



Title: Estudio del comportamiento térmico de un polipropileno isotáctico (iPP) en estado puro y nucleado con wollastonita

Author: Pedro, NAVA-DIGUERO, Ma. Elia Esther, HOZ-ZAVALA, Ana Beatriz, MORALES-CEPEDA

Editorial label ECORFAN: 607-8534
BCIERMMI Control Number: 2018-03
BCIERMMI Classification (2018): 251018-0301

Pages: 25
Mail: pnav@utaltamira.edu.mx
RNA: 03-2010-032610115700-14

ECORFAN-México, S.C.

244 – 2 Itzopan Street
La Florida, Ecatepec Municipality
Mexico State, 55120 Zipcode
Phone: +52 1 55 6159 2296
Skype: ecorfan-mexico.s.c.
E-mail: contacto@ecorfan.org
Facebook: ECORFAN-México S. C.

Twitter: @EcorfanC

www.ecorfan.org

Holdings

Mexico	Colombia	Guatemala
Bolivia	Cameroon	Democratic Republic
Spain	El Salvador	Republic of Congo
Ecuador	Taiwan	
Peru	Paraguay	Nicaragua

Antecedentes

- Es conocido que el iPP posee características de polimorfismo conocidas como fases α , β , γ y esméctica, así como de memoria térmica (Varga, 1995; Hoffman et al, 1976).
- El polimorfismo es consecuencia de un proceso de cristalización primaria bajo ciertas condiciones (Varga, 1995; Khoury & Passaglia, 1976; Hoffman et al, 1976).
- La cristalización en polímeros de cadena plegables, como el iPP, depende de la estereoregularidad (isotacticidad), la distribución del peso molecular (10^4 - 10^6) y la regularidad química. (Khoury & Passaglia, 1976; Hoffman et al, 1976)

Antecedentes

- Además la cristalización es una función del tiempo y de los cambios de temperatura (Varga, 1995).
- El β -iPP se obtiene dentro de una ventana térmica muy estrecha (105 – 140°C) aún cuando se use agentes específicos β nucleantes (115 – 130°C) (Varga, 1995; Menyhàrd et al, 2006; Galhetnier et al, 2011).
- El β -iPP se reconvierte en α -iPP cuando se alcanza y rebasa con rapidez la temperatura crítica de enfriamiento $T_R^* = 100-102^\circ\text{C}$ (Varga, 1995).

Antecedentes

- Las condiciones típicas operativas del procesamiento dinámico (extrusor + cuba de enfriamiento) son extremas en sus cambios de temperatura y de tiempo por lo que no son propicias para la obtención β -iPP. (Nava et al, 2011)
- El enfoque de trabajo industrial habitual es ajustar el iPP a las condiciones del procesamiento dinámico tal y como está establecido, es decir, la naturaleza del iPP se ajusta al proceso industrial. Esa es la razón de usar agentes nucleantes.

Problema

- La determinación de un procedimiento que facilite la obtención de fase β en el iPP, en estado puro o nucleado, compatibilizando su naturaleza con las condiciones de procesamiento dinámico industrial

Objetivos

- Determinar la sensibilidad de los parámetros operativos de un cierto iPP sometido a condiciones de procesamiento industrial dinámico mediante simulación con DSC a fin de determinar la conveniencia de ajustar el proceso a la naturaleza del iPP.

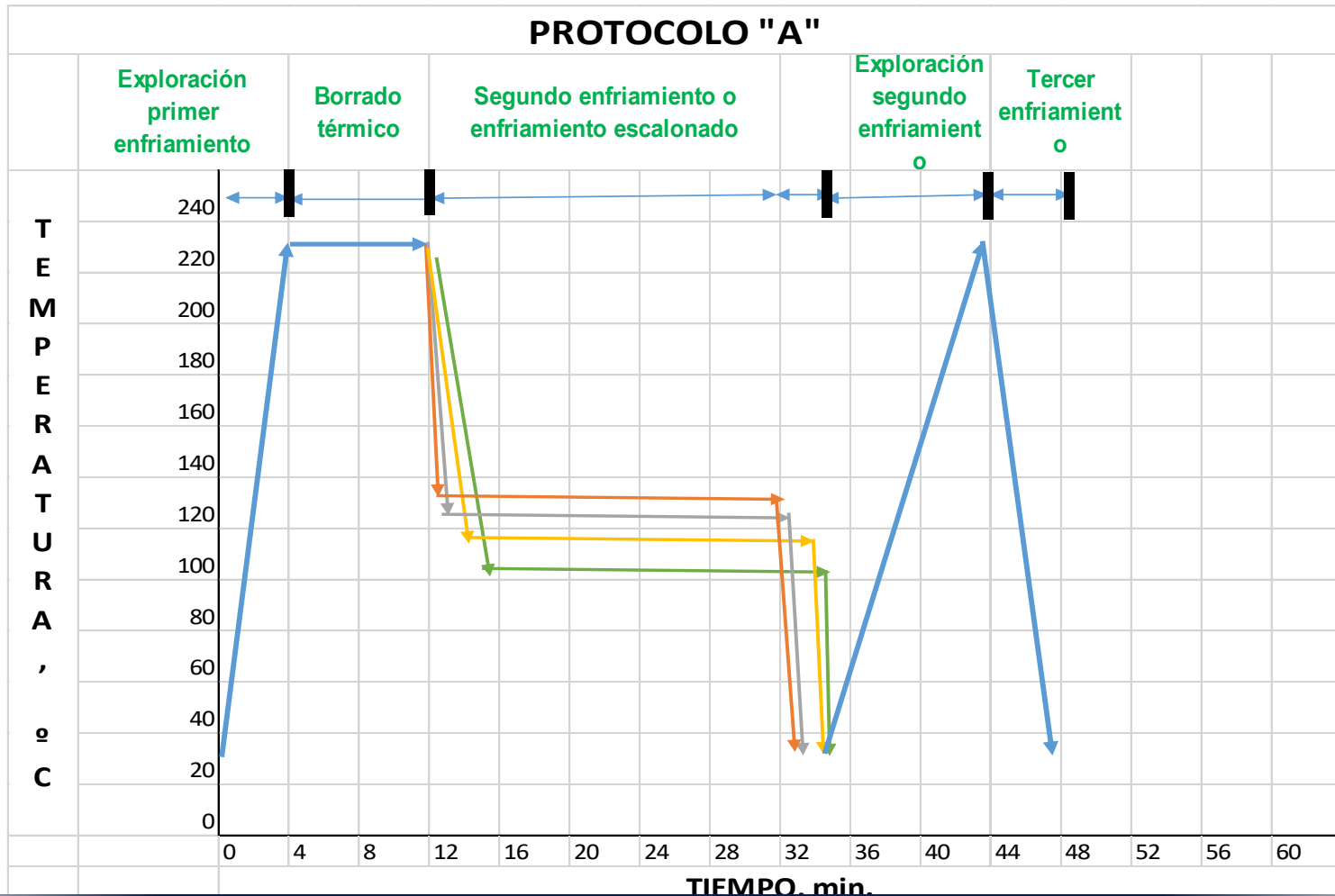
Método y Materiales

- Elegir un iPP con características de uso como película: **PROFAX XH1760 grado película de Indelpro.**
- Mediante procedimiento similar al de Tabtiang y Venables, 1999 (Nava et al, 2011): **manufacturar muestras nucleadas con wollastonita en proporción de 0.5, 1, 3, 6 y 9%** usando ácido esteárico como modificador de superficie.
- Formular protocolos térmicos de simulación con DSC: **3 protocolos térmicos** (Nava et al, 2011)
- Estudiar el comportamiento térmico, cualitativo y cuantitativo, del iPP elegido en condiciones puras y nucleadas, con base variables operativas: v_h , v_c , T_c , T_R^* , **tiempo cristalización.** (Varga ,1995)

Método

- El **protocolo térmico A** consistió de:
 - Una **etapa de exploración** a velocidad media de la estructura cristalina inicial
 - Una **etapa de recocido** para borrar la memoria térmica
 - Una **etapa de cristalización escalonada**:
 - iniciando con una subetapa de velocidad rápida,
 - seguido de una subetapa de templado a ciertas T_c
 - terminando con otra subetapa de velocidad rápida
 - Una **etapa de exploración** a velocidad lenta de la estructura cristalina formada.
 - Una **etapa de cristalización continua** a velocidad media más allá de T_R^*

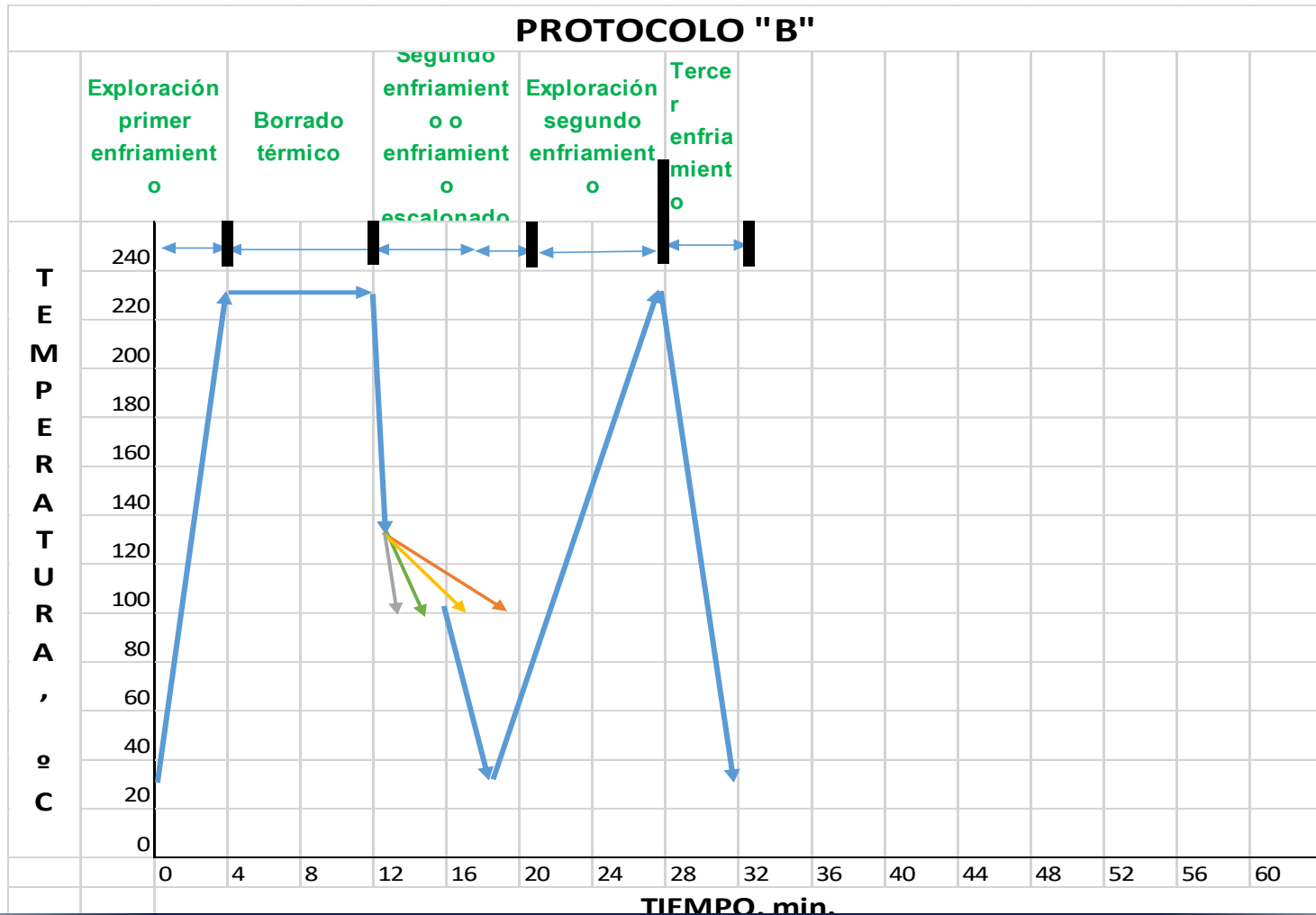
Método



Método

- El **protocolo térmico B** consistió de:
 - Una **etapa de exploración** a velocidad media de la estructura cristalina inicial
 - Una **etapa de recocido** para borrar la memoria térmica
 - Una **etapa de cristalización escalonada**:
 - iniciando con una subetapa de velocidad rápida,
 - seguido de una subetapa de velocidad lenta como cuasi-templado a ciertas v_c
 - terminando con otra subetapa de velocidad rápida
 - Una **etapa de exploración** a velocidad lenta de la estructura cristalina formada.
 - Una **etapa de cristalización continua** a velocidad media más allá de T_R^*

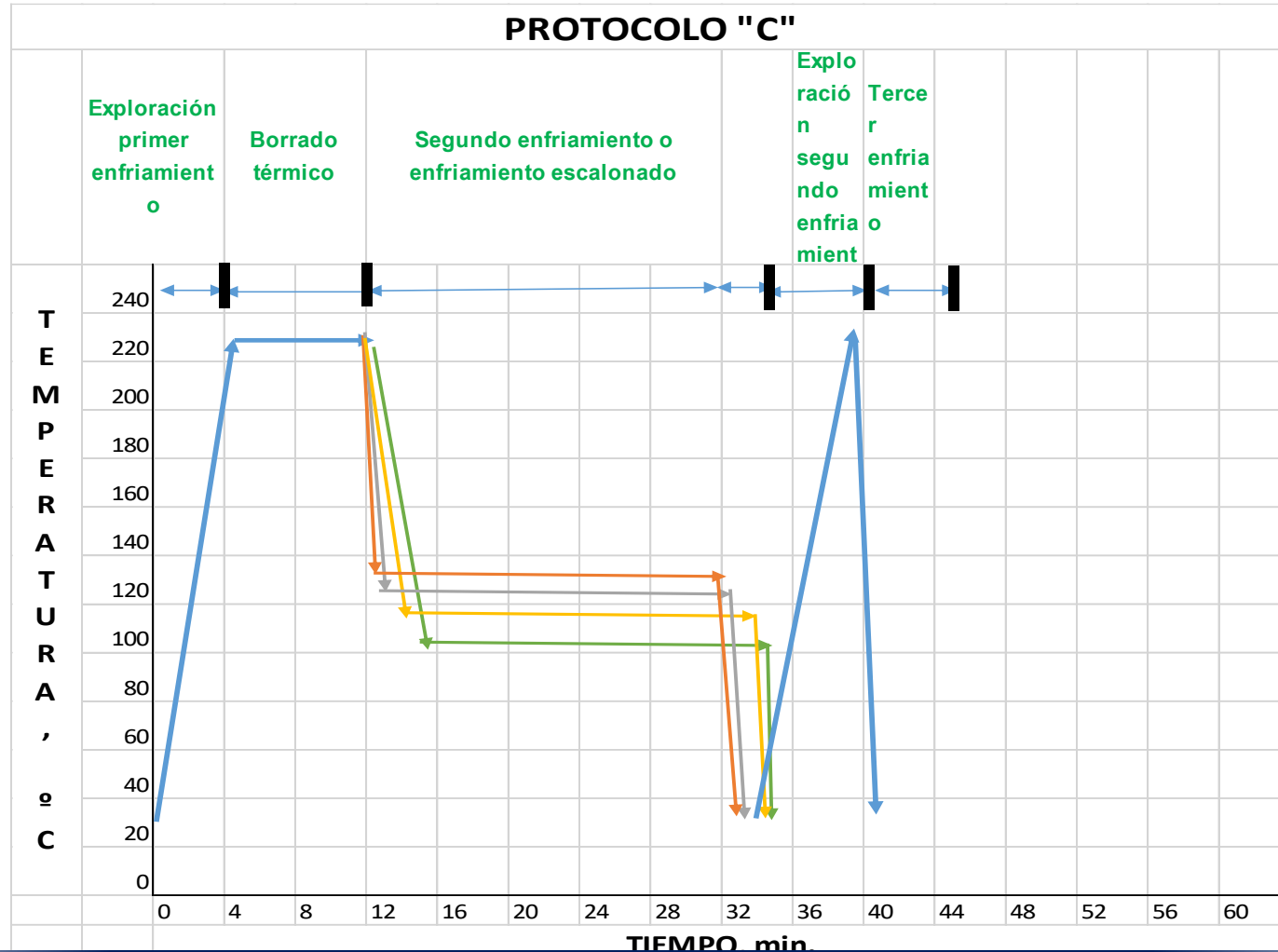
Método



Método

- El **protocolo térmico C** consistió de:
 - Una **etapa de exploración** a velocidad media de la estructura cristalina inicial
 - Una **etapa de recocido** para borrar la memoria térmica
 - Una **etapa de cristalización escalonada**:
 - iniciando con una subetapa de velocidad media,
 - seguido de una subetapa de templado a ciertas T_c
 - terminando con otra subetapa de velocidad media
 - Una **etapa de exploración** a velocidad lenta de la estructura cristalina formada.
 - Una **etapa de cristalización continua** a velocidad rápida más allá de T_R^*

Método



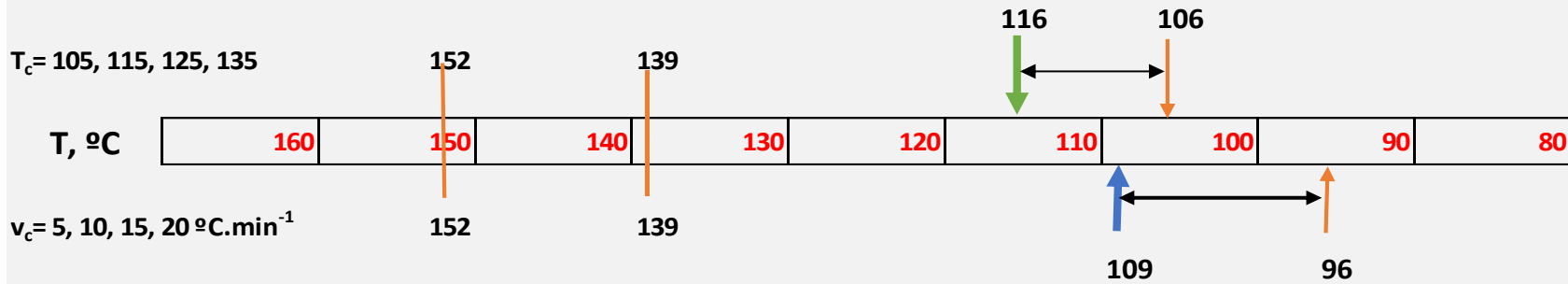
Método

- Clasificación de las velocidades de enfriamiento
 - Lentas: $v_c < 20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Medias: $20 < v_c < 50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Rápidas: $50 < v_c < 80 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Extremas: $v_c > 80 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Resultados

Muestra pura bajo condiciones del segundo enfriamiento o enfriamiento escalonado ($v_c = 80 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) [tabla 2]

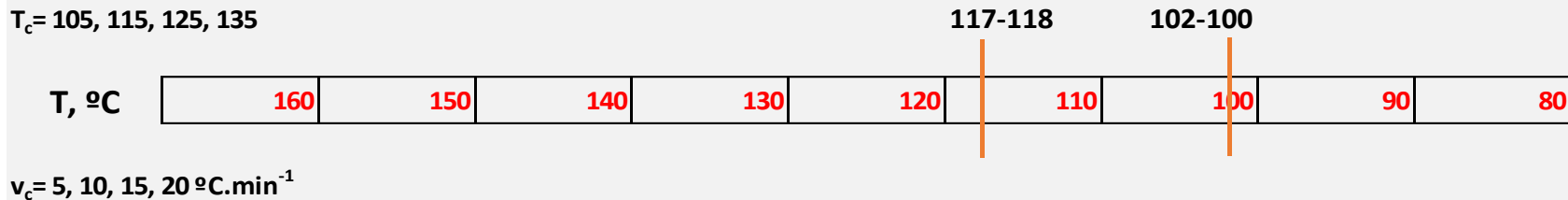
Protocolo A



Protocolo B

Muestra pura bajo condiciones del tercer enfriamiento ($v_c = 50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) [tabla 2]

Protocolo A

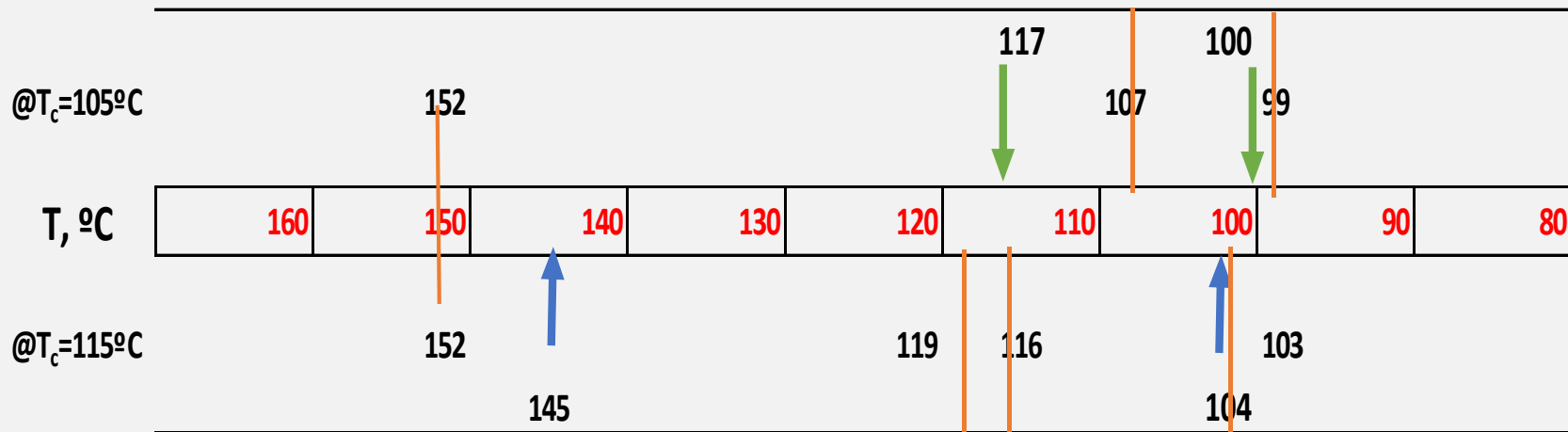


Protocolo B

Resultados

Muestras nucleadas bajo condiciones del **segundo enfriamiento o enfriamiento escalonado** ($v_c = 80 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) y **tercer enfriamiento** ($v_c = 50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) [tabla 3]

Protocolo A



Protocolo C

Muestras nucleadas bajo condiciones del **segundo enfriamiento o enfriamiento escalonado** ($v_c = 50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) y **tercer enfriamiento** ($v_c = 80 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) [tabla 4]

Resultados

Figura 2. Desplazamiento de T_m en primera fusión de las muestras de PP nucleadas respecto a las de PP puro corridas con el protocolo A. *Fuente: propia.*

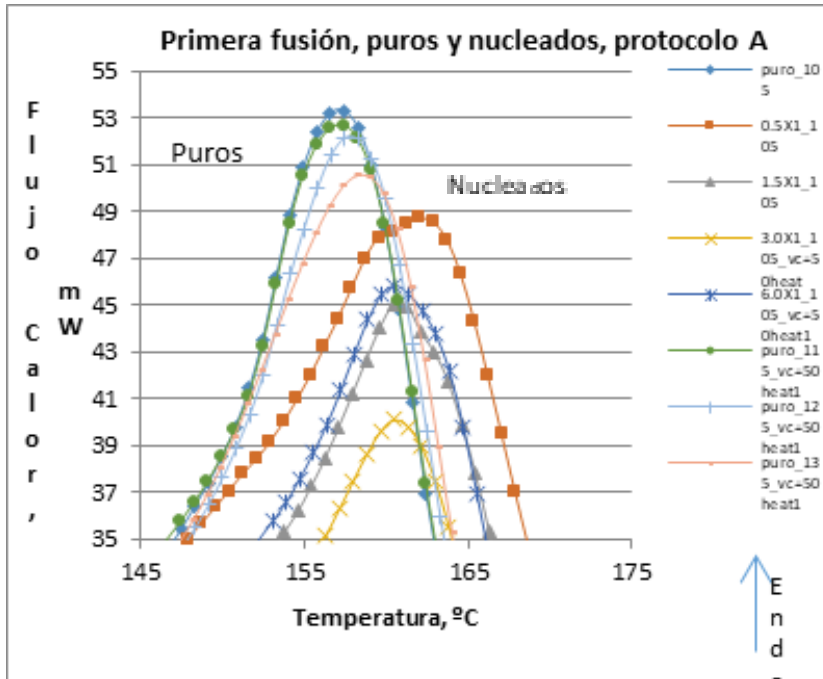
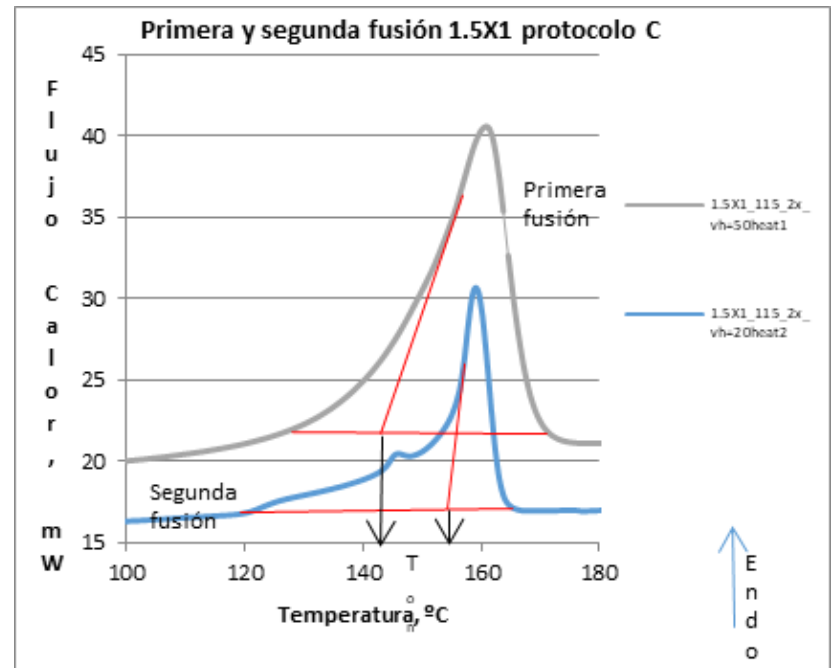


Figura 5. Comparación entre la primera y segunda fusión en escenario térmico C para iPP-1.5X1. Nótese el abultamiento antes T_{on} en segunda fusión. *Fuente: propia.*



Resultados

Figura 3. Enfriamiento escalonado sub-etapa intermedia de templado dentro escenario térmico A para iPP puro. Nótese el pico en la subetapa de templado de la corrida 115. Fuente: propia

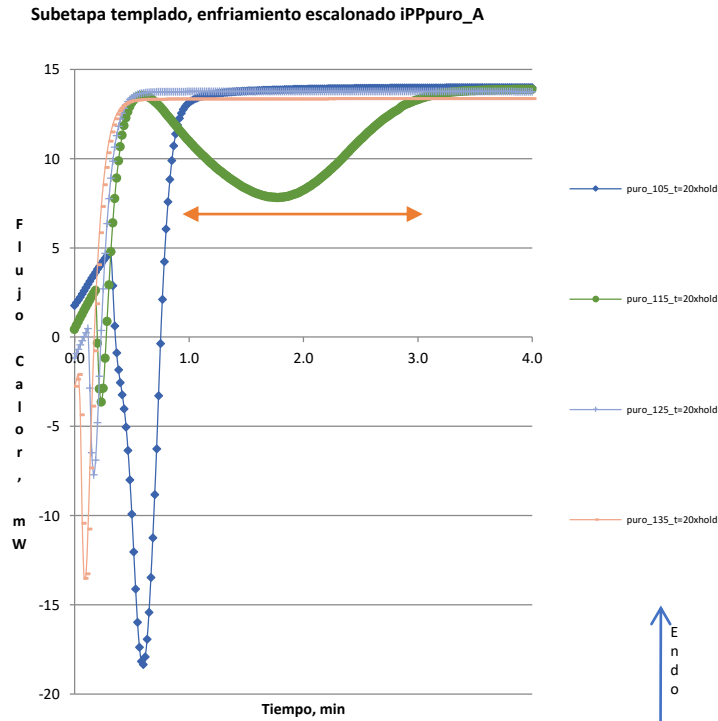
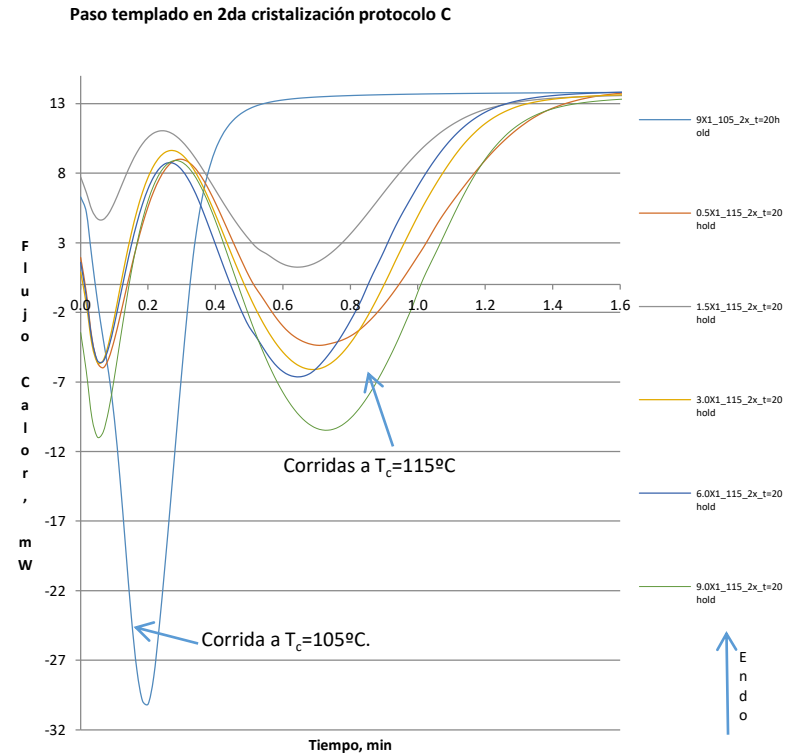


Figura 7. Sub-etapa templado dentro enfriamiento escalonado protocolo C. Nótese el pico más intenso corrida 105 pero sin manifestación en subetapa templado. Fuente propia



Resultados

$T_c(^{\circ}\text{C})\Rightarrow$		105	115	125	135
Primera fusión @ $v_h=50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$					
Calor de la Primera fusión ($\text{J}.\text{g}^{-1}$)	suma	1967	1975	2719	2225
	$<T_{on}$	638	613	632	841
	$>T_{on}$	1329	1362	2087	1385
Segunda fusión @ $v_h=20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$					
Calor de la Segunda fusión ($\text{J}.\text{g}^{-1}$)	suma	1515	1476	1934	1631
	$<T_{on}$	1284	1281	1734	1430
	$>T_{on}$	231	196	201	201

Tabla 5. Comparación de los calores de fusión mostrados entre la primera y segunda fusión cuando varía T_c en el iPP puro en el protocolo térmico A. *Fuente: propia.*

Resultados

Concentración agente nucleante X1 (%peso)=>		0	0.5	1.5	3.0	6.0
Calor de la Primera fusión (J.g ⁻¹) cuando $v_h=50^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	suma	1967	1675	1600	1279	1504
	$<T_{on}$	638	820	758	627	694
	$>T_{on}$	1329	855	842	652	810
Calor de la Segunda fusión (J.g ⁻¹) cuando $v_h=20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	suma	1515	1972	1976	2057	1980
	$<T_{on}$	1284	1757	1779	1861	1735
	$>T_{on}$	231	216	197	196	246

Tabla 7. Comparación de los calores de fusión mostrados entre la primera y segunda fusión cuando $T_c = 105^\circ\text{C}$ variando la concentración del agente nucleante en el iPP nucleado en el protocolo térmico A. *Fuente: propia*

Conclusiones

- En condiciones isotérmicas, el iPP en estudio solo manifestó cristalización espontánea cuando $T_c=116^\circ\text{C}$ y tuvo una duración de 2.1 minutos en condiciones puras y de 0.6 minutos cuando fue nucleado con wollastonita;
- En condiciones no isotérmicas manifestó cristalización selectiva a tasas de enfriamiento mayores a $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ las cuales se asociaron a priori con la DPM del polímero
- El análisis de las curvas exotérmicas se observó que el enfriamiento escalonado (enfriamiento que ocurre durante la descarga del fundido desde el dado a la cuba y durante el choque térmico en la cuba) produjo 3 picos cada uno correspondiendo a los 3 cambios de velocidad planeados en oposición con la tercera cristalización que manifestó un solo pico al procesarse con una sola velocidad.

Conclusiones

- En las curvas endotérmicas, se observó que el iPP en estudio, en general no desarrolló picos definidos en la ventana térmica de manifestación de la fase β , sino más bien abultamiento del área bajo la curva antes de T_{on} , sobre todo cuando la tasa de enfriamiento se encontraba entre 5 y 15°C.min⁻¹. Ese abultamiento se debió al desplazamiento de T_{on} hacia la derecha,
- La recristalización $\beta\alpha$ se manifestó como desplazamiento de T_{on} hacia la izquierda, identificando $T_R^*=102^\circ\text{C}$.
- Se observó también que la wollastonita favorece la manifestación de mayor abultamiento, incluso pequeños picos, en el área bajo la curva antes de T_{on} , este abultamiento se asoció con fase β .
- Se observó también que la cristalización con agentes nucleantes alcanza un máximo cuando la concentración es de 3%, para la wollastonita.

Referencias

- Di Lorenzo M.L. & Silvestre C. (1999). Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, 24, 917-950.
- Gahleitner, M., Grein, C., Kheirandish, K., Wolfshwenger, J. (2011). Nucleation of polypropylene homo- and copolymer. *Intern. Polymer Processing XXVI*, 1, 2-20.
- Hoffman, John D., Davis, G. Thomas., Lauritzen & John I. Jr. (1976). The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. Hannay N.B. (ed.). *Treatise on Solid State Chemistry volume 3 chapter 7*. New York, USA. Plenum Press.
- Huo H., Jiang S., An L. & Feng, J. (2004). Influence of shear on crystallization behavior of the beta phase in isotactic polypropylene with beta-nucleating agent. *Macromolecules*, 37, 2478 – 2483.
- Khoury, F. & Passaglia E. (1976). The morphology of crystalline synthetic polymers. Hannay N.B. (ed.). *Treatise on Solid State Chemistry volume 3 chapter 6*. New York, USA. Plenum Press.
- Kmetty Akos., Barany Tamas & Karger-Kocsis Jozsef. (2012). Injection moulded all-polypropylene composites composed of polypropylene fibre and polypropylene based thermoplastic elastomer. *Composites Science and Technology*, 73, 72-80

Referencias

- Kotek, J., Kelnar, I., Baldrian, J. & Raab, M. (2004). Tensile behavior of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. *European Polymer Journal*, 40, 679 – 684.
- Lotz B., Wittman J.C. & Lovinger A.J. (1996). Structure and morphology of poly (propylene): a molecular analysis. *Polymer*, 37, 4979-4992.
- Menyhàrd A., Varga J. & Molnar G. (2006). Comparison of different beta nucleators for isotactic polypropylenes, characterisation by DSC and Temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (3), 625-630.
- Nava D.P., Morales, C.A., Lozano R.T. & Rodríguez, G.F. (2011a). Induction of β -phase nucleated polypropylene using a CaCO₃ micrometer in industrial conditions. *MRS on line Proceedings Library*. 1275, S3-P78 doi: 10.1557/PROC-1275-S3-P78,
- Nava D.P. (2011b). Inducción de fase β en polipropilenos nucleados con carbonato de calcio y wollastonita en condiciones de escala industrial, (Tesis Doctoral inédita). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero, México.

Bibliografía

- Offord Grant T., Armstrong Shannon R., Freeman Benny D., Baer Eric, Hiltner Anne., Swinnea John S., Pail Donald R. (2013). Porosity enhancement in β nucleated isotactic polypropylene stretched films by thermal annealing. *Polymer*, 54, 2577-2589
- Radhakrisnan, S. T. Tapale, M., Shah, N., Rairkar, E., Shirodkar, V. & Natu, H.P. (1997). Effect of beta phase nucleating additives on structure and properties of blow extruded polypropylene. *Journal Applied Polymer Science*, 64, 1247-1253.
- Shangguan Yonggang, Song Yihu, Peng Mao, Li Bingpeng, & Zhen Quiang. (2005). Formation of beta crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene. *European Polymer Journal*, 41, 1766-1771.
- Shi, G. & Zhang, X. (1992a). Effect of beta nucleator content on the crystallization of beta crystalline phase of Poly (propylene). *Thermochimica. Acta* 205.
- Shi, G., Zhang, X. & Zhi-xue, Q. (1992b), Crystallization Kinetics on Beta-phase Poly (propylene). *Makromolekular Chem*, 193, 583-591.
- Shi, G. & Zhang, X. (1993). USA. US patent 5,231,126

Referencias

- Shi, G. & Zhang, X. (1993). USA. US patent 5,231,126.
- Tabtiang, A. & Venables, R. (1999). Reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene, *Composites Interfaces*, 6 (1) 65 – 79.
- Varga, J. (1995). Crystallization, melting & supermolecular structure of iPP. Karger-Kocsis, J. (ed.) *Polypropylene: Structure, Blends & Composites: 1 chapter 3*. London, England. Chapman & Hall.
- Vychnopnova, J., Habrova, V., Cabla, R., Obadal, M. & Cermak, R. (2005). The effect of β -nucleation on crystallization behavior of isotactic polypropylene. *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced technologies International Symposium*. Budapest, Hungary.
- Stocker Wolfgang, Schumacher Martina, Graff Sabine, Thierry Annette, Wittman Jean-Claude, Lotz Bernard. (1998). Epitaxial crystallization and AFM investigation of a frustrated polymer structure: Poly(propylene), β Phase. *Macromolecules*, 31(3), 807-814.
- Yiping Huang, Guangmei Chen, Zhen Yao, Hongwu Li, Yong Wu. (2005). Non-isothermal crystallization behavior of polypropylene with nucleating agents and nano-calcium carbonate. *European Polymer Journal*, 41, 2753-2760.
- Ficha técnica PROFAX XH1760
<https://plastics.ulprospector.com/es/datasheet/e154913/pro-fax-xh1760>



ECORFAN®

© ECORFAN-Mexico, S.C.

No part of this document covered by the Federal Copyright Law may be reproduced, transmitted or used in any form or medium, whether graphic, electronic or mechanical, including but not limited to the following: Citations in articles and comments Bibliographical, compilation of radio or electronic journalistic data. For the effects of articles 13, 162,163 fraction I, 164 fraction I, 168, 169,209 fraction III and other relative of the Federal Law of Copyright. Violations: Be forced to prosecute under Mexican copyright law. The use of general descriptive names, registered names, trademarks, in this publication do not imply, uniformly in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protector in laws and regulations of Mexico and therefore free for General use of the international scientific community. BCIERMMI is part of the media of ECORFAN-Mexico, S.C., E: 94-443.F: 008- (www.ecorfan.org/ booklets)