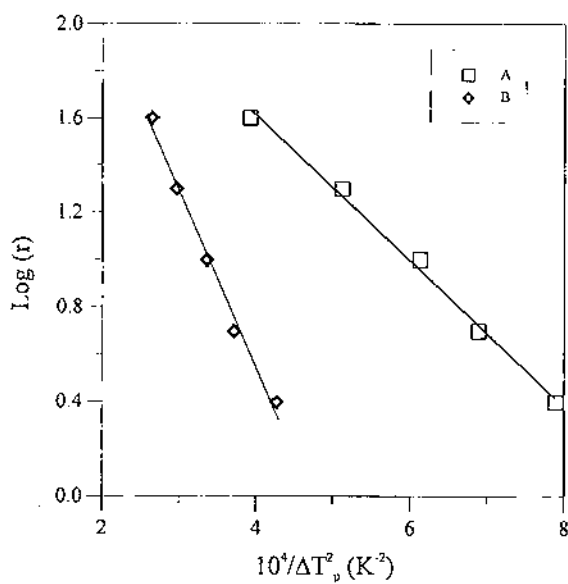


Figura 3. Representació de  $\log(r)$  en funció de  $(T_p^2)$  per a les dues mostres en estudi.

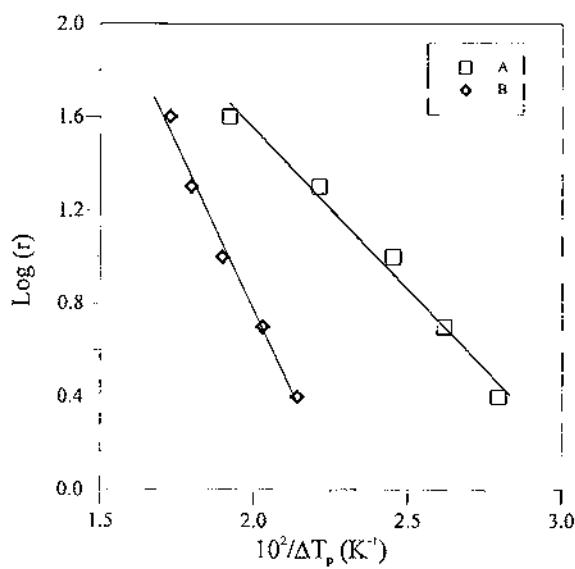


Figura 4. Representació de  $\log(r)$  en funció de  $(T_p)$  per a les dues mostres en estudi.

**Bibliografia**

- AVRAMI, M.J., *Chem.Phys.* 7 (1939) 1103
- BROWN, W.E., Dollimore, D., Galwey, A.K., dins *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 22, ed. C.H.Bamford and C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam (1980) 115
- CHEN, H.C., *J.Non-Cryst.Solids* 27 (1978) 257
- DOBREVA, A., Gutzow, I., *Cryst.Res.Technol.* 25 (1990) 927
- DOBREVA, A., Gutzow, I., *Cryst.Res.Technol.* 26 (1991) 863
- DOBREVA, A., Alonso, M., González, M., González, A., de Saja, J.A., *Termochimica Acta* 258 (1995) 197
- FLORY, P.J., *J.Chem.Phys.* 17 (1949) 223
- GUTZOW, I., DOCHEV, V., PANCHEVA, E., DIMOV, K., *J.POLYM.Sci., Polym.Phys.* 16 (1978) 1155
- KHUNOVA, V., SMATKO, V., HUDEC, I., BENISKA, J., *Prog. Colloid Poly. Sci.*, 78 (1988) 188
- KOLMOGOROV, A., *Izvestya Acad. Nauk USSR, Ser. Math.* 1 (1937) 355
- MANDELKERN, L., *J. Appl.Phys.*, 26 (1955) 443
- MONASSE, B., HAUDIN, J.M., *Colloid and Polymer Sci.* 264 (1986) 117
- OZAWA, T., *Polymer* 12 (1971) 150
- PRICE, F., in A.C. Zettlemoyer (Ed.):*Nucleation*. A.C. Zettlemoyer. Nova York (1969), capítol 8.
- SÉSTAK, J., in *Comprehensive Analytical Chemistry*, ed. E.A.Turi, Academic Press, Nova York, (1981) 435
- SUÑOL, J.J., tesi doctoral, UAB (1996)
- ZHANG, M., ZENG, H., HE, Y., MAI, K., *Termochimica Acta* 257 (1995) 183