

**EVALUACIÓN DE UN AGENTE NUCLEANTE BETA EN EL POLIPROPILENO
HOMOPOLÍMERO Y SU DESEMPEÑO EN EL PROCESO DE
TERMOFORMADO**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Magíster en Ingeniería

Por

JORGE MARIO RODRIGUEZ CAMELO

Asesor

Juan Diego Sierra Muñetón, Ph.D.

UNIVERSIDAD EAFIT

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA

MEDELLÍN

2012

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 ANTECEDENTES.....	11
1.2 DESCRIPCIÓN Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	14
1.3 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.4 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	17
1.5 JUSTIFICACIÓN.....	18
2. MARCO DE REFERENCIA.....	19
2.1 ANTECEDENTES.....	19
2.1.1 TECNICAS EXPERIMENTALES.....	21
2.1.2 POLIPROPILENO.....	37
2.1.3 TERMOFORMADO.....	51
2.2 ESTUDIOS A LA FECHA ESTABLECIDOS.....	58
3. ENSAYOS.....	59
4. RESULTADOS.....	61
4.1 CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA Y RESISTENCIA TÉRMICA DEL AGENTE NUCLEANTE BETA ESCOGIDO.....	61
4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	71
4.3 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).....	75
4.4 ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	77
4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS – X.....	81
4.6 CURVAS REOLÓGICAS.....	87
4.7 PRUEBA DE DESCOLGAMIENTO.....	90
4.8 PRUEBA DE TERMOFORMADO.....	92
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	98
6. FUTURAS INVESTIGACIONES - ANÁLISIS A SEGUIR.....	103
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	104
BIBLIOGRAFÍA.....	106
ANEXO 1.....	109
ANEXO 2.....	115
ANEXO 3.....	119

LISTADO DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Consumo de las principales resinas termoplásticas demandadas para el 2010.	11
Ilustración 2. Proyección de oferta y demanda del PP a nivel mundial hasta el 2015.....	12
Ilustración 3. PP consumo proyectado per cápita en el mundo.....	12
Ilustración 4. Demanda de PP por región a nivel mundial.....	13
Ilustración 5. Sectores demanda del PP.....	14
Ilustración 6. Influencia en las propiedades finales del producto de acuerdo a su diseño polimérico y su procesamiento.....	19
Ilustración 7. Esfuerzo tensil a una barra rectangular, manifestando su área transversal..	21
Ilustración 8. Curva típica esfuerzo-deformación en el corto plazo para un termoplástico dúctil, indicando los puntos de cedencia y quiebre.....	21
Ilustración 9. Esfuerzo tensil a una barra rectangular, manifestando su longitud inicial.	22
Ilustración 10. Esfuerzo deformación en flexión en tres puntos.....	23
Ilustración 11. Esquema Impacto Izod.....	24
Ilustración 12. Típico flujo de calor DSC para un polímero semicristalino.	25
Ilustración 13. Descripción esquemática del módulo elástico y el módulo de pérdida.....	26
Ilustración 14. Tipos de procedimientos de oscilación forzada en DMA	27
Ilustración 15. Método de oscilación libre en DMA	27
Ilustración 16. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro Infrarrojo.....	29
Ilustración 17. Clásico esquema para una medida estática de dispersión de rayos X en una geometría de reflexión simétrica. Ángulo de dispersión 2θ	31
Ilustración 18. Esquema de difracción de rayos X.....	32
Ilustración 19. Esquema de difracción de rayos X para WAXS y SAXS	33
Ilustración 20. Difractograma patrón de i-PP ilustrando los reflejos de Braggs en áreas amorphas y cristalinas, y la línea base.	34
Ilustración 21: Esquema prueba de descolgamiento.....	36
Ilustración 22. PP atático	37
Ilustración 23. PP sindiotático	37
Ilustración 24. PP isotático.....	37
Ilustración 25. Evolución tecnología catalizadores Z-N.	38
Ilustración 26. Características jerárquicas de las escalas morfológicas del PP. Centro y piel de una pieza moldeada por inyección.....	39
Ilustración 27. Representación molecular de un termoplástico semicristalino.	40
Ilustración 28. Representación esquemática de una esferulita con lamellas retorcidas emanando del núcleo esferulítico.	41
Ilustración 29. Foto microscopio con luz polarizada a película delgada de PP cortada por un micrótopo.	42
Ilustración 30. Estructura morfológica general.	43

Ilustración 31 . Espectro de difracción de rayos X del α –PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.....	44
Ilustración 32. Esquema del crecimiento lamelar del iPP, mostrando las direcciones de crecimiento radial y tangencial, el espesor lamelar, las disposición aproximada de las cadenas y los ejes cristalográficos (a^* , b y c).....	45
Ilustración 33. Conformación helicoidal 3/1 para el PP isotáctico Alfa.....	46
Ilustración 34: Espectro de difracción de rayos X del β –PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.....	47
Ilustración 35. Comparación conformación alfa, beta (isotáctico) y un PP sindiotáctico.	48
Ilustración 36. Espectro de difracción de rayos X del γ –PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.....	49
Ilustración 37: Espectro de difracción de rayos X del δ –PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.....	50
Ilustración 38. Proceso general de termoformado	52
Ilustración 39. Fases de proceso para termoformado de PP	54
Ilustración 40. Termogramas del Betanucleante escogido para diferentes ratas de calentamiento.....	62
Ilustración 41. Termogramas del PP homopolímero puro y del Beta nucleante escogido a una rata de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$	63
Ilustración 42. Resistencia térmica por descomposición termogravimétrica del Betanucleante escogido (ASTM E1877).....	64
Ilustración 43. Gráfica de Arrhenius para 5% de conversión (ASTM E1641).....	65
Ilustración 44. Gráfica de Arrhenius para 10% de conversión (ASTM E1641).....	65
Ilustración 45. Gráfica de Arrhenius para 15% de conversión (ASTM E1641)	66
Ilustración 46. Gráfica de Arrhenius para 20% de conversión (ASTM E1641)	66
Ilustración 47. Gráfica de Arrhenius para 5% de conversión (ASTM E1641).....	68
Ilustración 48. Gráfica de Arrhenius para 10% de conversión (ASTM E1641)	68
Ilustración 49. Gráfica de Arrhenius para 15% de conversión (ASTM E1641)	69
Ilustración 50. Gráfica de Arrhenius para 20% de conversión (ASTM E1641)	69
Ilustración 51. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Resistencia Máxima a la Tracción (50 mm/min).....	72
Ilustración 52. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Elongación a la Cedencia (50 mm/min)	72
Ilustración 53. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Módulo de Flexión (1,3 mm/min)	73
Ilustración 54. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Impacto Izod (23°C).....	73
Ilustración 55. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Impacto Gardner (23°C)	74
Ilustración 56: DMA - Tan Delta para PP Homopolímero sin nucleante, con nucleante Alfa y Beta	75
Ilustración 57. DMA – Módulo de Perdida y Módulo de Ganancia para PP Homopolímero sin nucleante, con nucleante Alfa y Beta.....	76

Ilustración 58. DSC PP Homopolímero con 500 ppm de nucleante Alfa.....	78
Ilustración 59. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta.....	78
Ilustración 60. DSC PP Homopolímero sin nucleante.....	79
Ilustración 61. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta, detallado.....	80
Ilustración 62. Difractograma de PP Homopolímero sin nucleante.....	81
Ilustración 63. Difractograma de PP Homopolímero sin nucleante-áreas cristalinas/amorfas.	82
Ilustración 64. Difractograma de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa.....	83
Ilustración 65. Difractograma de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa-áreas cristalinas/amorfas.	84
Ilustración 66. Difractograma de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.....	85
Ilustración 67. Difractograma de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta-áreas cristalinas/amorfas.	86
Ilustración 68. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 190°C.....	87
Ilustración 69. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 210°C.....	88
Ilustración 70. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 230°C.....	89
Ilustración 71. Dispositivo empleado para prueba de descolgamiento.	90
Ilustración 72. Resultados prueba de descolgamiento.	91
Ilustración 73. Vaso termoformado de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; Izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.....	94
Ilustración 74. Peso y distribución de espesores en vaso termoformado de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.	94
Ilustración 75. Distribución de espesores en vaso termoformado de 16 oz esquinas inferiores: izq. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; der. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.	95
Ilustración 76. Fotografías al microscopio de los vasos termoformados de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.	96
Ilustración 77. DSC: der. Lámina PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta; izq. Vaso de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.	97
Ilustración 78. DSC: der. Lámina PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. Vaso de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa.....	97

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Métodos espectroscópicos y de difracción	28
Tabla 2. Sub - áreas de acuerdo a la dispersión como función de la distancia R entre la muestra y el detector asumiendo un rayos-X con longitud de onda de $\lambda \approx 0.15$ nm.....	30
Tabla 3. Estructuras Morfológicas	43
Tabla 4: Equipos y ensayos realizados para el presente proyecto.....	60
Tabla 5. Resistencia térmica por descomposición termogravimétrica del Betanucleante escogido (ASTM E1877)	64
Tabla 6. Energía de activación a diferentes factores de conversión, para degradaciones térmicas entre 250°C y 450°C (ASTM E1641)	67
Tabla 7. Energía de activación a diferentes factores de conversión, para degradaciones térmicas entre 650°C y 800°C (ASTM E1641)	70
Tabla 8: Propiedades mecánicas de PP Homopolímero con nucleante Alfa, Beta y sin nucleante.	71
Tabla 9. Datos DSC de PP Homopolímero con nucleante Alfa, Beta y sin nucleante.	77
Tabla 10. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta, valores obtenidos...	80
Tabla 11. Resultados prueba de descolgamiento.....	91
Tabla 12. Equipo de termoformado escogido.....	92
Tabla 13. Prueba #1, Homopolímero PP con MF 3 g/10 min y Alfa nucleante 500 ppm.....	92
Tabla 14. Prueba #2, Homopolímero PP con MF 3 g/10 min y Beta nucleante 3000 ppm..	93

RESUMEN

El Polipropileno (PP) es una de las resinas termoplásticas semicristalinas más consumidas en el mundo actualmente, teniendo para el 2010 un consumo del 25% de todos los principales polímeros termoplásticos a nivel mundial. Uno de los enfoques en que se ha concentrado la evolución potencial de desempeño y mejoras en las propiedades mecánicas de la resina semicristalina termoplástica isotáctica del Polipropileno es en su nucleación. El Polipropileno puede presentar diversos tipos de estructura cristalina en su configuración (polimorfismo), como lo es la configuración Alfa, Beta, Gamma y Mesofórmica, donde el arreglo cristalino Alfa es la más predominante y estable (tanto en el tiempo como térmicamente). La estructura cristalina Beta ha sido estudiada por muchos años, donde de manera general se caracteriza por su estructura de celda unitaria hexagonal y donde las piezas producidas presentan menor rigidez pero mayor impacto y mayor deformación a la rotura.

Se escogió un agente nucleante Beta donde se evaluó su cinética de descomposición por termogravimetría y su resistencia térmica (agente nucleante que pretende tener una alta estabilidad térmica en su configuración cristalina para su procesamiento y desempeño en el artículo final), e incorporándolo en un PP homopolímero MF 3gr/10 min – resina que presenta un PDI de 4,71- a 3000 ppm se analizó las propiedades mecánicas al igual que se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA), análisis diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X, curvas reológicas y su termoformabilidad; estos resultados fueron siempre comparados con un PP misma base reológica el cual presentó un agente nucleante tipo Alfa.

Se pudo concluir que en el nucleante Beta escogido se promueve un mayor porcentaje y más estable configuración cristalina Beta, pero aún persiste configuración cristalina Alfa generada simultáneamente. Igualmente las configuraciones cristalinas Beta alcanzadas garantizaron un aumento significativo en impacto, leve disminución en rigidez en flexión y aumento en elongación. Se evidenció en los resultados de cinética por descomposición termogravimétrica y resistencia térmica, que este agente nucleante Beta presenta unos límites de estabilidad térmica para el proceso de termoformado en PP apropiados, al igual que para cualquier proceso de procesamiento de PP. También se pudo analizar que debido a la mayor elongación que presenta esta configuración cristalina Beta y al menor módulo de ganancia (comparado con la configuración cristalina Alfa) se promueve para el proceso de termoformado un mayor descolgamiento sin rotura y un menor esfuerzo para elongar el polímero, generando de esta forma una

distribución de espesores más uniforme y un mayor espesor en las esquinas sobre los vasos procesados. En las paredes de los vasos producidos en PP homopolímero con agente nucleante Beta, se evidenciaron unos microvoids generados por el estiramiento de esta configuración cristalina, estiramiento propio de este proceso de termoformado, hecho que justificó el cambio de densidad y así mismo el peso menor de estos vasos termoformados producidos; e igualmente se analizó en el DMA que el punto de inflexión del Tan Delta es menor con el agente nucleante Beta que con el agente nucleante Alfa, revelando de esta forma que en el termoformado puede ser procesada la configuración Beta a temperaturas más bajas, promoviendo el ahorro de energía propio del procesamiento, menor probabilidad de generación de olores debido a volátiles y menor plate out.

PALABRAS CLAVES

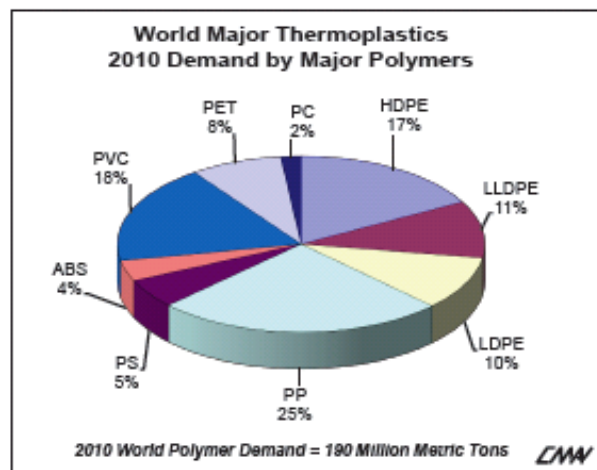
Polipropileno, Polipropileno Homopolímero, nucleación Beta, nucleación Alfa, agente nucleante Beta, cristalización PP, termoformado.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El Polipropileno (PP) es una de las resinas termoplásticas semicristalinas más consumidas en el mundo actualmente, teniendo para el 2010 un consumo del 25% de todos los principales polímeros termoplásticos a nivel mundial.

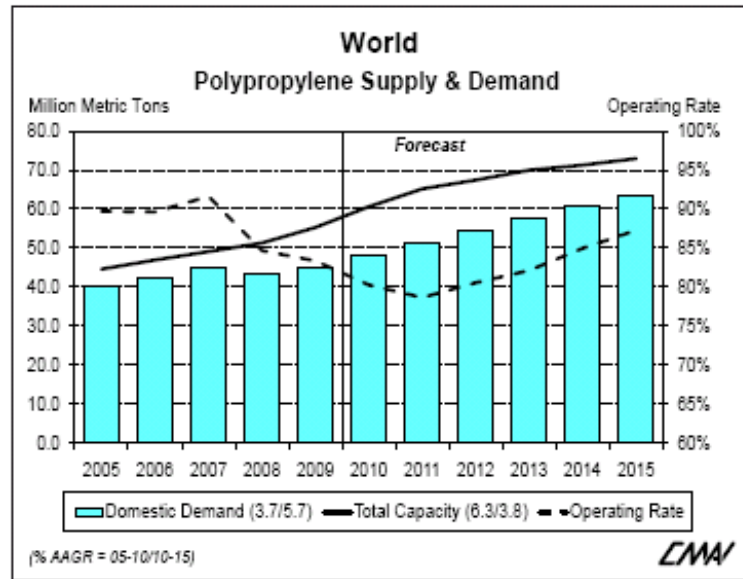
Ilustración 1. Consumo de las principales resinas termoplásticas demandadas para el 2010.



Fuente. CMAI: 2011 world polyofelins analysis

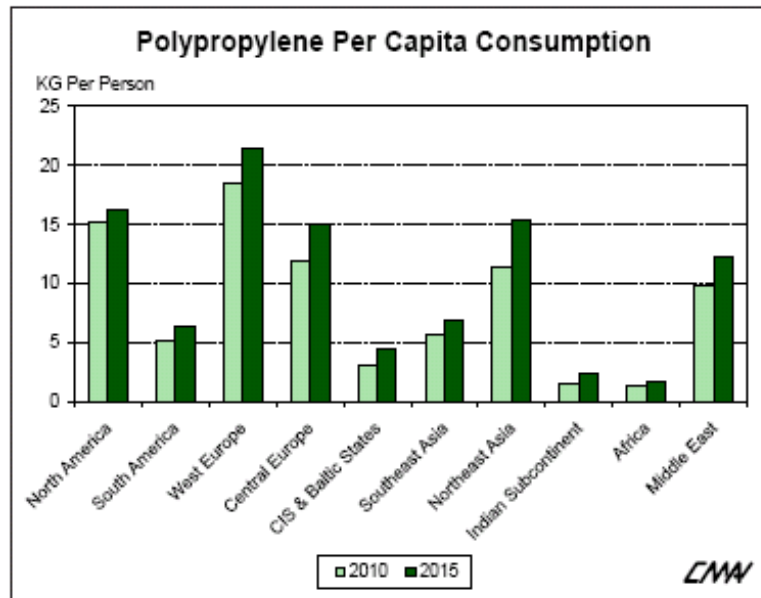
Hacia el futuro, las proyecciones muestran que el Polipropileno seguirá siendo una de las principales resinas y de un alto potencial de consumo principalmente por su rango amplio en propiedades mecánicas que se puede alcanzar, donde las características de alta rigidez, excelente impacto, baja densidad, buena tenacidad, al igual que su aceptable precio, son los factores predominantes para su escogencia.

Ilustración 2. Proyección de oferta y demanda del PP a nivel mundial hasta el 2015.



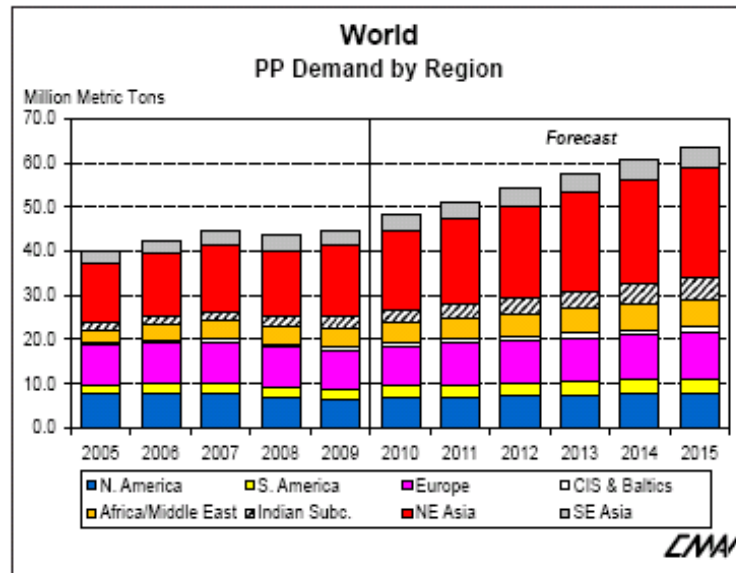
Fuente. CMAI: 2011 world polyofelins analysis

Ilustración 3. PP consumo proyectado per cápita en el mundo



Fuente. CMAI: 2011 world polyofelins analysis

Ilustración 4. Demanda de PP por región a nivel mundial.



Fuente. CMAI: 2011 world polyofelins analysis

Uno de los enfoques en que se ha concentrado la evolución potencial del desempeño y mejoras en las propiedades mecánicas de la resina semicristalina termoplásticas isotáctica del Polipropileno, es en su nucleación.

El Polipropileno puede presentar diversos tipos de estructura cristalina en su configuración (polimorfismo), como lo es la configuración Alfa, Beta, Gamma y Mesofórmica, donde el arreglo cristalino Alfa es la más predominante y estable (tanto en el tiempo como térmicamente) [1]. La estructura cristalina Beta ha sido estudiada por muchos años, donde de manera general se caracteriza por su estructura de celda unitaria hexagonal y donde las piezas producidas presentan menor rigidez pero mayor impacto y mayor deformación a la rotura. En la literatura se encuentran diferentes nucleantes Beta los cuales a nivel de investigación académica se han encontrado diversos resultados en las propiedades mecánicas alcanzadas donde se han analizado sus rangos de temperatura de cristalización, características de estado fundido, su crecimiento cristalino, la influencia de las velocidades de enfriamiento, entre otras; la incorporación de este tipo de nucleantes a nivel industrial no ha sido fácil ya que éstos presentan baja estabilidad en su configuración y fácil transformación a configuración cristalina Alfa [2].

1.2 DESCRIPCIÓN Y FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El sector de termoformado en PP a nivel mundial es aproximadamente un 6% de toda la demanda mundial de este termoplástico (ilustración 5.), sector que se ha analizado como uno de los de mayor potencial de crecimiento debido a los desarrollos en maquinaria idónea para el procesamiento de PP, al igual que los desarrollos a nivel de polímero.

Ilustración 5. Sectores demanda del PP

WORLD Polypropylene Supply/Demand Balance (-000- Metric Tons)													
	ACTUAL					FORECAST					2005-10 %AAGR	2010-15 %AAGR	
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014			2015
Capacity													
Nameplate Capacity	44583	46899	49079	51258	55251	60579	65353	68194	70939	72352	73767	6.3	4.0
Hypothetical Capacity	-	-	-	-	-	-	-200	-800	-1000	-1100	-850		
Total Capacity	44583	46899	49079	51258	55251	60579	65153	67394	69939	71252	72917	6.3	3.8
<i>Operating Rate, %</i>	89.7	89.6	91.6	84.7	83.3	80.3	78.6	80.5	82.1	83.0	87.3		
Total Supply	40003	42033	44956	43392	46046	48620	51236	54276	57425	60531	63627	4.0	5.5
Demand													
Domestic Markets													
Film & Sheet	9059	9503	10032	9993	10516	11271	12017	12745	13507	14252	14993	4.5	5.9
Injection Molding	14485	15321	16076	15357	15530	16618	17651	18609	19598	20534	21461	2.8	5.2
Pipe & Profile	1131	1196	1261	1282	1297	1417	1499	1574	1645	1717	1789	4.6	4.8
Extrusion Coating	65	67	70	73	78	83	88	94	100	106	112	5.0	6.1
Blow Molding	485	498	516	512	515	556	588	617	648	677	707	2.8	4.9
Wire & Cable	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rotomolding	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fiber	6317	6388	6613	6348	6366	6817	7217	7613	8023	8443	8860	1.5	5.4
Raffia	5443	5985	6845	6841	7615	8249	8960	9671	10424	11200	11986	8.7	7.8
Other	3090	3429	3309	3068	2888	3138	3216	3353	3479	3602	3719	0.3	3.5
Total Demand	40075	42387	44723	43475	44895	48149	51236	54276	57425	60532	63627	3.7	5.7

Fuente. CMAI: 2011 world polyofelins analysis

El PP en el sector de termoformado ofrece diversos beneficios como son productos de buena rigidez, bajo peso, desempeños para altas y bajas temperaturas, bajos costos y excelentes propiedades organolépticas. Por otro lado el PP presenta bajo "melt strenght" y un rango de temperatura de termoformado menor comparado con un termoplástico amorfo.

A nivel de desarrollo del polímero, en PP se han detectado una serie de oportunidades que harán que el consumo del PP en esta aplicación tenga cada vez más participación, como lo son PP con mayores módulos de elasticidad y por otro lado PP que presenten unas más amplias ventanas de procesamiento, menores ciclos, al igual que una más uniforme distribución del material a lo largo de las paredes en los contenedores termoformados. En estos últimos puntos la

nucleación Beta puede presentar beneficios potenciales en el procesamiento del PP para este sector.

Basados en lo anterior, se escogerá un agente nucleante Beta y se evaluará sobre éste su cinética de descomposición por termogravimetría y su resistencia térmica (agente nucleante que pretende tener una alta estabilidad térmica en su configuración cristalina para su procesamiento y desempeño en el artículo final), y posteriormente se adicionará a un PP homopolímero MF 3 g/10 min para de esta forma analizar la termoformabilidad de esta resina y se comparará con un PP misma base reológica el cual presente un agente nucleante tipo Alfa.

1.3 OBJETIVO GENERAL

Teniendo presente la evolución del consumo del Polipropileno a nivel mundial y la evolución sostenida en su desempeño de acuerdo a las mejoras de sus propiedades mecánicas, se desea evaluar la termoformabilidad, la cinética de descomposición y resistencia térmica de un agente nucleante que promueve la formación de la cristalización Beta para un Polipropileno homopolímero de "Melt Flow" (MF) 3 g/10 min y comparar su desempeño con una resina de homopolímero MF 3 g/10 min misma base reológica con un agente nucleante que presente configuración cristalina Alfa.

1.4 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar la cinética de descomposición por termogravimetría y resistencia térmica para un nucleante Beta escogido.
- Estudiar, basados en el objetivo anterior, la capacidad que presenta un Polipropileno homopolímero de MF 3 g/10 min nucleado con éste agente Beta escogido en su termoformabilidad para un molde dado (vaso 16 oz) y comparar este desempeño con un Polipropileno igual base reológica pero con una configuración cristalina Alfa.

1.5 JUSTIFICACIÓN

El presente proyecto tiene como fin avanzar en el análisis de la nucleación Beta y su incorporación a nivel industrial, ya que este tipo de morfología del PP presenta unas características las cuales pueden permitir el crecimiento en la participación de esta resina semicristalina en el termoformado a nivel industrial y ser base de análisis en la incorporación en otros procesos.

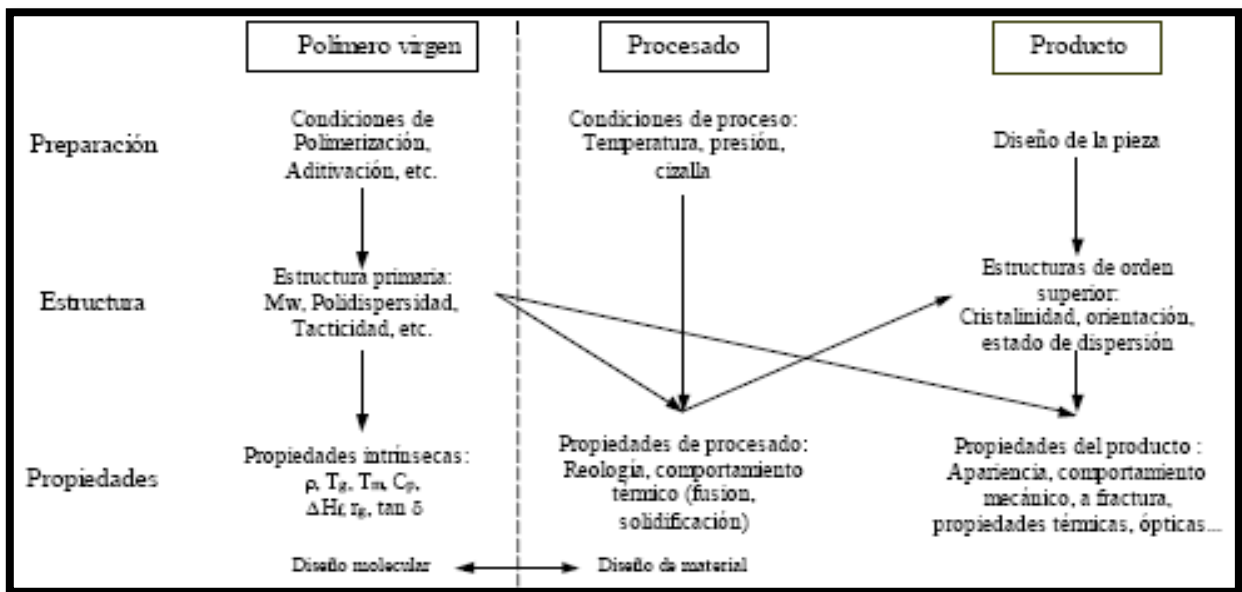
2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 ANTECEDENTES

Influencia de los procesos de transformación en las propiedades:

Las características finales de un producto son dependientes de diversos factores donde para el caso de los termoplásticos son establecidas principalmente por lineamientos como la naturaleza química de la resina empleada (tipo de polímero, estructura molecular, presencia de cargas y aditivos, entre otros) y por las condiciones de procesado (tensiones residuales que se hayan generado, morfología obtenida - orientaciones, grado de dispersión, porcentaje de cristalinidad, tipo y tamaño de las esferulitas generadas, y demás -). Ilustración 6:

Ilustración 6. Influencia en las propiedades finales del producto de acuerdo a su diseño polimérico y su procesamiento.



Fuente: Propilco S.A.

Teniendo esto en cuenta, se hace necesario conocer claramente las relaciones entre cada una de las variables manifestadas para de esta forma tener algún grado de comprensión sobre el comportamiento del producto final.

Las técnicas de caracterización en propiedades mecánicas, de estructura y morfología del polímero son a menudo complementarias, donde, para el presente proyecto, son adecuadas nombrar: resistencia máxima a la tracción, elongación a

la cedencia y al quiebre, módulo de flexión, impacto Izod y de acuerdo al principio físico de la técnica, se tienen métodos de absorción de radiación (Infrarrojo), calorimétricos (DSC, TGA), DMA - reológicos (reómetros capilares, de disco), de difracción de rayos X (SAXS, WAXS), principalmente.

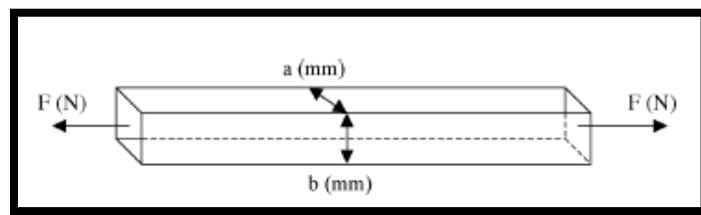
2.1.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se pretende con este capítulo explicar brevemente las técnicas experimentales que se irán a utilizar en el presente trabajo, así:

Resistencia máxima a la tracción (norma estandarizada ASTM D638 – ISO 527-1):

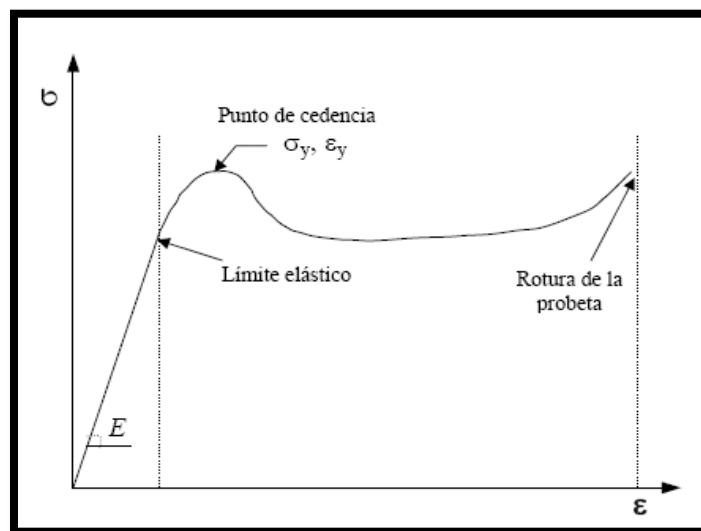
Esfuerzo de tensión (σ) es la fuerza por unidad de área que en cada momento actúa en un cuerpo de ensayo (probeta), referida al área inicial transversal más pequeña de la probeta.

Ilustración 7. Esfuerzo tensil a una barra rectangular, manifestando su área transversal.



Fuente: Brown, Roger. Handbook of Polymer Testing. Shawbury, UK. 2002.

Ilustración 8. Curva típica esfuerzo-deformación en el corto plazo para un termoplástico dúctil, indicando los puntos de cedencia y quiebre.



Fuente: Propilco S.A.

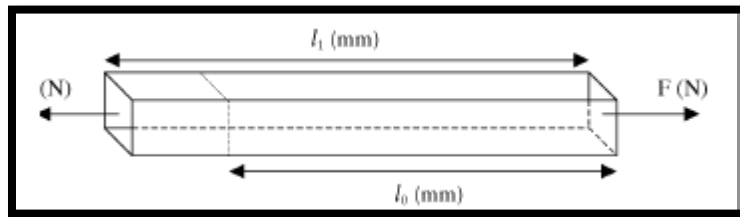
Esfuerzo tensil a la cedencia es el más bajo esfuerzo al cual la deformación incrementa sin un incremento en esfuerzo.

Esfuerzo tensil al quiebre es el esfuerzo tensil que se requiere para llegar al rompimiento del cuerpo.

Elongación a la cedencia y al quiebre (norma estandarizada ASTM D638 – ISO 527-1):

La deformación unitaria (ϵ) es el alargamiento de la probeta referido a la longitud inicial de la misma para cada instante.

Ilustración 9. Esfuerzo tensil a una barra rectangular, manifestando su longitud inicial.



Fuente: Brown, Roger. *Hanbook of Polymer Testing*. Shawbury, UK. 2002

Deformación tensil a la cedencia es correspondiente a la deformación tensil del cuerpo a su esfuerzo de cedencia.

Deformación tensil al quiebre es correspondiente a la deformación tensil del cuerpo a su esfuerzo al quiebre.

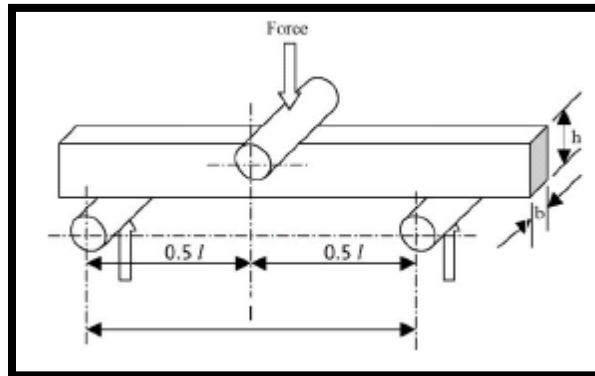
Módulo de flexión (norma estandarizada ASTM D790 – ISO 178):

Este método caracteriza la fuerza requerida para flexionar un material y el desplazamiento que el material presenta como resultado de la fuerza aplicada a una rata constante de deformación. En este método se tiene para el cuerpo analizado un esfuerzo en tensión y otro en compresión.

Los valores normalmente obtenidos por este procedimiento en flexión son el módulo en flexión, esfuerzo en flexión y módulo secante.

El modo de la carga puede tomar una de las tres formas: en tres puntos, cuatro puntos ó en cantiliver.

Ilustración 10. Esfuerzo deformación en flexión en tres puntos

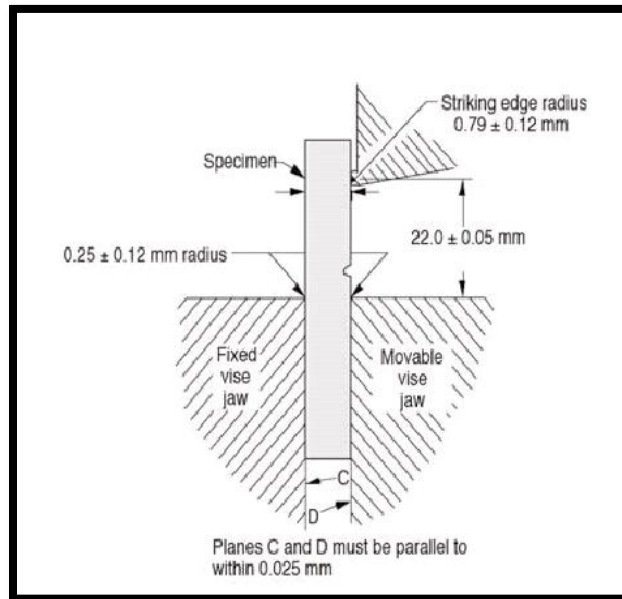


Fuente: Brown, Roger. *Hanbook of Polymer Testing*. Shawbury, UK. 2002

Impacto Izod (norma estandarizada ASTM D256):

Este procedimiento mide la susceptibilidad relativa de la muestra a un tipo de carga dada por un péndulo. Los resultados son expresados en términos de energía consumida por el péndulo para romper la muestra. Para este procedimiento, la muestra debe tener una muesca ya que de esta forma se pretende promover una ruptura frágil en vez de dúctil en este punto, ya que la muesca es un área donde existe concentración de esfuerzos que luego promueve la propagación de la falla.

Ilustración 11. Esquema Impacto Izod



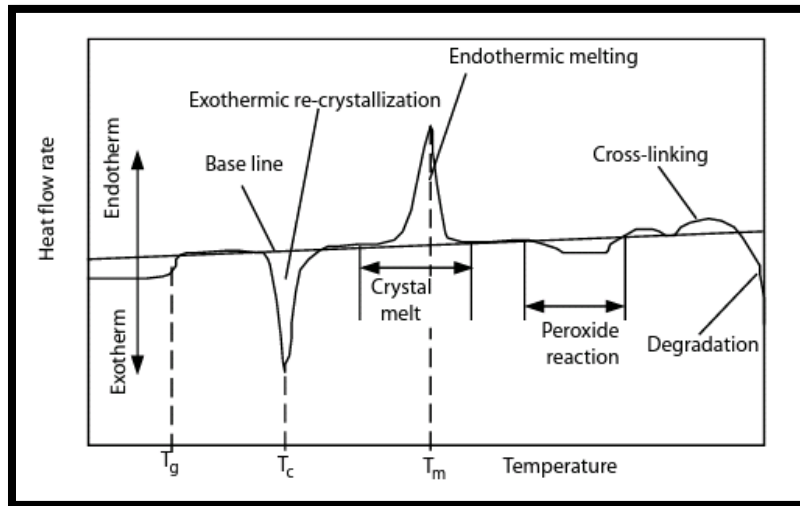
Fuente: Osswald, Tim. International Plastics Handbook. Hanser. München. 2006

Calorimetría Diferencial de Barrido - DSC:

Medida del calor emitido ó absorbido por la muestra durante un programa previamente establecido de tiempo-temperatura. Esta técnica posee dos principios de medida: flujo de calor y compensación de potencia.

Este procedimiento permite analizar características de los materiales como su calor de fusión, temperatura de fusión, cristalización, transiciones vítreas, porcentaje de cristalinidad, estabilidad química, cinética de curado, grado de curado, entre otros.

Ilustración 12. Típico flujo de calor DSC para un polímero semicristalino.



Fuente: Osswald, Tim. International Plastics Handbook. Hanser. München. 2006

Analisis Termogravimétrico - TGA:

Medida del cambio de peso de una probeta ó muestra durante un programa previamente establecido de tiempo-temperatura con una atmósfera definida.

Usando la Termogravimetría es posible evaluar los cambios de masa asociados con los siguientes eventos térmicos:

- Volatilización de humedad
- Volatilización de aditivos
- Descomposición de polímeros y aditivos
- Descomposición de pigmentos orgánicos
- Descomposición de algunas cargas minerales.

Este procedimiento adicionalmente permite analizar características de los materiales como su estabilidad química, estabilidad térmica, composición química, cinética de curado, entre otros.

Análisis Dinámico Mecánico (DMA) [33]:

DMA puede ser simplemente descrito como la aplicación de una fuerza pulsante u oscilatoria a una muestra y analizar de esta forma la respuesta del material a esa fuerza.

Este es un excelente método para:

- a- Caracterizar en un periodo de tiempo corto, la respuesta del material en el tiempo, de acuerdo al principio de superposición de tiempo (frecuencia) – temperatura.
- b- Adicionalmente es una técnica adecuada para separar la respuesta híbrida de un material viscoelástico (como lo son los polímeros), ya que cuando una muestra es sujeta a un esfuerzo oscilatorio sinusoidal, se tendrá una curva de respuesta en deformación sinusoidal, siempre y cuando el material se mantenga en su región viscoelástica lineal.

De esta forma se tendría:

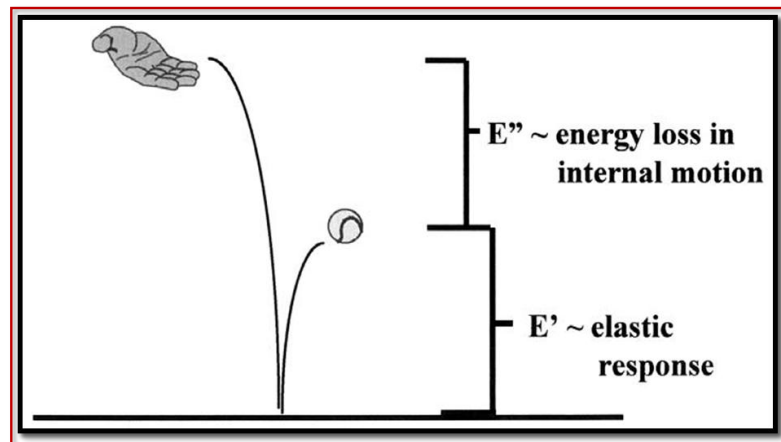
$$\varepsilon(t)_{\text{polymer}} = \varepsilon(t)_{\text{elastic}} + \varepsilon(t)_{\text{viscous}}$$

$$E^* = E' + iE''$$

Donde la tangente del ángulo de fase se define como:

$$\tan \delta = (E'')/(E')$$

Ilustración 13. Descripción esquemática del módulo elástico y el módulo de pérdida.

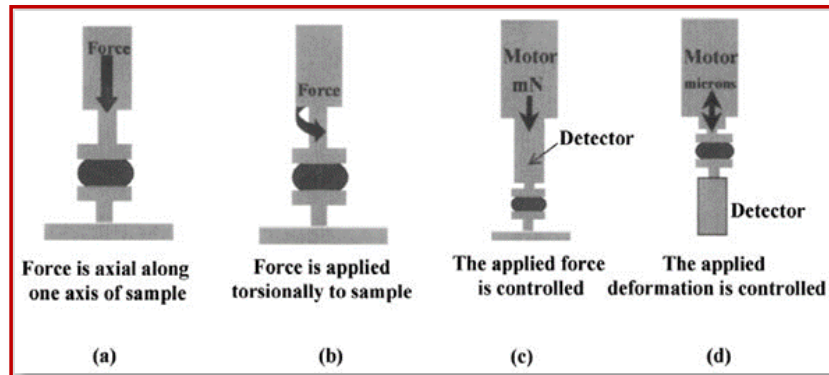


Fuente: Menard, Kevin: *Dynamic Mechanical Analysis-a Practical approach*. New York: CEC Press. 1999

Cabe manifestar que existen dos métodos para desarrollar las técnicas de DMA, como son el de *oscilación libre* y el de *oscilación forzada*.

El método de oscilación forzada es el más usado actualmente, y lo que trata es de forzar a una muestra a oscilar a una frecuencia fija y es idealmente adecuado para analizar el desempeño del material sobre un rango de temperatura establecido. Existen cuatro tipos: axial, torsional, esfuerzo controlado y deformación controlada.

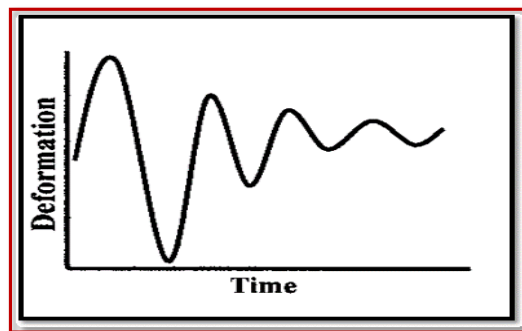
Ilustración 14. Tipos de procedimientos de oscilación forzada en DMA



Fuente: Menard, Kevin: Dynamic Mechanical Analysis-a Practical approach. New York: CEC Press. 1999

Para el método de oscilación libre, lo que se desea es para una fuerza aplicada a una muestra, analizar la respuesta en oscilación del material libremente hasta que ésta gradualmente pare.

Ilustración 15. Método de oscilación libre en DMA



Fuente: Menard, Kevin: Dynamic Mechanical Analysis-a Practical approach. New York: CEC Press. 1999

Los tipos de arreglos para los procedimientos de las diversas pruebas en DMA, pueden ser:

I. Axial

- 1- Flexión en 3 ó 4 puntos
- 2- Cantiliver sencillo ó dual.
- 3- Platos paralelos en compresión (arreglos muy usados para los reómetros más comunes en el mercado)
- 4- Tensión ó extensión.
- 5- Platos en cizalladura y/o en sándwich

II. Torsional

- 6- Platos paralelos (arreglos muy usados para los reómetros más comunes en el mercado)
- 7- Cono y plato (arreglos muy usados para los reómetros más comunes en el mercado)
- 8- Couette
- 9- Barra en torsión ó trenza en torsión

MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISIS

Tabla 1. Métodos espectroscópicos y de difracción

Métodos espectroscópicos y de difracción comúnmente usados para el estudio de los polímeros	
Vibracionales	<i>Infrarrojo (IR)</i> <i>Raman</i>
Resonancia por Rotación	<i>Resonancia Magnética Nuclear (NMR)</i> <i>(protón y carbón -13)</i> <i>Resonancia Electro Rotación (ESR)</i>
Electrónica	<i>Ultravioleta (UV)-visible</i> <i>Fluorescencia</i>
Difracción	<i>Raxos -X</i> <i>Electrón</i> <i>Neutrón</i>

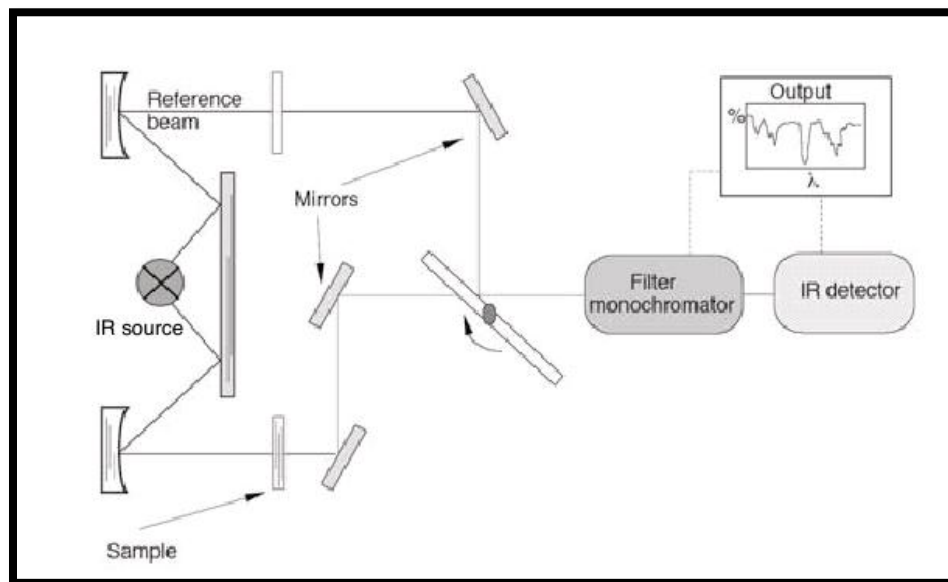
Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR):

Espectroscopía se define como el conjunto de conocimientos y métodos que permiten la obtención y el análisis de los espectros. El FTIR principalmente emplea el principio de interferometría con el fin de dispersar la radiación IR, y es una técnica muy empleada actualmente para el análisis de los polímeros. Éste

procedimiento identifica los enlaces químicos en una molécula por el espectro producido de absorción infrarroja, el espectro producido resultante despliega un perfil-esbozo de la muestra, perfil que es la huella dactilar molecular de los enlaces dispuestos en la muestra analizada, determinando de esta forma grupos funcionales y enlaces covalentes característicos del polímero.

Existen bases de datos las cuales sirven como plataformas de información para la identificación y el análisis.

Ilustración 16. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro Infrarrojo



Fuente: Osswald, Tim. International Plastics Hanbook. Hanser. München. 2006

Difracción de rayos X [32, 35]:

Este método puede determinar la morfología del polímero y sus dimensiones moleculares, evaluando de esta forma arreglos espaciales de los átomos al igual que conformaciones y regiones cristalinas, sus patrones, dimensión de los dominios cristalinos, distancias de enlaces y sus ángulos, por medio de evaluación visual e interpretaciones matemáticas.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con cortas longitudes de onda y son generados en tubos de rayos catódicos cuando la alta energía de los electrones infringe sobre metal objetivo.

Cuando los rayos X están interactuando con la materia, sus principales compañeros son los electrones en la muestra estudiada. De esta forma la dispersión de rayos X provee la distribución de la densidad de electrones ρ (r) dentro del material.

Cuando los rayos X son enfocados a la muestra polimérica (en pellets ó en forma cilíndrica) 4 tipos de dispersión ocurren:

Tabla 2. Subáreas de acuerdo a la dispersión como función de la distancia R entre la muestra y el detector, asumiendo un rayos-X con longitud de onda de $\lambda \approx 0.15$ nm.

Sub área	R (m)	Enfoque
WAXS	0.05 – 0.2	<i>Arreglo de segmentos de cadena</i>
MAXS	0.2 – 1	<i>Estructuras cristalinas -líquidas</i>
SAXS	1 – 3	<i>Nano estructuras 3 nm – 50 nm</i>
USAXS	6 – 15	<i>Nano estructuras 15 nm – 2 μm</i>

Fuente: Stribeck, Norbert. *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer. Berlin. 2007

Las sub áreas son identificadas por la distancia R entre la muestra y el detector. La longitud de onda seleccionada para la muestra está cerca a la longitud de onda de un tubo de rayos-X equipado con un ánodo de cobre.

Una clásica difracción de rayos-X y su dispersión es llevada a cabo en la sub área “Wide-angle X-ray Scattering” (WAXS). La correspondiente área de información dada de acuerdo al patrón de dispersión en este ángulo, son los arreglos de segmentos polímeros-cadenas (Ej. estructura cristalina, tamaño el cristal, distorsión del cristal, entre otras).

La sub área “middle-angle X-ray scattering” (MAXS) cubre dispersiones características de estructuras de polímeros líquidas-cristalinas.

En la “small-angle X-ray scattering” (SAXS) son observadas las típicas nano-estructuras (en materiales semicristalinos y termoplásticos elastoméricos).

La “ ultra small-angle X-ray scattering” (USAXS) se extiende para las estructuras de rangos de micrómetros.

La polarización es un asunto relevante ya que se está interactuando con ondas transversales. La corrección de polarización debe ser llevada a cabo en los datos generados por WAXS y MAXS, pero es menos importante en los SAXS y USAXS. De esta forma, sí se está usando una radiación sincrotrónica la corrección por polarización debe ser involucrada, para una lectura confiable. Un factor de

polarización para una común fuente de rayos X emitiendo una luz monocromática no polarizada es (ecuación 1):

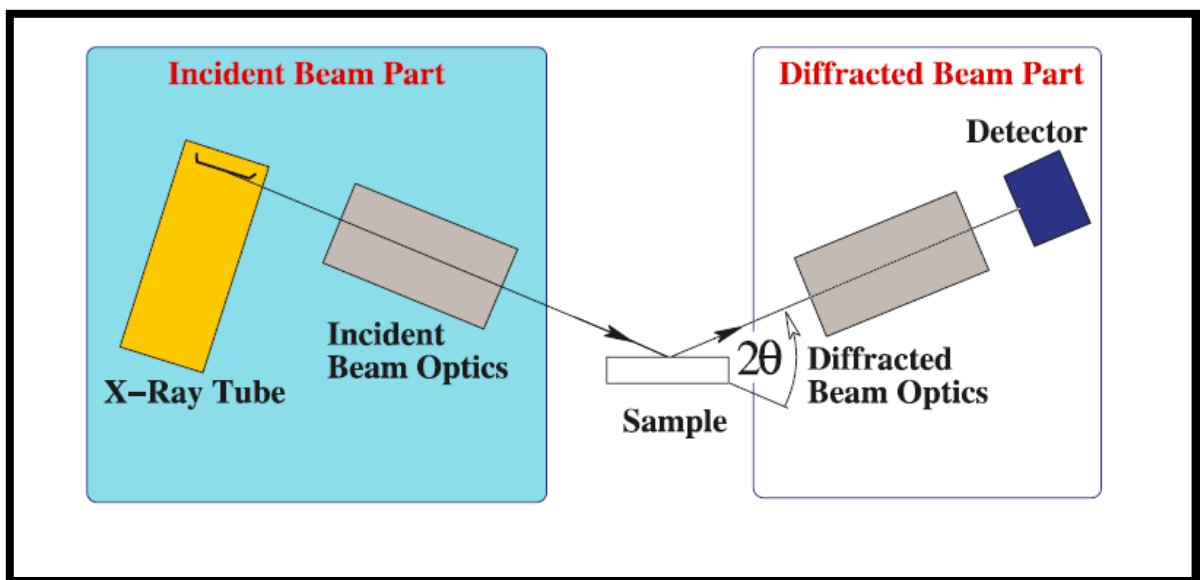
Ecuación 1. Factor de polarización para una común fuente de rayos X emitiendo una luz monocromática no polarizada

$$f_{po}(2\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2(2\theta))$$

Esta es una fórmula bien conocida que es función del ángulo de dispersión 2θ .

Un esquema clásico de montaje es el siguiente, donde en el detector la intensidad de dispersión es medida en unidades de conteos por segundo:

Ilustración 17. Clásico esquema para una medida estática de dispersión de rayos X en una geometría de reflexión simétrica. Ángulo de dispersión 2θ .



Fuente: Stribeck, Norbert. X-Ray Scattering of Soft Matter. Springer. Berlin. 2007

De esta forma se puede variar el ángulo de dispersión 2θ y generar así una curva de dispersión, para luego rotar e inclinar la muestra y obtener un completo patrón de dispersión sobre la muestra.

Sí la muestra es cristalina, los rayos X son dispersados coherentemente, lo que significa que no hay cambios en la longitud de onda ó fase entre los rayos incidentes y los rayos dispersados. Coherentes dispersiones es comúnmente llamado como difracción de rayos X. Sí la muestra presenta una morfología no homogénea, la dispersión no es coherente (hay cambios en la longitud de onda y la fase). Dispersión incoherente es llamada normalmente dispersión Compton y es referido como difracción difusa.

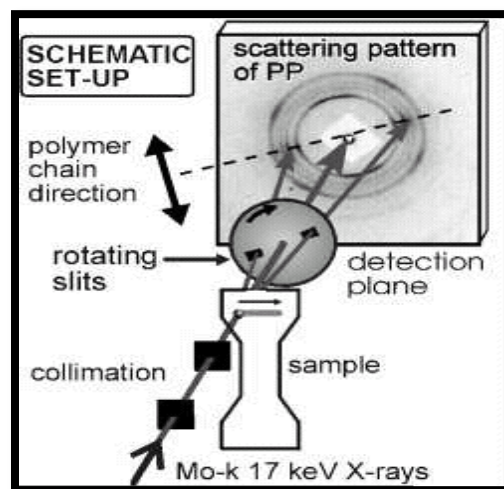
La eliminación de dispersiones incoherentes debe ser llevadas a cabo en los datos WAXS antes de una evaluación cuantitativa, pero es innecesario en los datos SAXS y USAXS.

El patrón de difracción del ángulo amplio (WAXS) consiste en una serie de anillos concéntricos que surgen de la dispersión de los planos del cristal; estos son impresos como anillos concéntricos en un plato de rayos X superpuesto en un fondo difuso fondo de una dispersión incoherente. Tanto como el grado de cristalinidad aumente, los anillos llegan a ser más finos y definidos, y cuando los cristales son orientados (por estiramiento por ejemplo) los círculos ceden para dar forma a un patrón de arcos y puntos casi más parecido al patrón de difracción de un compuesto con bajo peso molecular cristalino.

El patrón de dispersión de ángulo pequeño (SAXS) es muy difuso.

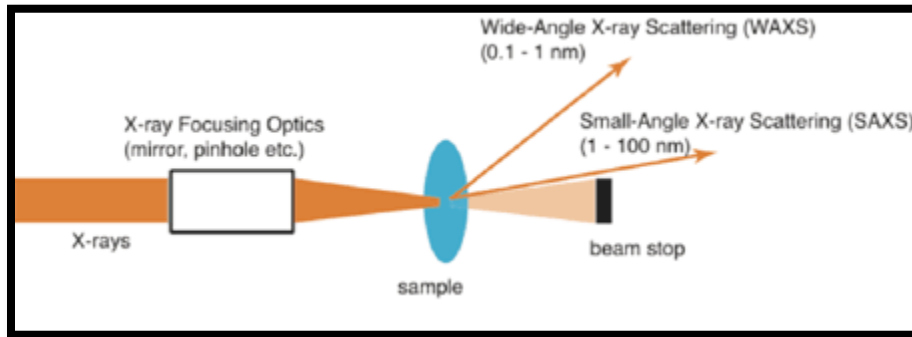
Para los estudios de un cristal sencillo, el cristal es rotado a un ángulo perpendicular al rayo incidente de tal forma que se imprime el patrón de difracción de todos los posibles ángulos.

Ilustración 18. Esquema de difracción de rayos X



Fuente: New development in X-Ray Topography of advanced non-metallic materials. Federal Institute for Materials Research and Testing. 2000

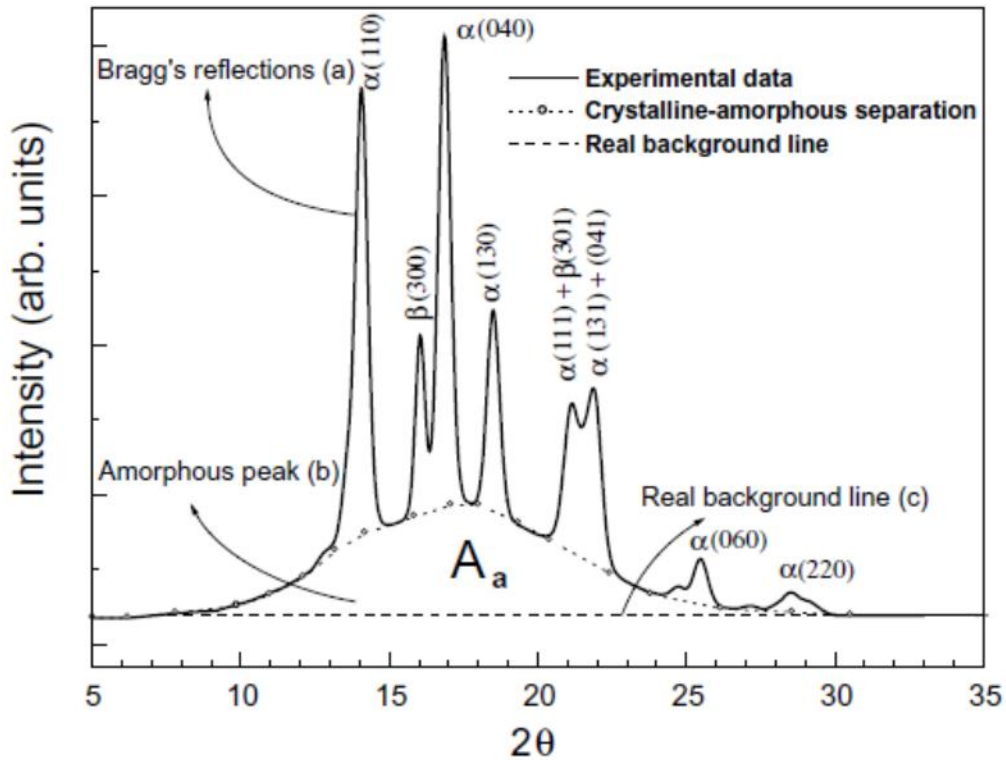
Ilustración 19. Esquema de difracción de rayos X para WAXS y SAXS



Fuente: Strain-Induced Crystallization of Crosslinked Natural Rubber As Revealed by X-ray Diffraction Using Synchrotron Radiation, Polymer Journal. Vol. 39. 2007

Por otro lado, de acuerdo a los difractogramas generados, se pueden en el PP establecer las regiones amorfas, regiones cristalinas Alfa y regiones cristalinas Beta:

Ilustración 20. Difractograma patrón de i-PP ilustrando los reflejos de Bragg en áreas amorfas y cristalinas, y la línea base.



Fuente: Boyanova M. New aspects of the Beta- Alfa polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by microindentation hardness. Science + business media. Munchen. 2006

Cinética de descomposición por termogravimetría (norma estandarizada ASTM E 1641):

El objetivo de esta prueba (la cual va a ser desarrollada para el agente nucleante Beta escogido) es el de determinar el perfil de temperatura - descomposición por termogravimetría de un material proveído, resultados finales que ayudan a estimar el tiempo de vida del material, ya que se puede llegar a una relación entre el resultado de resistencia térmica y el tiempo de vida.

Este método consiste en calentar varias muestras del mismo material a diferentes ratas de calentamiento entre 1 K/min y 10 K/min, a través de su región de descomposición. La masa de las muestras es monitoreada continuamente como función de la temperatura. La energía de activación de Arrhenius es de esta forma determinada de la gráfica logarítmica de la rata de calentamiento versus el

recíproco de la temperatura absoluta a un nivel de conversión constante, y de esta forma con la energía de activación se puede calcular la resistencia térmica y el tiempo estimado de vida del material.

Resistencia térmica de un material por descomposición termogravimétrica (norma estandarizada ASTM E 1877):

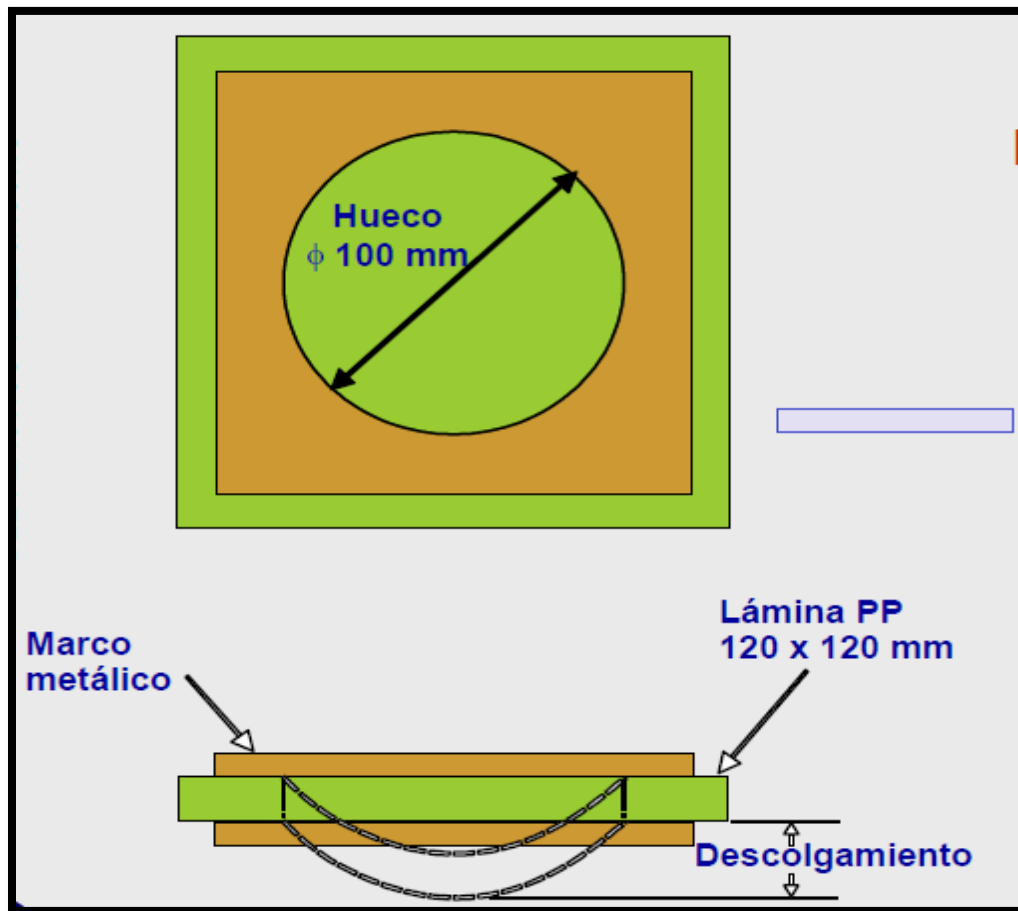
Esta norma es un complemento de la norma ASTM E 1641, ya que luego de obtener la energía de activación de Arrhenius por parte de esta última norma, se usan estos valores para construir la curva de resistencia térmica del material con la cual se puede estimar el tiempo de vida media a una temperatura dada.

Cabe aclarar que esta práctica no debe ser usada para predecir la vida media de un material a menos que se haya demostrado la correlación de estos datos con respecto a la vida media normal del material, ya que en muchos casos otros mecanismos de descomposición pueden influir en mayor medida que sobre lo que se logra con el térmico sobre la muestra, por eso se recomienda realizar corroboraciones previas antes de emitir algún resultado final.

Prueba de descolgamiento de lámina:

Se toma una muestra de lámina del polímero a realizar la prueba de espesor conocido y se instala en un sistema de dos soportes-marcos metálicos, tal como lo muestra la ilustración 21:

Ilustración 21: Esquema prueba de descolgamiento.



Fuente: posgrado de procesamiento del plástico y el caucho – procesos de transformación. ICIPC .
Medellín. 2009.

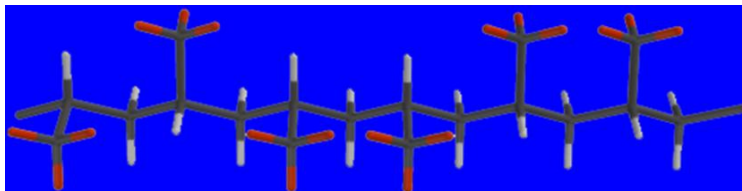
Luego de establecer la lámina entre los dos marcos, se establece el siguiente procedimiento:

- Se recorta una muestra de la lámina con unas dimensiones de 12 cm x 12 cm, espesor de 2 mm (idealmente).
- Se sujeta la lámina al dispositivo.
- Se introduce el montaje en un horno de circulación forzada de aire a temperatura de termoformado por un tiempo aproximado en que la lámina permanecería dentro de un horno de termoformado.
- Medición del descolgamiento inmediatamente sale del horno.

2.1.2 POLIPROPILENO

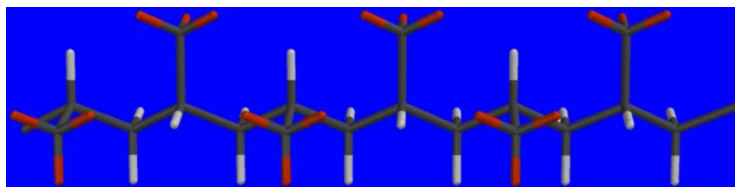
El polipropileno, cuya unidad repetitiva es $-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$, se obtiene a partir de la polimerización del propileno, formando cadenas hidrocarbonadas con un sustituyente metílico por cada dos carbonos del esqueleto. Según la disposición tridimensional de estos sustituyentes, se pueden encontrar tres configuraciones posibles: polipropileno isotáctico (iPP), sindiotáctico (sPP) y atáctico (aPP):

Ilustración 22. PP atáctico



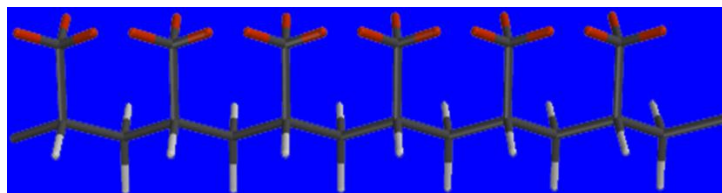
Fuente: Propilco S.A.

Ilustración 23. PP sindiotáctico



Fuente: Propilco S.A.

Ilustración 24. PP isotáctico



Fuente: Propilco S.A.

Sí se extiende una cadena de polipropileno poniendo los carbonos que configuran el esqueleto en un plano, como se muestra esquemáticamente en la ilustración. 22, 23 y 24, en el caso del iPP todos los grupos metilos estarían en el mismo lado del plano, para el sPP estarían alternos en cada lado del plano y en el aPP se encontrarían aleatoriamente en uno u otro lado. De estas tres configuraciones, sólo las que son regulares (sPP e iPP) son capaces de cristalizar.

El Polipropileno fue sintetizado a principios de 1954 por Giulio Natta (Politécnico del Milán), basándose en los trabajos sobre los catalizadores del polietileno desarrollados por Ziegler. Los catalizadores desarrollados por Ziegler y Natta fueron capaces de producir polipropilenos isotácticos de elevado peso molecular y alto control de la tacticidad, lo que permitió que se desarrollara un alto nivel de cristalinidad. Es precisamente esta alta cristalinidad la que suscita que sea el polipropileno isotáctico el grado de mayor interés industrial con respecto a las configuraciones sindiotáctica y atáctica, y que hace que presente mejores propiedades mecánicas.

El Polipropileno se introdujo rápidamente en el mercado al conservar un costo de producción bajo, similar al del Polietileno, mostrando una mayor rigidez y resistencia a la temperatura que éste. Desde los años 60 hasta la fecha, la producción de Polipropileno ha evolucionado con la síntesis de nuevos catalizadores. Éstos han introducido una mayor eficiencia y estereoselectividad del PP producido, así como la posibilidad de realizar copolímeros con otros monómeros (etileno, estireno, acrílicos, entre otros) para mejorar el balance de rigidez, tenacidad y resistencia térmica.

Ilustración 25. Evolución tecnología catalizadores Z-N.

Generación	Composición	Productividad (kgPP/g Cat)	Índice Isotáctico (wt%)	Control de morfología	Requerimientos de proceso
1 ^{ra}	δ -TiCl ₃ 0.33AlCl ₃ + DEAC	0.8 – 1.2	90-94	Imposible	Deashing + remoción atáctica
2 ^{da}	δ -TiCl ₃ + DEAC	10-15	94-97	Posible	Deashing
3 ^{ra}	TiCl ₄ /Ester/MgCl ₂ + AlR ₃ /Ester	15-30	90-95	Posible	Remoción atáctica
4 ^a	TiCl ₄ /Diester/MgCl ₂ + TEA/Silano	30-60	95-99	Posible	
5 ^a	TiCl ₄ /Dieter/MgCl ₂ + TEA	70-120	95-99	Posible	
6 ^a	Zirconoceno + MAO	5-9*10 ³	90-99	Posible	

Fuente: Propilco S.A.

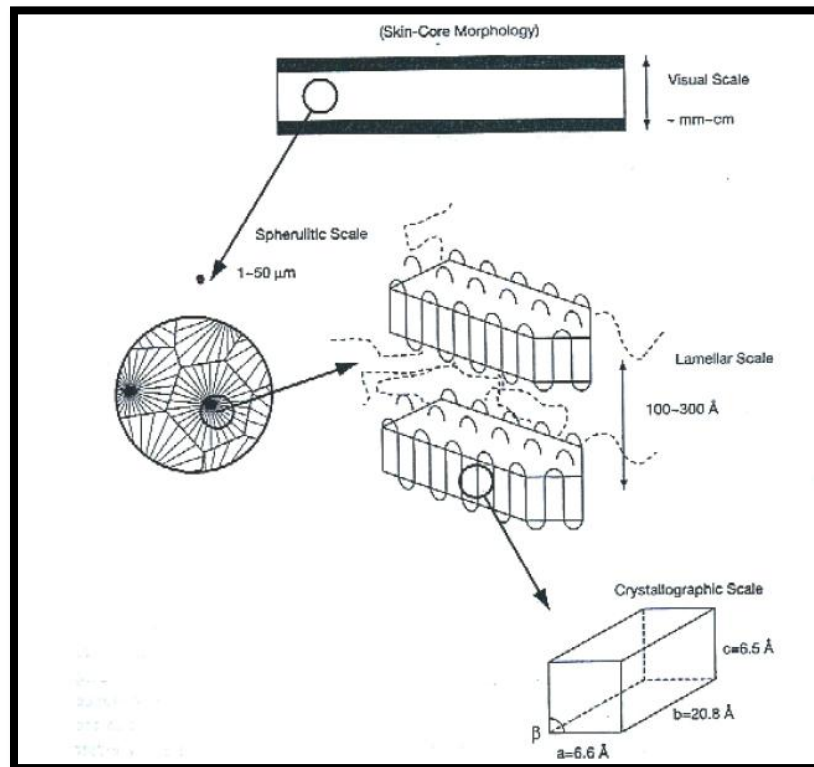
Actualmente, con la última generación de catalizadores metalocénicos para PP se ha conseguido adquirir un mayor dominio en la síntesis del polímero, llegando a controlar la polidispersidad, las masas moleculares, ramificaciones, adición de grupos funcionales en los extremos de las cadenas y la incorporación de olefinas. Una de las principales ventajas del PP es su baja densidad y alta rigidez, lo que permite reducir el peso de las piezas manteniendo el rendimiento mecánico. Además, presenta una gran durabilidad, alta resistencia química y buen

aislamiento eléctrico. Estas propiedades hacen que el PP y sus derivados encuentren aplicación en múltiples sectores industriales como son el envase y embalaje, automotriz (parachoques, salpicaderos, baterías, etc), electrodomésticos, canalizaciones, mobiliario, juguetes, construcción, textil, agricultura, etc. Cabe destacar que alrededor de un 25% del total de polipropileno producido se destina al mercado del envase y del embalaje donde el 6% es para termoformado.

Estructura cristalina del iPP

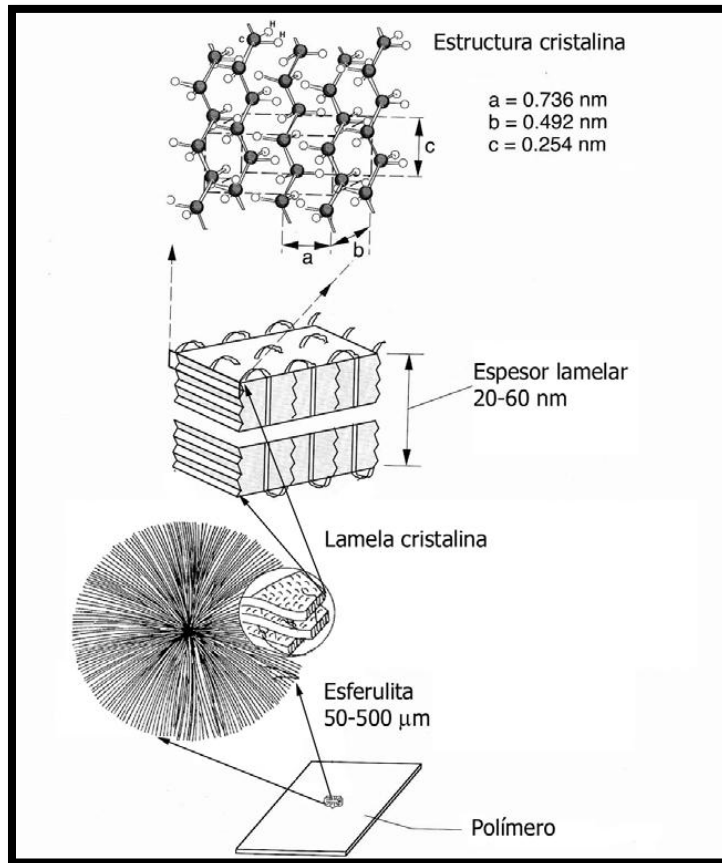
Los polímeros semicristalinos son aquellos formados por cadenas de polímeros estereoregulares, como el iPP. Esto hace que sean capaces de ordenarse espacialmente minimizando la energía libre del sistema mediante estructuras cristalinas. Estas estructuras se forman por dobleces de cadenas y se pueden ordenar en distintos niveles según sus dimensiones, como se muestra en la ilustración 26 y 27:

Ilustración 26. Características jerárquicas de las escalas morfológicas del PP. Centro y piel de una pieza moldeada por inyección.



Fuente: Oswald, T.A. y G. Menges, eds. *Material Science of Polymers for Engineers*. 2nd ed. Hanser: Munich. 622 (2003)

Ilustración 27. Representación molecular de un termoplástico semicristalino.

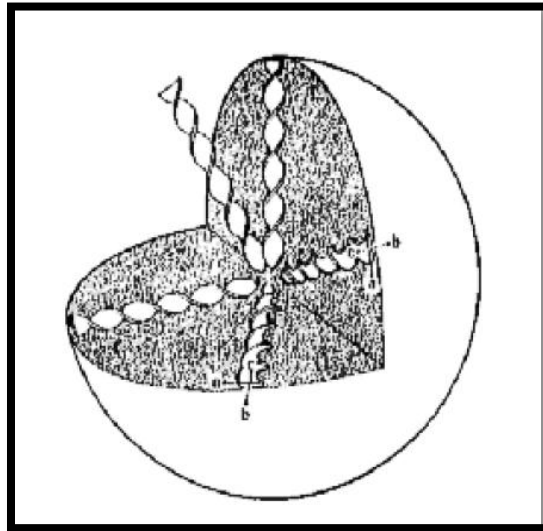


Fuente: Oswald, T.A. y G. Menges, eds. *Material Science of Polymers for Engineers*. 2nd ed. Hanser: Munich. 622 (2003)

En un primer nivel se muestran las cadenas de polímero que mantienen un orden con las adyacentes, definiendo estructuras cristalinas caracterizadas por las distancias entre los átomos de la celdilla unitaria. Para configuración Alfa, las macromoléculas toman la forma helicoidal, ya que tienden estar en una conformación que presente la más baja energía intramolecular. En un segundo nivel, los plegamientos de las cadenas definen lamelas, caracterizadas por su espesor lamelar que puede ser del orden de decenas de nanómetros. En el nivel superior, las lamelas se encuentran formando parte de estructuras microscópicas, como son las esferulitas, de tamaños comprendidos entre 50 y 500 μm . El crecimiento de los cristales poliméricos se efectúa básicamente por el aumento de la longitud de las lamelas. Cuando la cristalización se produce en condiciones estáticas a partir del polímero fundido, las lamelas suelen crecer de forma preferencial en una dimensión, ya que presentan un plano cristalográfico donde la velocidad de crecimiento cristalino es mayor. El crecimiento radial de estas

lamelas forma las esferulitas, constituyendo la principal morfología en la que cristalizan los polímeros y concentrando la fase cristalina.

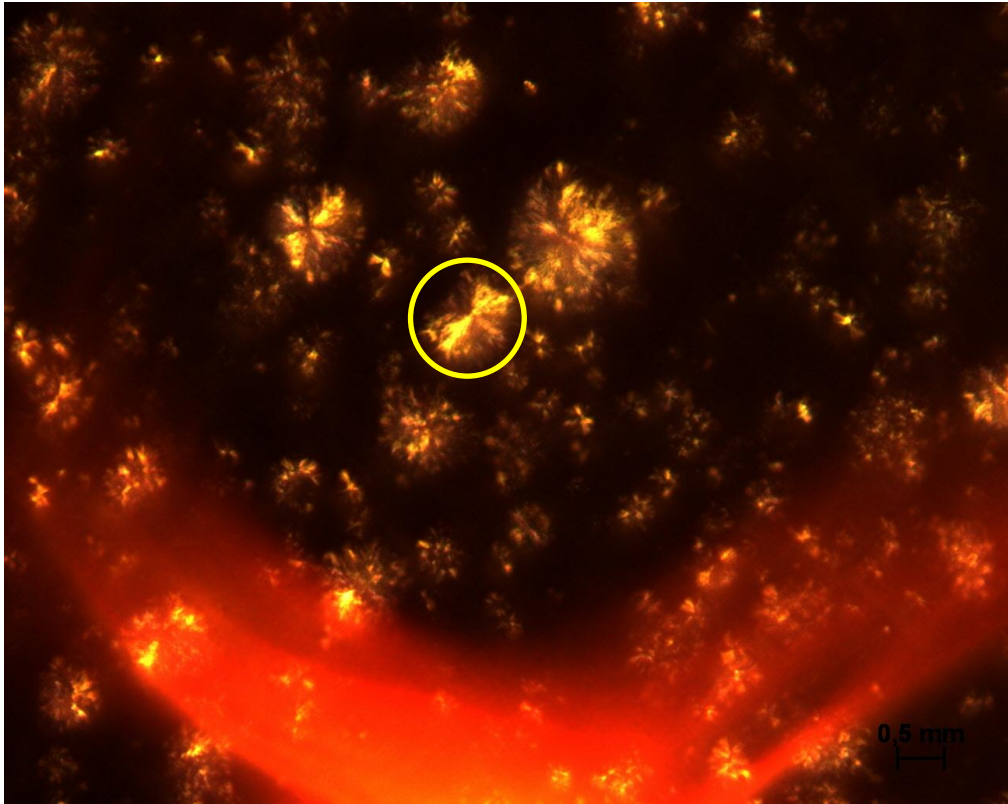
Ilustración 28. Representación esquemática de una esferulita con lamellas retorcidas emanando del núcleo esferulítico.



Fuente: Gottfried W. Ehrenstein; *Polymeric Materials*; Munich; Hanser, 2001

La secuencia típica de formación de una esferulita a partir de un fundido empieza por una cadena que se pliega de forma espontánea originando un núcleo de cristalización. A esta cadena se le añaden otras adoptando conformaciones plegadas paralelas, provocando la consolidación y crecimiento de una lamela cristalina. Durante el crecimiento lamelar, surgen defectos de empaquetamiento que provocan el origen de nuevas lamelas como ramificaciones de la lamela original. Conforme se van agregando nuevas cadenas, la estructura cristalina formada por las lamelas va creciendo, creándose en este proceso nuevas ramificaciones y conformando la estructura esferulítica. Este proceso de paso de estado fundido (amorfo) a las estructuras cristalinas continúa hasta que las lamelas se ven limitadas espacialmente por otras contiguas. Al observar esferulitas por transmisión óptica con luz polarizada, es posible distinguir un patrón característico de birrefringencia a lo largo de los ejes de polarización, denominado cruz de Malta.

Ilustración 29. Foto microscopio con luz polarizada a película delgada de PP cortada por un micrótomo.



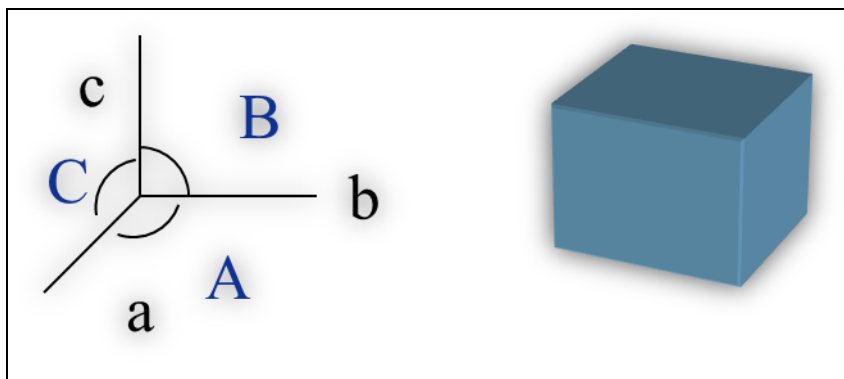
Fuente: Laboratorio Polymer Testing – Aalen University, Alemania.

Se considera que las lamelas dentro de la esferulita están envueltas por una matriz de fase amorfa, denominada espacio interlamelar, en el que se encuentran sin orden las cadenas que no se han incorporado a la fase cristalina. Una parte de esta fase puede agregar a las lamelas posteriormente, en una etapa conocida como de cristalización secundaria. En el espacio interlamelar, además, se concentran aquellas cadenas que no se pueden incorporar a la fase cristalina porque tienen efectos en la tacticidad ó ramificaciones en el esqueleto de la cadena. Para poder explicar la alta tenacidad de los materiales semicristalinos, se considera que algunas cadenas de este espacio interlamelar hacen de enlaces moleculares entre lamelas, actuando como transmisoras de tensiones entre los distintos dominios cristalinos [16].

Del balance energético entre enlaces covalentes, potenciales de rotación intramolecular y, en algunos casos, interacciones no covalentes entre grupos funcionales de las cadenas, determinan la conformación del polímero a la hora de plegarse. Como se introdujo anteriormente, el polipropileno isotáctico presenta polimorfismo en su configuración (diferentes geometrías en su celdilla unitaria),

donde las características y diversidad de sus cuatro estructuras cristalinas Alfa, Beta, Gamma y Mesofórmica para el PP, dependen de la estabilidad termodinámica y de la densidad del empaquetamiento, donde los factores como las condiciones de transformación (presión, temperatura, velocidad de enfriamiento, grado de cizalla), la presencia de agentes nucleantes específicos ó la propia historia térmica del material son los más influyentes.

Ilustración 30. Estructura morfológica general.



Fuente: Química de Polímeros – ICIPC, Medellín, Colombia.

Tabla 3. Estructuras Morfológicas

NOMBRE ESTRUCTURA	EJES	ÁNGULOS
CÚBICO	$a=b=c$	$A=B=C=90$
TETRAGONAL	$a=b \neq c$	$A=B=C=90$
ORTORÓMBICO	$a \neq b \neq c$	$A=B=C=90$
TRIGONAL	$a=b=c$	$A=B=C \neq 90$
HEXAGONAL	$a=b \neq c$	$A=B=90, C=120$
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	$A=C=90 \neq B$
TRICLÍNICO	$a \neq b \neq c$	$A \neq B \neq C$

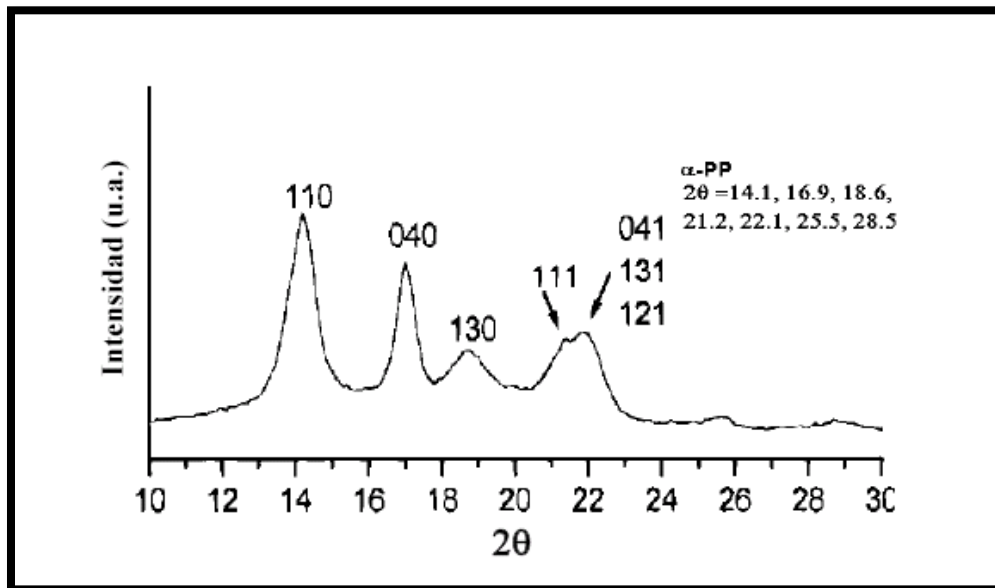
Fuente: Química de Polímeros – ICIPC, Medellín, Colombia.

Forma α -PP: Es la forma más común para el polipropileno en condiciones normales de cristalización; su celda unitaria es monoclinica ver tabla 3.

Las dimensiones de la celda unitaria monoclinica son: $a = 0.666 \text{ nm}$, $b = 2.078 \text{ nm}$ y $c = 0.6495 \text{ nm}$, con ángulos $A = C = 90^\circ$ y $B = 99.6^\circ$. La fase monoclinica del iPP

(α -PP) tiene un espectro de difracción de rayos X característico, el cual se muestra en la ilustración 31.

Ilustración 31. Espectro de difracción de rayos X del α -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.

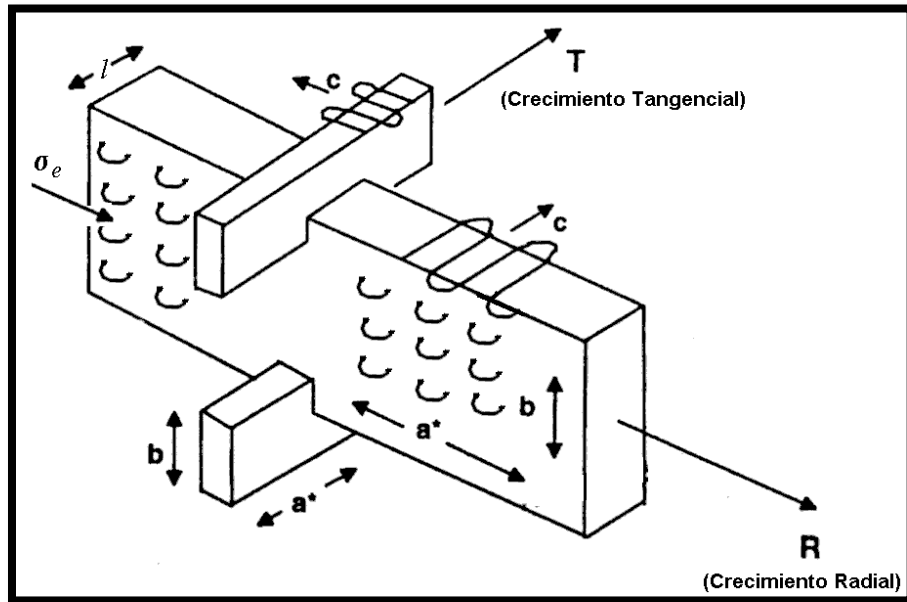


Fuente: Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, y J. Varga, Fracture toughness of alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*, 43(24). (2002)

Los valores de densidad que se encuentran en la literatura son de 0.936-0.946 g/cm³ para el α -PP 100% cristalino y de 0.850-0.855 g/cm³ para el iPP amorfo [17].

Esta estructura cristalina se organiza en microestructuras lamelares, de espesores comprendidos entre los 50 y 200 Å. El iPP en esta fase presenta una tendencia única de las lamelas en las que se organizan bajo un patrón denominado entramado cruzado (cross-hatch), representado en la ilustración 32.

Ilustración 32. Esquema del crecimiento lamelar del iPP, mostrando las direcciones de crecimiento radial y tangencial, el espesor lamelar, las disposición aproximada de las cadenas y los ejes cristalográficos (a^* , b y c).



Fuente: Thomann, R., C. Wang, J. Kressler, y R. Mulhaupt, On the gamma-phase of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 29(26).(1996)

Las lamelas principales (ó radiales, en el crecimiento esferulítico) inducen, por un proceso epitaxial, el crecimiento de lamelas tangenciales secundarias [18]. Estas últimas están orientadas ortogonalmente a las radiales, y son metaestables frente a éstas cuando se produce un recocido cercano al punto de fusión. Sí la proporción de lamelas tangenciales es superior a un tercio del total, las esferulitas de α -PP mostrarán una birrefringencia negativa en lugar de positiva [19].

El punto de fusión para un polímero (T_f) está relacionado con el espesor lamelar (l) mediante la ecuación de Hoffman-Lauritzen [20]:

Ecuación 2. Ecuación de Hoffman-Lauritzen, temperatura de fusión

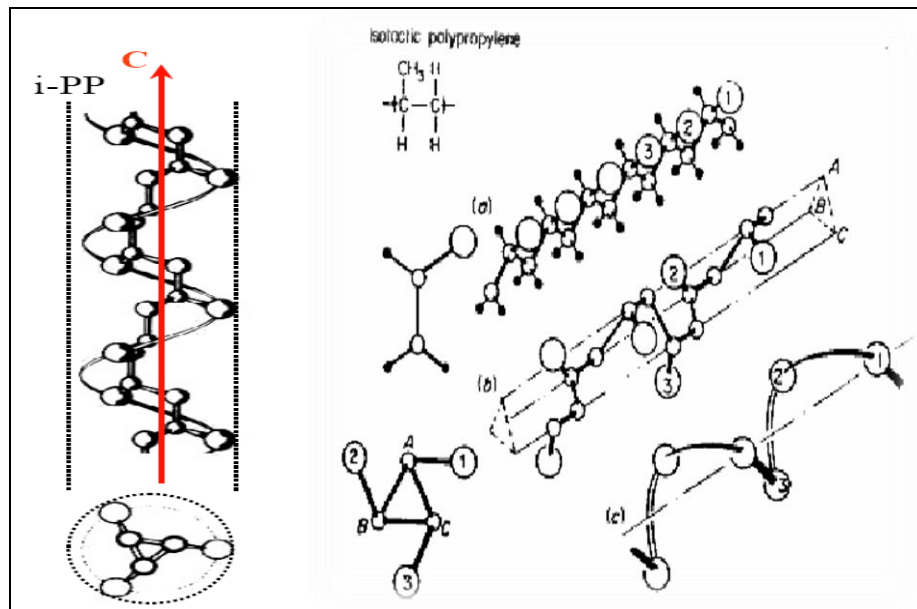
$$T_f = T_f^\circ \left\{ 1 - \frac{2 * \sigma_e}{\Delta h_f^\circ * l} \right\}$$

Donde σ_e es la energía interfacial de la superficie plegada de la lamela, Δh_f° es el calor de fusión por unidad de volumen de cristal, l es el espesor lamelar, T_f es el punto de fusión observado y T_f° es el punto de fusión en equilibrio teórico. En el

caso del α -PP, no existe un consenso acerca del valor de T_f° encontrando referencias con valores entre 180 °C y 220 °C [21]. El valor más creíble para el α -PP es el de $T_f^\circ = 188$ °C, al haber sido establecido con diferentes técnicas [22].

Algo similar ocurre con el valor de la entalpía de fusión de referencia para una muestra 100% cristalina (Δh_f°) en el que se encuentran valores entre 148 J/g [23] y 207 J/g [24]. Según Boyanova [45] el Δh_f° para los cristales Alfa es de 177 J/g, mientras que para cristales Beta es de 168,5 J/g.

Ilustración 33. Conformación helicoidal 3/1 para el PP isotáctico Alfa.

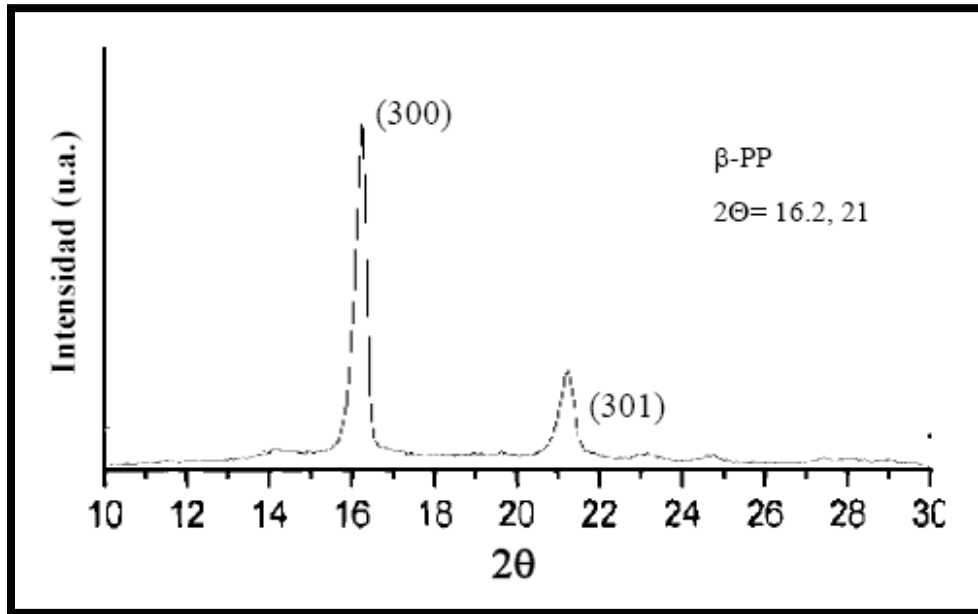


Fuente: Geil, P.H. Polymer Single Crystals; Interscience. New York. 1963.

Forma β -PP: Se caracteriza por su celda unitaria hexagonal y conformación inestable.

Fue identificada por Keith y Col. en 1959 y su espectro de difracción de rayos-X se caracteriza por dos picos en $2\theta = 16.2$ y 21 (ver ilustración 34).

Ilustración 34: Espectro de difracción de rayos X del β -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.



Fuente: Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, y J. Varga, Fracture toughness of alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*, 43(24). (2002)

Aunque existen distintas propuestas para las dimensiones de la celda unitaria compatibles con el espectro de difracción, la más aceptada es la propuesta por Turner-Jones ($a = b = 1.908$ nm, $c = 0.649$ nm, con ángulos $A = B = 90^\circ$ y $C = 120^\circ$), confirmada por Samuels y Yee en la que los picos observados corresponderían a las reflexiones de los planos (300) y (301). La densidad aceptada para una muestra 100% cristalina de β -PP es de 0.92 g/cm³ [21].

Las lamelas de la forma β del iPP se organizan de forma radial, sin mostrar inusual tendencia del α a formar el entramado cruzado. Las β -esferulitas, se caracterizan por tener una birrefringencia negativa bajo luz polarizada. La formación de estas esferulitas se ve favorecida cinéticamente en el rango de temperaturas de 120-130 °C.

La fusión de la fase β -PP presenta una $T_f^\circ = 184$ °C y Δh_f° es menor que el Alfa. El valor de Δh_f° indica que esta fase es metaestable con respecto a la fase α -iPP. Debido a la competencia con la fase α más estable, la aparición de β -PP en condiciones de cristalización no isotérmica sólo ocurre cuando se da un enfriamiento lento combinado con altos niveles de cizalla ó por la presencia de agentes nucleantes específicos como son los β nucleantes [19, 21].

La conversión de β -PP en α -PP se puede conseguir por fusión de la fase β por encima de los 140 °C y posterior recristalización ó a temperaturas inferiores por la acción de altas deformaciones de origen mecánico [25].

Ilustración 35. Comparación conformación alfa, beta (isotáctico) y un PP sindiotáctico.

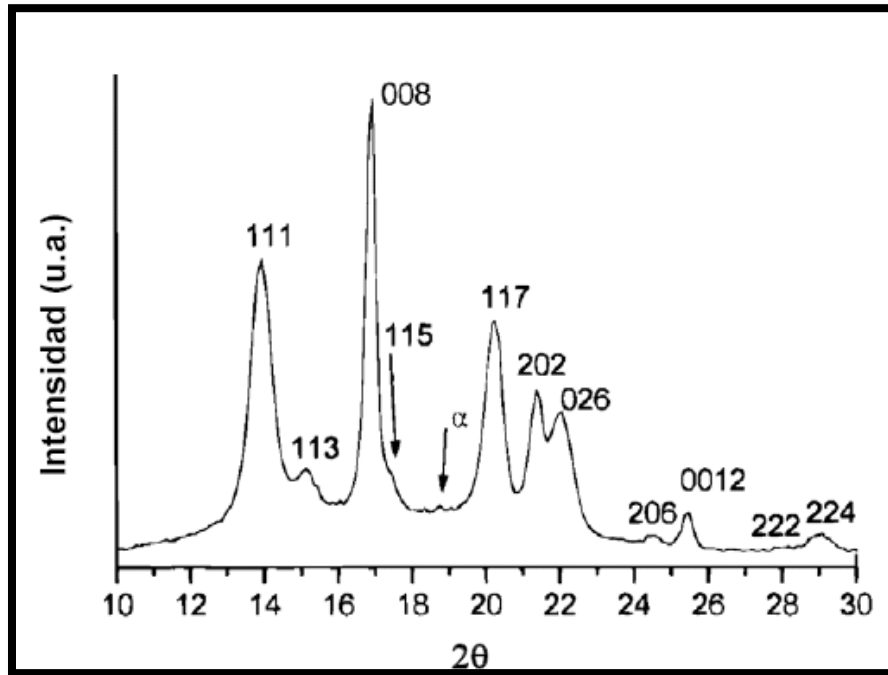
Properties	Isotactic polypropylene α form	Isotactic polypropylene β form	Syndiotactic polypropylene
Equilibrium melting point, T_m^0	208°C±8°C	176°C	158–161°C
Glass transition, T_g	–10°C	–10°C	0°C
Enthalpy of fusion, Δh_f	209.3±29.9 J/g	177 J/cm ³	190 J/g
Chain conformation	3 ₁ helix	3 ₁ helix	two-fold helix S(211)2
Unit cell parameters	Monoclinic,	Hexagonal	Orthorombic
Space group	C _{2h} ² -C2/c	D _{3d} ⁵ -P3,21	C 222 ₁ , lbca
<i>a</i>	0.665 nm	1.274 nm	1.46 nm, 1.45 nm
<i>b</i>	2.095 nm	1.274 nm	0.56 nm, 1.12 nm
<i>c</i>	0.650 nm	0.635 nm	0.74 nm, 0.74 nm
β	99.3°	120°	90°
The main growth direction	(010)	(300)	
<i>a</i> ₀	0.549 nm	0.636 nm	
<i>b</i> ₀	0.626 nm	0.551 nm	
Regime I/II transition	155°C		
Regime II/III transition	137°C	123–129.5°C	
L in regime I	≈0.11 μm		
L in regime III	≈2 <i>a</i> ₀ =0.91 nm		
Fold surface energy, σ_e	122 erg/cm ²	48–55 erg/cm ²	49.9 erg/cm ²
Work of chain folding, <i>q</i>	6.6 kcal/mole		5.8 kcal/mole
Lateral surface free energy, σ	9.2–11.5 erg/cm ²		11–12 erg/cm ²
Activation energy for reptation, Q_D^*	6276 J/mole		

Fuente: Geil, P.H. Polymer Single Crystals; Interscience. New York. 1963.

Forma γ -PP:

Es la forma menos común en la que se encuentra el PP cristalizado. Su espectro de difracción se muestra en la ilustración 36.

Ilustración 36. Espectro de difracción de rayos X del γ -PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.



Fuente: Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, y J. Varga, Fracture toughness of alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*, 43(24). (2002)

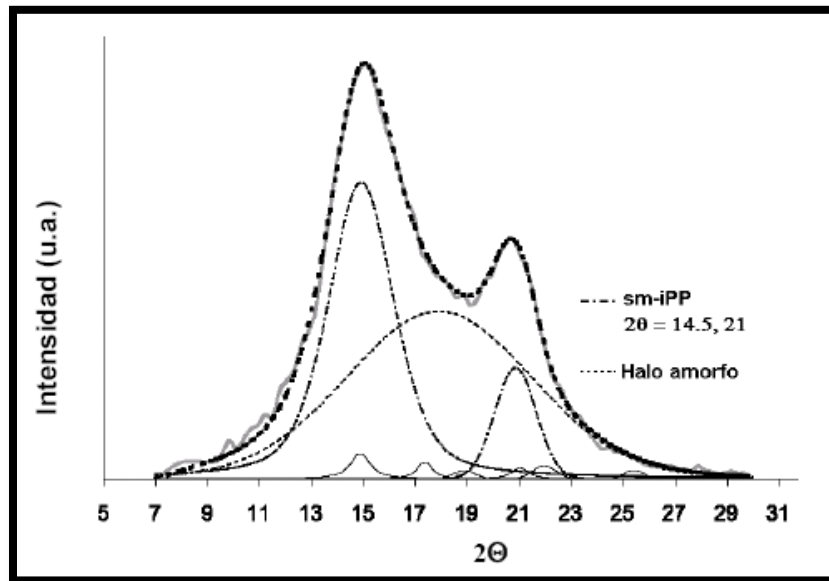
Aunque en un principio se consideraba que la forma γ del polipropileno presentaba una celda triclinica de dimensiones similares a la forma α , estudios posteriores asignan su estructura cristalina a una disposición ortorrómbica con lamelas cruzadas no paralelas. La similitud de la celda cristalina con la del α -PP hace que sea muy difícil obtener de forma aislada muestras de γ -PP. Los valores de densidad estimados son similares a los del α -PP. Esta fase se transforma en α -PP por calentamiento. Esta es la razón que explica la ausencia de información acerca de sus características térmicas, y que en cualquier caso, al igual que con los valores de densidad, se suponen parecidas a las del α -PP.

Habitualmente, esta forma no se obtiene bajo las condiciones normales de procesado, ya que son necesarios bajos pesos moleculares ($M_n \approx 6000$) y presiones elevadas (superiores a 200 MPa), así como cadenas con defectos regulares producidos por catálisis metalocénica. También estudios muestran que pequeñas cantidades de comonomeros (4-10% etileno, butano y/o hexeno) induce la cristalización gama en iPP [17, 26].

Forma mesofórmica o esmética, sm-PP:

La forma sm-PP representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino, como se muestra en el espectro de difracción de la ilustración 37.

Ilustración 37: Espectro de difracción de rayos X del sm-PP, indicando los planos de difracción correspondientes a cada pico así como los valores 2θ establecidos.



Fuente: Chen, H.B., J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, y J. Varga, Fracture toughness of alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polymer*, 43(24). (2002)

A esta fase se le asigna una estructura hexagonal aunque manteniendo la conformación helicoidal característica de la fase α -PP. La fase sm-PP aparece cuando se enfría bruscamente el iPP y por lo tanto, puede tener una importancia relativamente alta en procesos en los que se da esta característica. Éste es el caso de la transformación de filmes ó fibras, en los que se desarrolla esta fase al enfriarse a gran velocidad desde estado fundido ó incluso a temperatura ambiente, debido a su reducido espesor. Aunque esta fase es estable a temperatura ambiente, se puede transformar en α -PP si se somete a un proceso de recocido a una temperatura por encima de 70-80 °C, ó mediante la aplicación de deformación plástica [27, 28, 28, 30].

2.1.3 TERMOFORMADO [34]

El proceso de termoformado es un importante método secundario de cambio de forma el cual parte de una lámina y/o película.

El proceso consiste principalmente en calentar la lámina plástica y/o película plástica y formarla dentro de una cavidad ó sobre un herramental usando vacío, presión de aire ó algún medio mecánico. Este es un proceso que presenta diversas aplicaciones finales como el sector de la industria del empaque, industria alimenticia (ej. comidas para llevar), transporte, señalización y anuncios, artículos para el hogar, industria médica, agricultura y horticultura, construcción, automotriz, principalmente.

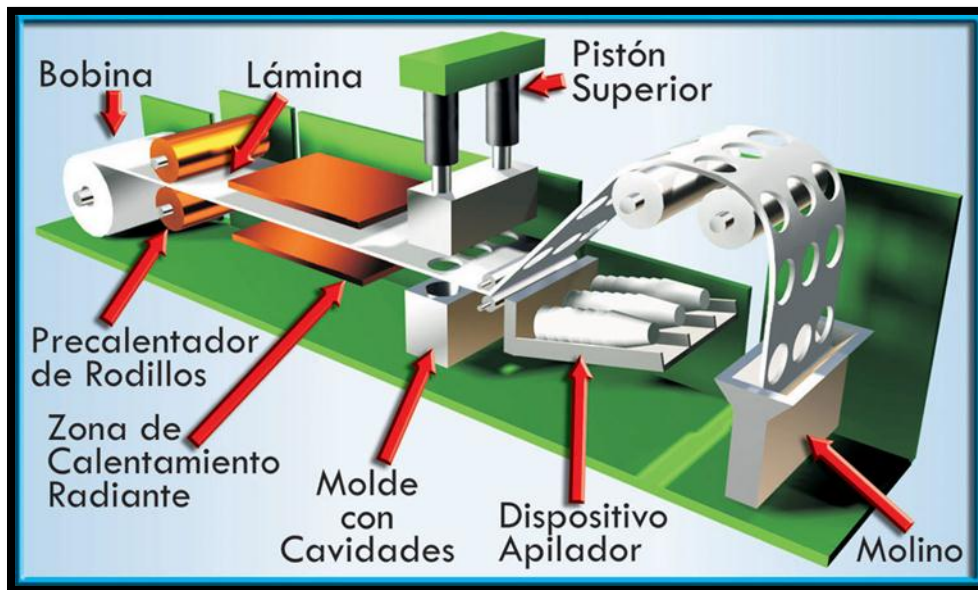
Las ventajas que presenta este proceso frente a otros, son principalmente:

- Menores presiones de formado
- Bajos costos de moldes
- Facilidad de aplicación de sistemas multicapa
- Bajo costo de fabricación de piezas grandes
- Producción en volumen a menor costo usando moldes multicavidad (Ej. desechables).

Termoformado consta básicamente de la siguiente secuencia de procesos:

- i. Calentamiento del material a formar a su temperatura adecuada de re-cambio de forma dentro del rango termoelástico en los materiales termoplásticos.
- ii. Moldeo (se pueden emplear diferentes tipos de herramental apropiados para cada caso).
- iii. Enfriamiento dentro del molde a la temperatura en la cual la pieza formada ha llegado a ser dimensionalmente estable.
- iv. Desmoldeo del artículo dimensionalmente estable.

Ilustración 38. Proceso general de termoformado



Fuente: Bases de datos Propilco S.A.

Calentamiento termoplásticos

En el proceso de termoformado, la operación de calentamiento es una de las etapas que emplea más tiempo y en la que se pueden presentar las mayores dificultades, es por esto que en las que los diseñadores de equipos-maquinaria han empleado bastante tiempo en su análisis para hacer los procesos cada vez más eficientes.

Los medios de transmisión de calor se dividen en tres tipos y son:

Calentamiento por conducción

Contacto: El método más rápido de calentamiento, es colocar la lámina de plástico íntimamente en contacto con una placa caliente de metal. Se usa especialmente para la producción en masa de artículos pequeños y delgados.

Inmersión: Este método consiste en sumergir la lámina de plástico en algún líquido que transfiera el calor lo más uniforme posible y rápidamente, pero su uso está restringido al moldeo de partes con láminas muy grandes ó muy gruesas, ya que la manipulación y la limpieza de la pieza es difícil.

Calentamiento por convección

Los hornos con convección de aire son ampliamente usados, porque proveen un calentamiento uniforme y pueden, en cierto grado, secar algunos materiales que contengan cierto porcentaje de humedad. Estos hornos proveen un gran margen

de seguridad con respecto a las variaciones en tiempo de los ciclos de termoformado.

Calentamiento por radiación infraroja

Este método puede proporcionar calentamiento instantáneo y por lo tanto, sus ciclos de exposición son muy cortos, a veces basta con algunos segundos. Las principales fuentes que proporcionan este tipo de energía son:

- Lámparas de cuarzo que emiten en el rango visible y el cercano infrarojo.
- Resistencias cerámicas ó metálicas que emiten mayor energía, en el rango lejano infrarojo.

Términos a tener en cuenta en el proceso de calentamiento

Temperatura de desmoldeo: Temperatura a la cual la pieza puede ser removida del molde sin distorsionarse.

Límite inferior de operación: Este representa la temperatura más baja a la que el material puede ser formado sin crear esfuerzos internos. Esto significa que la lámina plástica debe tocar cada esquina del molde antes de que alcance su límite más bajo. El material que se procesa abajo de este límite presentará esfuerzos internos que posteriormente causarán distorsiones, pérdida de brillo, craqueo u otros cambios físicos en el producto terminado.

Temperatura normal de formado: Es la temperatura a la cual la lámina deberá ser formada en una operación normal. Esta temperatura deberá alcanzarse en toda la lámina. Termoformados de poca profundidad con ayuda de aire ó vacío permitirán manejar temperaturas un poco más bajas y se traduce en ciclos más cortos; por otra parte, se requieren temperaturas elevadas para formados profundos ó para operaciones de pre-estiramiento, detalles ó radios complicados.

Límite superior de operación: Es la temperatura en la cual la lámina termoplástica comienza a degradarse ó fundirse completamente, tornándose demasiado fluida sin poderse manipular. Estas temperaturas se pueden exceder, pero con formulaciones modificadas que mejoren las propiedades físicas de la lámina.

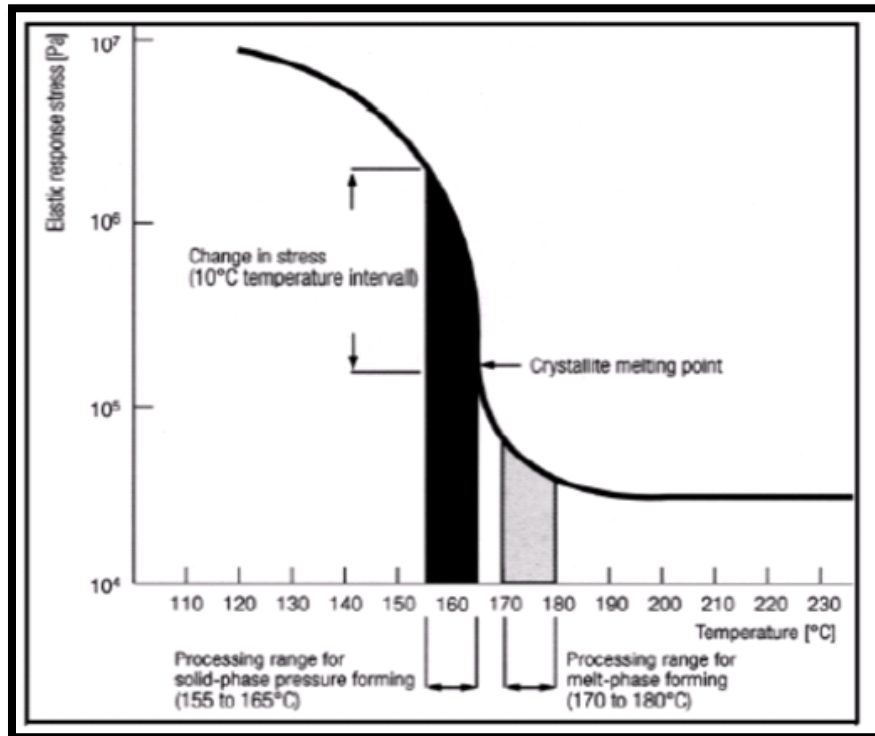
Temperaturas de formado:

Otro de los factores importantes en el proceso de termoformado, es la determinación de la temperatura correcta en el material termoplástico, y esta varía dependiendo de su naturaleza amorfa ó semicristalina, y del material trabajado. Se debe considerar que, independientemente del medio de transmisión de calor, la

lámina debe ser calentada al rango de temperatura recomendado, además que la lámina deberá tener un calentamiento uniforme.

Para el PP se recomienda un rango entre 140°C (comienzos de fundido de los cristales formados) y 165°C (intervalos finales de fundido de los cristales formados).

Ilustración 39. Fases de proceso para termoformado de PP



Fuente: Base de datos Propilco S.A.

Para el análisis real de las temperaturas del polímero alcanzadas, existen pirómetros en forma de cono, tablillas para calentamiento por radiación infrarroja ó por gas (aire caliente), que pueden dar una medición adecuada. Aunque posiblemente, una de las mejores formas de medir la temperatura en la lámina es mediante una pistola infrarroja, que se puede emplear por zonas.

Máquinas para termoformado:

Las especificaciones para la adquisición de una máquina termoformadora varían, dependiendo del producto terminado que se pretende obtener y por lo tanto es

necesario considerar parámetros como voltaje, potencia, amperaje, área útil de formado, número de calefactores (inferior y superior), controles de regulación de temperaturas por zonas, grado de automatización, capacidad para aceptar ayudas mecánicas, tipo de sujeción de la lámina (mordazas mecánicas, neumáticas, etc.), ventiladores para el enfriamiento de la pieza, dimensiones generales, capacidad de producción, costo-beneficio.

Hornos: Originalmente, los hornos de convección fueron los primeros equipos para el calentamiento de láminas plásticas para termoformado y hasta hoy en día se mantiene esta preferencia para el calentamiento de láminas de diferentes espesores y para una distribución uniforme de la temperatura. El calentamiento puede ser suministrado por medio de gas ó por unidades de resistencias eléctricas. El calentamiento por radiación infrarroja, en comparación con la de inmersión en aceite ó calentamiento por contacto (las dos últimas muy limitadas en la práctica), es extremadamente rápida.

La temperatura del horno debe ajustarse a la temperatura de formado del plástico, de acuerdo a cada caso.

Equipos complementarios de formado: El proceso de termoformado consiste en calentar y reblandecer una lámina de cualquier material termoplástico y someterla a que adopte la configuración del molde correspondiente para así, obtener un producto casi terminado con una morfología particular. A veces será necesario utilizar una fuerza externa para darle forma a una lámina plana en otra forma diferente y que se le obligue a que copie todo el contorno y los detalles del molde. El nivel fuerza debe ser ajustable para que la lámina de plástico pueda ser fácilmente obligada a adoptar otra forma.

Las fuerzas de formado más comúnmente utilizadas en el proceso de termoformado son: vacío ó aire a presión, fuerzas mecánicas y la combinación de estas tres. La selección de una fuerza de formado en el proceso de formado, generalmente está condicionada al tamaño del producto, volumen a producir y la velocidad de los ciclos de formado.

Adicionalmente a este criterio, también deben ser considerados factores como:

- a) Las limitaciones intrínsecas de cada material termoplástico.
- b) La construcción y material del molde.

c) El equipo de termoformado disponible.

Moldes: Para el diseño de piezas termoformadas es necesario establecer los siguientes criterios:

1. Se deberá considerar conceptos para el diseño del molde como: forma y dimensiones de la pieza, apariencia de la pieza, volumen estimado de fabricación.
2. Se deberá considerar un adelgazamiento en el espesor del material, esto dependerá más que nada de la forma, tamaño y técnica utilizada. En términos generales se puede considerar que el adelgazamiento en el espesor del material es directamente proporcional a la altura de la pieza.
3. Se deberá considerar un ángulo de salida de moldeo entre 3° y 5°.
4. Se deberá tener en cuenta una contracción en la pieza en el enfriamiento.
5. Por lo general, la superficie de la pieza termoformada será lisa, aunque es posible obtener algunas texturas.
6. En el diseño de la pieza es conveniente incluir radios grandes; es posible obtener aristas, pero podrán causar puntos débiles por acumulación de esfuerzos.

Técnicas de termoformado:

Las técnicas de termoformado pueden ser muy diversas, y se pueden considerar una amplia variedad de procesos, como pueden ser:

- Formado libre ó por gravedad
- Formado mecánico con molde hembra y macho
- Formado libre a presión ó vacío de aire
- Formado a vacío y presión, molde hembra
- Formado a presión con ayuda de pistón, molde hembra
- Formado a vacío con retorno y molde macho
- Formado a presión con ayuda de pistón, molde hembra y vacío

Enfriamiento de piezas termoformadas:

El enfriamiento de una pieza termoformada es tan importante como el calentamiento, pero en algunos casos podrá consumir más tiempo que el calentamiento. Por este motivo es importante seleccionar el método más apropiado.

La mayor parte del calentamiento absorbido durante el ciclo de calentamiento deberá disiparse del plástico antes de que se retire del molde, de otra forma pueden ocurrir distorsiones y alabeos en la pieza. Sí la pieza es formada en un molde macho, se deberá desmoldar antes de que se presente un encogimiento y sea difícil de desmoldar.

La conducción y convección son prácticamente los únicos métodos para disipar el calor, en vista de que la conductividad térmica en los plásticos es baja; un enfriamiento largo se presentará en piezas que tengan un espesor superior de 2.0 mm.

Lo más común es utilizar ventiladores eléctricos para enfriar la pieza; este método tiene la ventaja de que la pieza puede ser enfriada en el molde, la desventaja es que la corriente de aire puede no ser suficiente para enfriar el molde en cada ciclo, haciéndolo no estable.

El enfriamiento de una pieza en contacto con el molde es muy eficiente si éste es de metal y tiene ductos de enfriamiento con recirculación de agua. Se recomienda utilizar en estos casos un volumen suficiente de líquido refrigerante para mantener uniforme la temperatura del molde.

2.2 ESTUDIOS A LA FECHA ESTABLECIDOS

A la fecha se han realizado muchos estudios sobre la nucleación Beta en el polipropileno, sus características y los diferentes compuestos químicos que son utilizados como promotores en este tipo de nucleación, los cuales han sido analizados en pro de tener un conocimiento cabal y apropiado con el fin de encarar de manera más adecuada esta investigación.

En el Anexo 1 se hace un breve recuento-resumen de los principales estudios y/o publicaciones más relevantes que conciernen sobre los objetivos planteados.

De estos se puede resumir que en general se tienen la siguiente lista de agentes nucleantes Beta establecidos:

- a- Dicarboxinamidas, como lo es el producto comercial NJ–Star 100 (N', N'-díciclohexyl-2,6-naphthaleno dicarboxamida)
- b- Quinacridonas (pigmento rojo).
- c- Sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos.
- d- Sales de calcio subérico (Ca-sub) y el ácido pimérico (Ca-pim).
- e- Compuesto amina de acilo.
- f- Agentes comerciales de la empresa mayzo, los cuales son mezclas de diversos compuestos ya divulgados.

Como se enseña en el Anexo 1, principalmente se muestran avances a nivel académico. En estas publicaciones se destacan varios profesores de universidades en China, República Checa, Alemania y EEUU, donde ellos y sus instituciones han avanzado en este tema en mayor medida, destacándose profesores como J. Varga, Feng Luo, Ke Wang, G.W. Ehrenstein, Phil Jacoby, Miroslav Raab y J.X. Li.

Pocas publicaciones muestran avances en procesos productivos, solo las empresas Mayzo y Rika, enseñan algún tipo de avance pero sin ser en el momento altamente comercializados, principalmente por su inestabilidad en proceso y rango estrecho en condiciones de trabajo.

Debido a lo anterior, se analiza que no se ha estudiado exhaustivamente el tema a nivel de procesos productivos comerciales, generando varias incógnitas en conocimiento, incógnitas que deseamos ahondar y profundizar en el proceso de termoformado, donde se analiza un buen potencial.

3. ENSAYOS

Se emplearon las siguientes técnicas analíticas con el fin de lograr los objetivos planteados:

- Basados en análisis termo gravimétricos (TGA) y en las normas ASTM E1641 y ASTM E1877, se analizó la cinética de descomposición por termogravimetría y resistencia térmica del agente nucleante Beta escogido.
- Posteriormente se inyectaron probetas en resina de Polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min (resina que presenta un PDI de 4.71) con el nucleante Beta escogido, para de este modo analizar las propiedades mecánicas (elongación a la cedencia, resistencia máxima a la tensión a la cedencia, módulo de flexión secante 1%, impacto Izod e impacto Gardner), y comparar estos resultados con un agente nucleante Alfa.
- Luego se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA) en la resina polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con el nucleante Beta y se compararon estos resultados con el agente nucleante Alfa.
- A continuación se procedió con el análisis de calorimetría diferencial de Barrido (DSC) a las probetas en la resina Polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con el nucleante Beta, y se comparó con el agente nucleante Alfa.
- En seguida se continuó con la prueba de difracción de rayos X, en la resina Polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con el nucleante Beta y con el agente nucleante Alfa.
- Por último se realizó curvas reológicas de la resina polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con el nucleante Beta, y se comparó con la misma resina sin nucleante alguno.

Para la evaluación de termoformabilidad:

- Se implementó el método de análisis por descolgamiento en la lámina producida con polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con nucleante Beta y se comparó con lámina producida con polipropileno homopolímero MF 3 g/10 min con nucleante Alfa, igual diseño polimérico descrito.

Para el producto termoformado - vaso 16 oz producido- , se realizó:

- Calorimetría diferencial de Barrido (DSC), con el Beta nucleante y su comparación con la configuración Alfa.

Tabla 4: Equipos y ensayos realizados para el presente proyecto

EQUIPO	ENSAYO POR EQUIPO
PLASTOMETRO GOTTFERT	MELT FLOW
CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO DSC-7	DSC
REÓMETRO CAPILAR ROSLAND RH10	CURVAS REOLÓGICAS
REÓMETRO ROTACIONAL DE CONO-PLATO Y PLATO-PLATO REOMETRICS RS-5	CURVAS REOLÓGICAS
ANALIZADOR TERMO GRAVIMÉTRICO PERKIN ELMER TA-7	TGA
INYECTORA ARBURG 370C	INYECCIÓN PROBETAS PROPIEDADES MECÁNICAS
MÁQUINAS UNIVERSAL DE MEDIDAS INSTRON MODELOS 3395	ENSAYOS DE FLEXIÓN Y TENSIÓN
IMPACTADOR IZOD	IMPACTO IZOD
DIFRACTÓMETRO PHILIPS X_PERT MRDX-RAY TA Instruments - DMA	DIFRACTOGRAMA RAYOS X - WAXS DMA (en tensión dinámica: esfuerzo con respecto a la temperatura)
HORNO CON RESISTENCIAS ELECTRICAS	DECOLGAMIENTO LÁMINA

4. RESULTADOS

4.1 CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA Y RESISTENCIA TÉRMICA DEL AGENTE NUCLEANTE BETA ESCOGIDO

Los ensayos a realizar en este proyecto empezaron con el análisis de cinética de descomposición por termogravimetría y resistencia térmica del agente nucleante Beta escogido basados en la prueba de análisis termogravimétrico (TGA).

Estos resultados fueron basados en las metodologías de análisis cinético dadas por las normas ASTM E1641 y ASTM E1877.

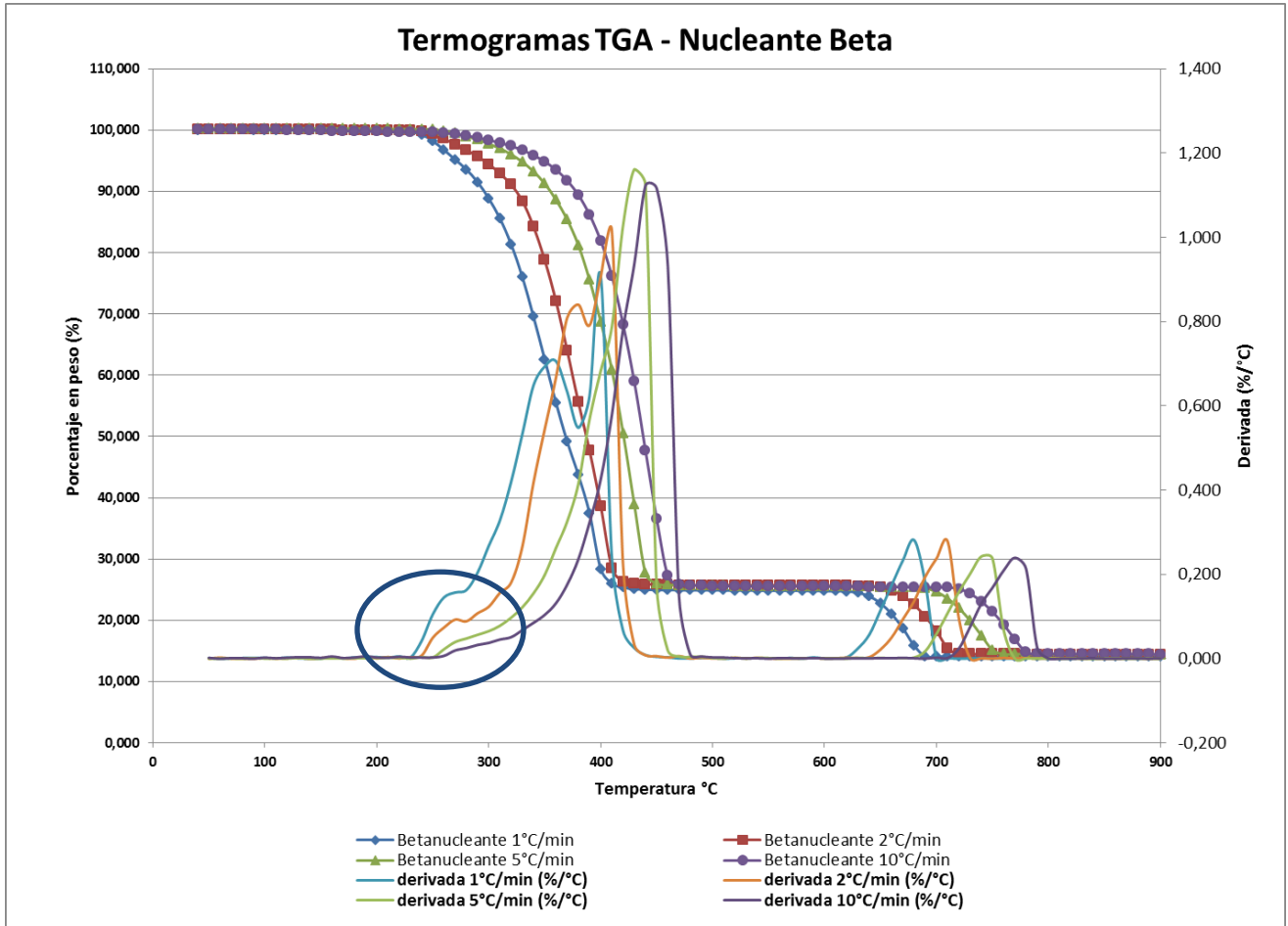
El objetivo de analizar sobre el nucleante Beta escogido la cinética de descomposición por termogravimetría y su resistencia térmica es entender la naturaleza térmica y tiempos de residencia de este nucleante con el fin de dejar establecido los límites y condiciones idóneas de trabajo propios de éste y así mismo las regiones de manejo (de acuerdo al proceso escogido) del Polipropileno en que se incorpore.

El Beta nucleante escogido fue suministrado por Propilco S.A y se empleará en presentación masterbatch en un vehículo de Polipropileno al 75%, con el fin de tener una mejor distribución de éste al ser dosificado.

En la ilustración 40, se presenta el termograma-TGA (ambiente Nitrógeno en todo su rango temperatura) del Beta nucleante escogido usando diferentes ratas de calentamiento, como fueron 1°C/min, 2°C/min, 5°C/min y 10°C/min. Se observa la degradación de partes orgánicas - como el PP usado como vehículo del masterbatch (con sus picos de degradación térmica entre 400 °C y 440 °C, dependiendo de la rata de calentamiento) y su concentración del 75%, y con respecto al Beta nucleante presenta picos de degradación térmica entre 680 °C y 770 °C, igualmente dependiendo estos de las ratas de calentamiento empleadas. La concentración del Beta nucleante es del 25%, quedando un residuo blanco del 15% luego de degradación. Esto demuestra sobre el Beta nucleante su estructura

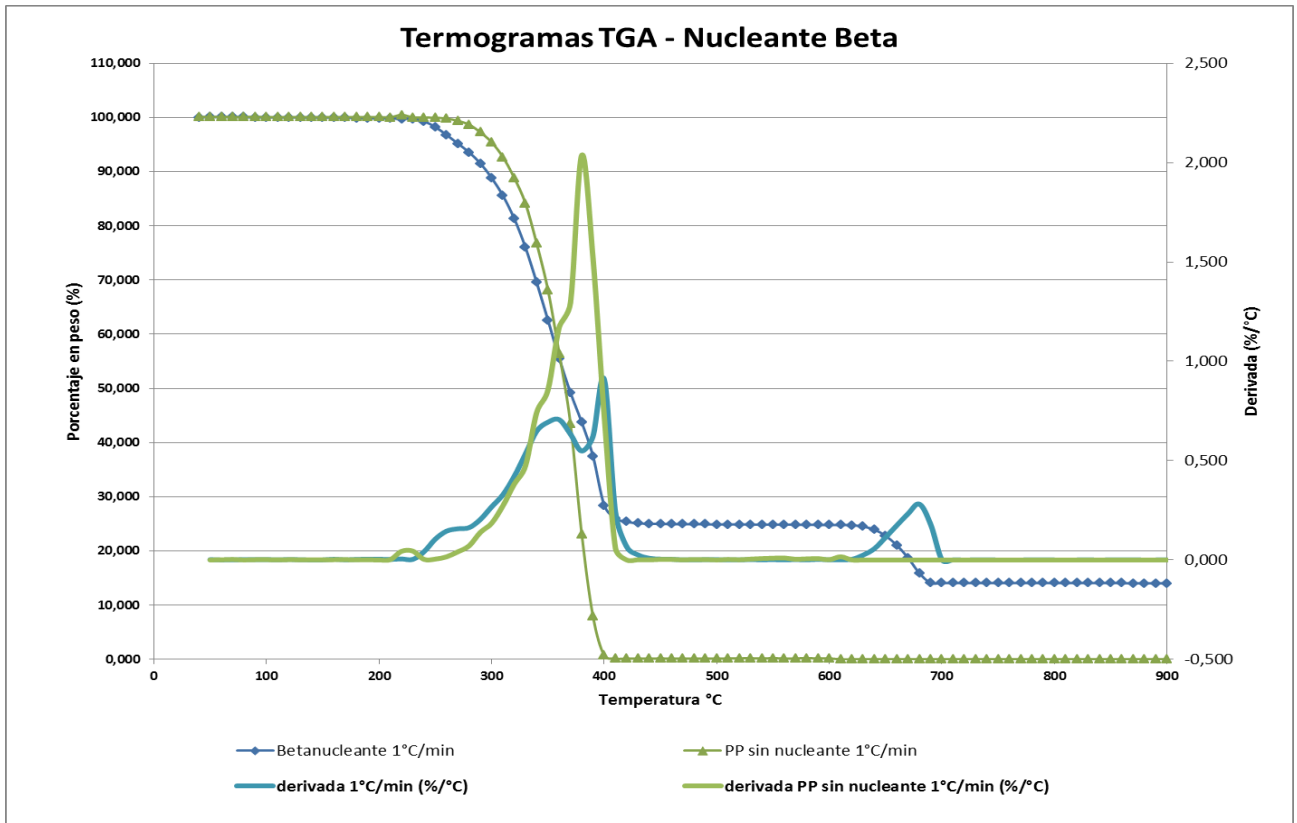
inorgánica, el cual prestará una alta estabilidad térmica en el procesamiento del PP donde sea incorporado.

Ilustración 40. Termogramas del Betanucleante escogido para diferentes ratas de calentamiento.



Como se analiza en el termograma de la ilustración 40, se percibe un inicio de degradación térmica ligeramente temprana e inestable – círculo azul - . Analizando lo anterior, se procedió a realizar una comparación con un PP homopolímero sin agente nucleante alguno y el Beta nucleante escogido en masterbatch a una rata de 1°C/min, ilustración 41.

Ilustración 41. Termogramas del PP homopolímero puro y del Beta nucleante escogido a una rata de calentamiento de 1°C/min



En la ilustración anterior, se analiza el mismo comportamiento entre el PP homopolímero sin nucleante y del Beta nucleante escogido en masterbatch; se puede plantear como hipótesis para explicar este fenómeno, como la degradación térmica de las cadenas cortas ó de alguna cera propia de la resina en la formulación del PP tanto del homopolímero escogido en la comparación como el del PP del vehículo tomado para el masterbatch.

De igual manera se exhibe en la gráfica (ilustración 42) de resistencia térmica por descomposición termogravimétrica, de acuerdo a la norma ASTM E1877, los rangos de descomposición de acuerdo a los tiempos de residencia acordes a las temperaturas mostradas por los termogramas (tabla 5.).

Ilustración 42. Resistencia térmica por descomposición termogravimétrica del Betanucleante escogido (ASTM E1877)

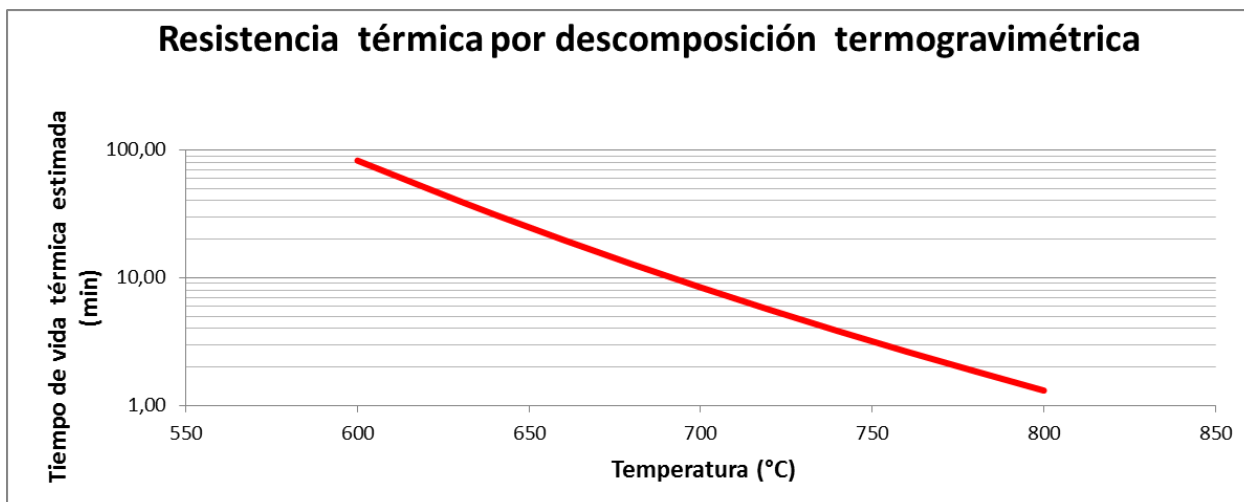


Tabla 5. Resistencia térmica por descomposición termogravimétrica del Betanucleante escogido (ASTM E1877)

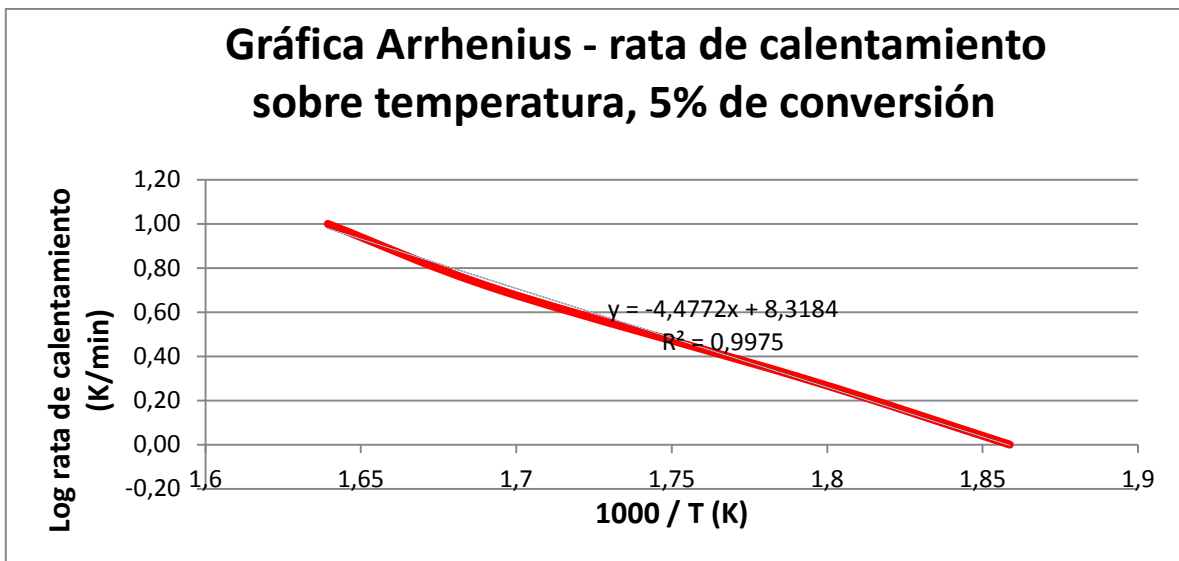
T (°C)	T (K)	log t _f (min)	t _f (min)
600	873	1,92	82,65
640	913	1,49	31,20
680	953	1,11	12,78
720	993	0,75	5,63
760	1033	0,42	2,64
800	1073	0,12	1,31

Degradación térmica entre 250 °C y 450 °C

Basados en los resultados de los termogramas de la ilustración 40 y con el fin de establecer los factores de conversión adecuados para primer rango de degradación térmica, se toma como masa inicial el 100% del porcentaje en peso y como masa final fue tomada el 25.5% del porcentaje en peso; teniendo presente estos datos, se obtienen los valores de energía de activación de Arrhenius y su factor pre-exponencial (tabla 6).

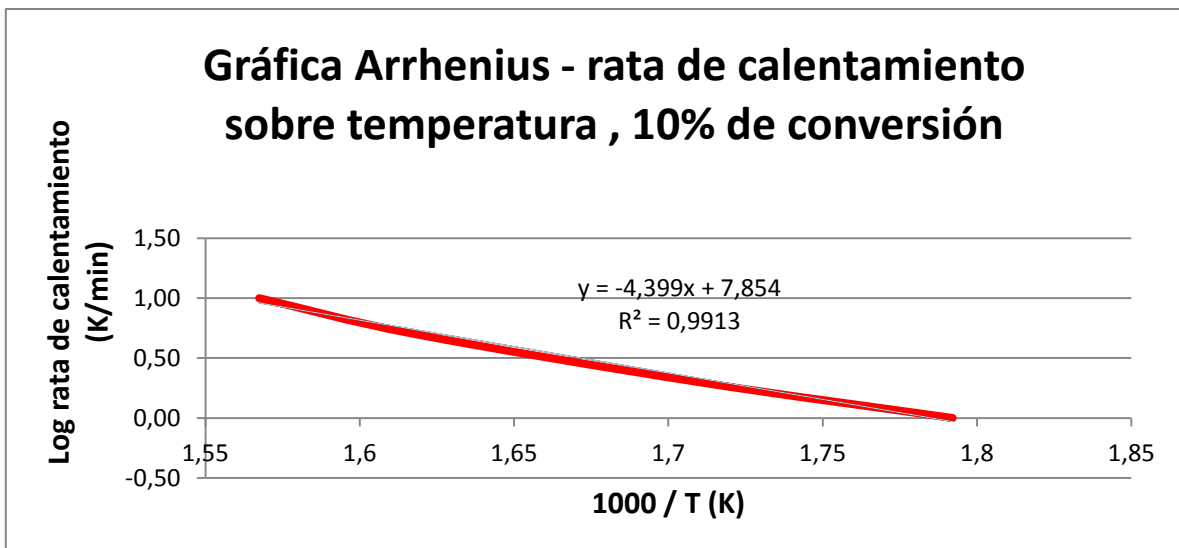
Para el 5% de conversión se obtuvo la correspondiente gráfica de Arrhenius, la cual es base para la obtención de la energía de activación y el factor pre-exponencial, ilustración 43.

Ilustración 43. Gráfica de Arrhenius para 5% de conversión (ASTM E1641)



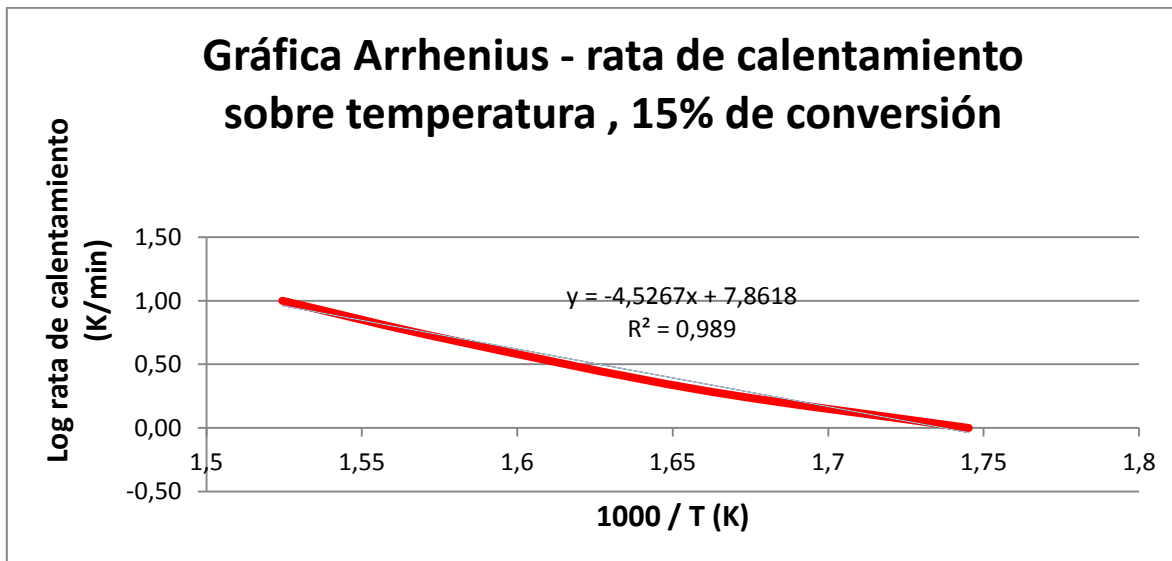
Para el 10% de conversión, ilustración 44.

Ilustración 44. Gráfica de Arrhenius para 10% de conversión (ASTM E1641)



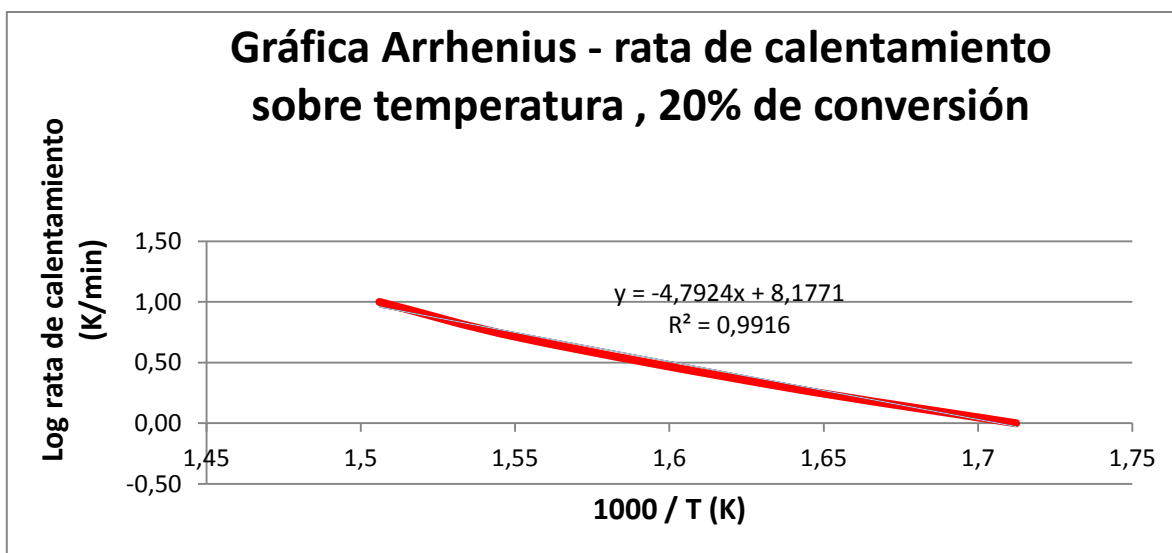
Para el 15% de conversión, ilustración 45.

Ilustración 45. Gráfica de Arrhenius para 15% de conversión (ASTM E1641)



Para el 20% de conversión, ilustración 46.

Ilustración 46. Gráfica de Arrhenius para 20% de conversión (ASTM E1641)



Vale la pena manifestar que la linealidad propia de estos gráficos corrobora la idoneidad de los resultados obtenidos.

Tabla 6. Energía de activación a diferentes factores de conversión, para degradaciones térmicas entre 250°C y 450°C (ASTM E1641)

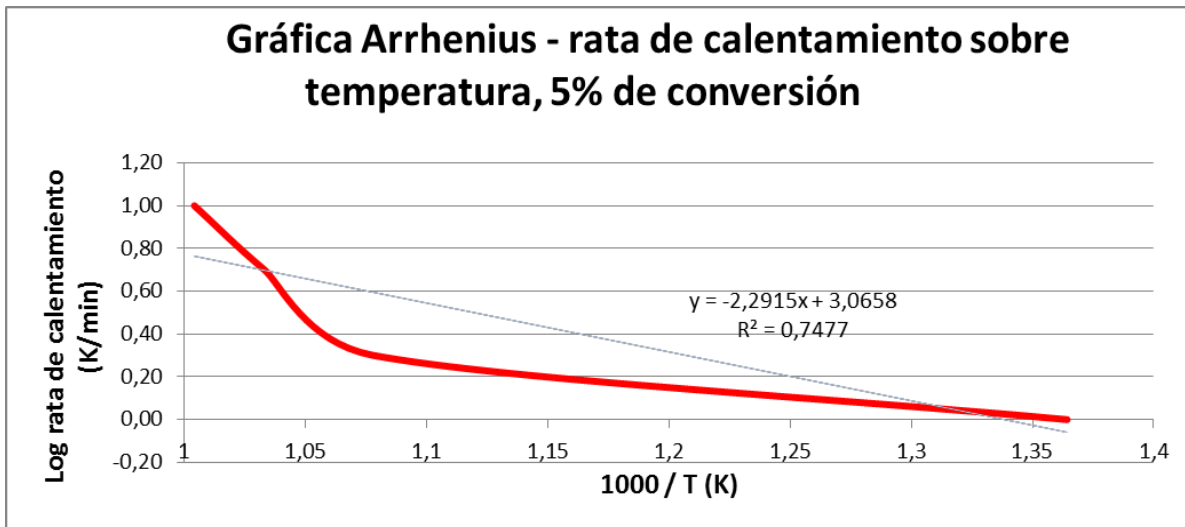
Factor de conversión, %	Energía de Activación, kJ/mol	Log (factor pre-exponencial), 1/min
5	76,12	4,61
10	74,34	4,42
15	76,49	4,62
20	81,31	5,06

Degradación térmica entre 650 °C y 800 °C

De igual manera, basados en los resultados de los termogramas de la ilustración 39 y con el fin de establecer los factores de conversión adecuados para el rango en que se degrada el Beta nucleante escogido, se toma como masa inicial el 25.5% del porcentaje en peso y como masa final fue tomado el 14,5 % del porcentaje en peso; teniendo presente estos datos, se obtienen los valores de energía de activación de Arrhenius y su factor pre-exponencial (tabla 7).

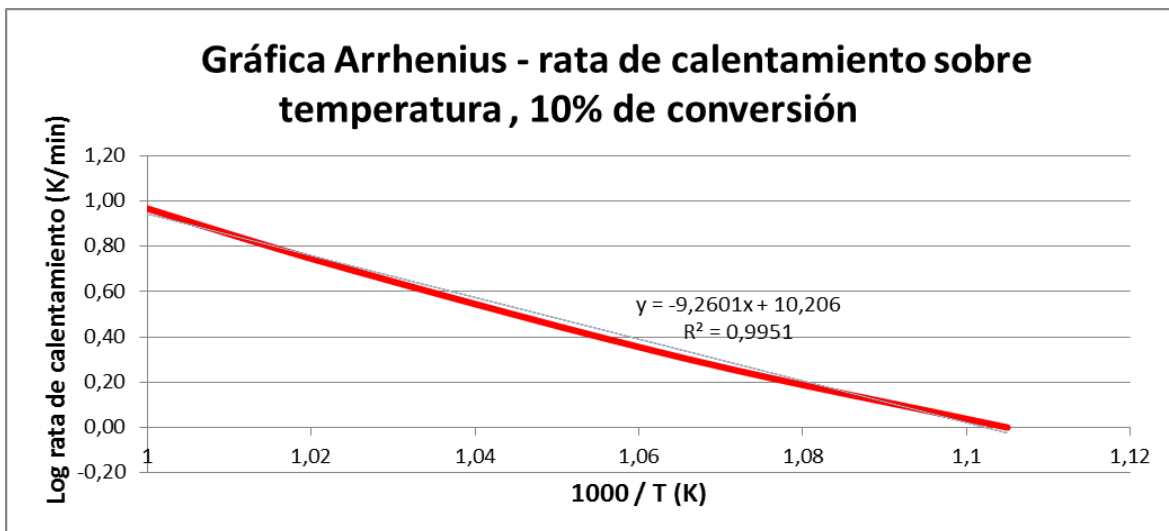
Con respecto al 5% de conversión, se encuentra unos resultados de no-linealidad (no idóneos para establecer una energía de activación y así mismo el factor pre-exponencial), ilustración 47.

Ilustración 47. Gráfica de Arrhenius para 5% de conversión (ASTM E1641)



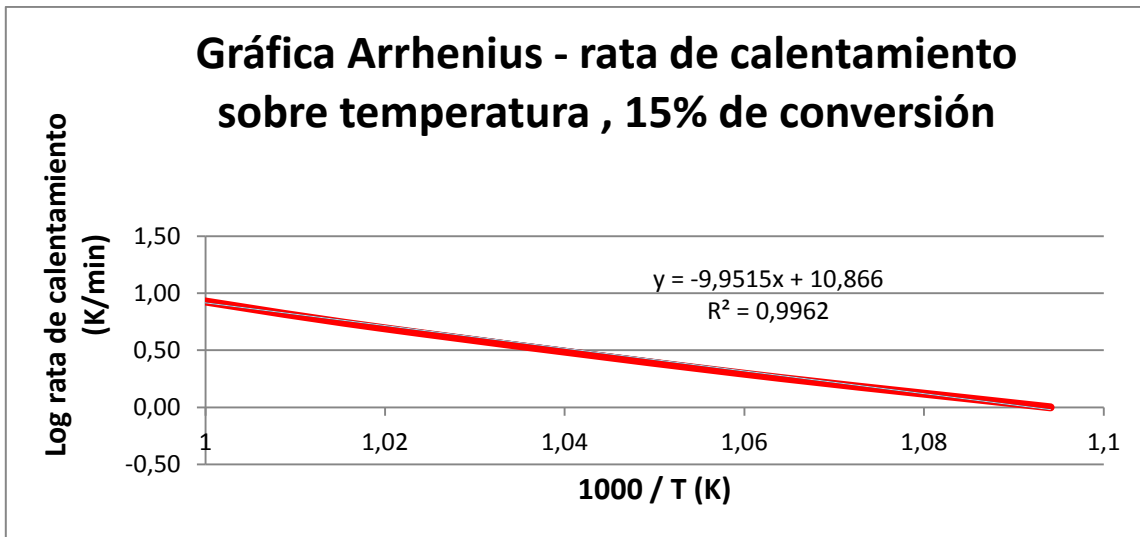
Para el 10% de conversión se obtuvo la correspondiente gráfica de Arrhenius, la cual es base para la obtención de la energía de activación y el factor pre-exponencial, ilustración 48.

Ilustración 48. Gráfica de Arrhenius para 10% de conversión (ASTM E1641)



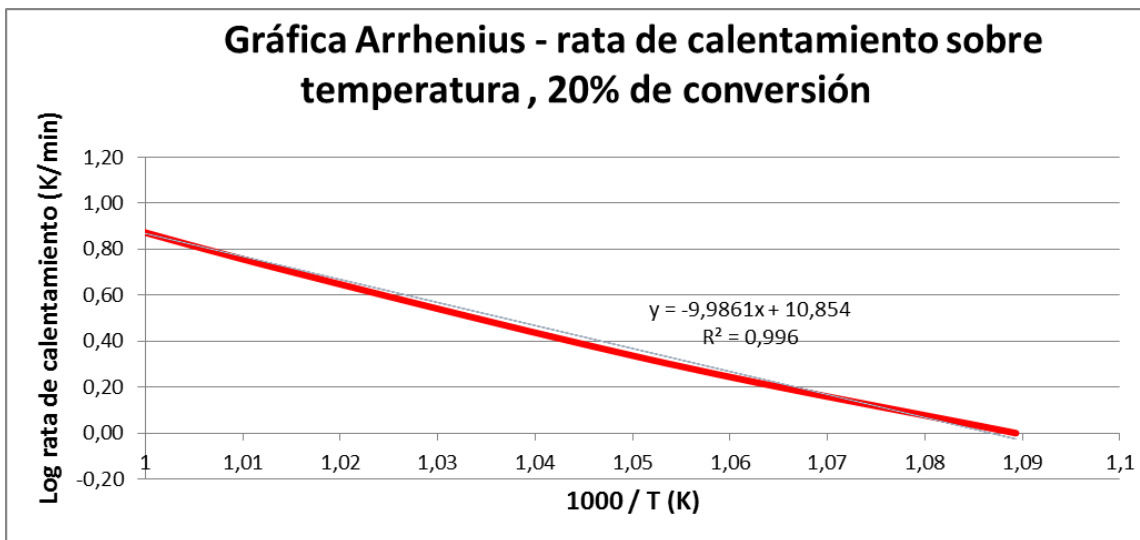
Para el 15% de conversión, ilustración 49.

Ilustración 49. Gráfica de Arrhenius para 15% de conversión (ASTM E1641)



Para el 20% de conversión, Ilustración 50.

Ilustración 50. Gráfica de Arrhenius para 20% de conversión (ASTM E1641)



Cabe recordar que la linealidad propia de estos gráficos corrobora la idoneidad de los resultados obtenidos.

Tabla 7. Energía de activación a diferentes factores de conversión, para degradaciones térmicas entre 650°C y 800°C (ASTM E1641)

Factor de conversión, %	Energía de Activación, kJ/mol	Log (factor pre-exponencial), 1/min
10	161,40	6,76
15	174,18	7,39
20	174,79	7,53

Como se conoce, la energía de activación representa el salto de energía que es preciso vencer para iniciar un determinado proceso. Para el caso que nos ocupa, el proceso es la transición entre el estado amorfo – fundido del PP y la degradación de sus moléculas, y con respecto a la parte del Beta nucleante escogido es la reacción térmica del compuesto inorgánico como tal.

Por otro lado, si analizáramos el proceso de cristalización de los polímeros semicristalinos, el proceso es controlado por un factor estático (influenciado por la energía libre la cual es una barrera a la nucleación) y un factor dinámico el cual es relacionado con la energía de activación para el transporte de los segmentos macromoleculares del PP fundido en las uniones con la superficie de crecimiento del cristal en toda la fase.

Para este proyecto se utilizó un compuesto para llevar el nucleante Beta escogido dentro un vehículo de PP, ya que esto promueve una mejor distribución, y así mismo promueve una adecuada interacción entre el agente nucleante y los segmentos de polipropileno lo cual facilita el proceso de crecimiento de cristales; los valores de la energía de activación para el nucleante Beta (segundo pico degradación) son mayores comparadas con el segmento de compuestos orgánicos (primer pico), enseñando de este modo que la energía necesaria para degradar el PP es menor que la energía para la reacción de transformación del compuesto inorgánico del Beta Nucleante escogido como tal, concluyendo de esta forma que la estabilidad térmica a la transformación del Beta Nucleante es mayor que el PP, siendo adecuado para cualquier proceso de procesamiento de PP.

4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Como segundo pasó se procedió a incorporar el masterbatch del agente nucleante Beta escogido en un PP homopolímero de MF 3 g/10 min (PDI de 4.71) y producir una resina de PP con éste nucleante Beta al igual que la producción de una resina de PP misma base reológica pero con nucleante Alfa.

Las propiedades mecánicas de las dos resinas producidas de PP mencionadas, comparando con una resina misma base reológica pero sin nucleante alguno, se pueden ver en la tabla 8, al igual que los intervalos de confianza para los datos tomados (ilustraciones 51, 52, 53, 54 y 55).

Tabla 8: Propiedades mecánicas de PP Homopolímero con nucleante Alfa, Beta y sin nucleante.

Formulaciones Homopolímero (MF 3,3 g/10 min)	Unidades	Homopolímero MF 3,3 g/10 min sin Nucleante	Homopolímero MF 3,3 g/10 min, con 500 ppm de Nucleante Alfa	Homopolímero MF 3,3 g/10 min, con 3000 ppm de Nucleante Beta	Método ASTM
Índice de Fluidez (230 °C, 2.16 kg)	g/10 min	3,3	3,3	3,3	D 1238
Resis. Máx. a la Tracción (50 mm/min)	psi	4 976	5 584	4 408	D 638
Elongación (50 mm/min)	%	8,9	7,6	9,1	D 638
Módulo de Flexión (1.3 mm/min)	kpsi	212,17	261,12	211,30	D 790
Impacto Izod a (23°C)	pie.lb/pulg	0,78	0,7	3,12	D 256
Impacto Gardner a (23°C)	lb-pulg	19	23	240	D 5420

Ilustración 51. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Resistencia Máxima a la Tracción (50 mm/min)

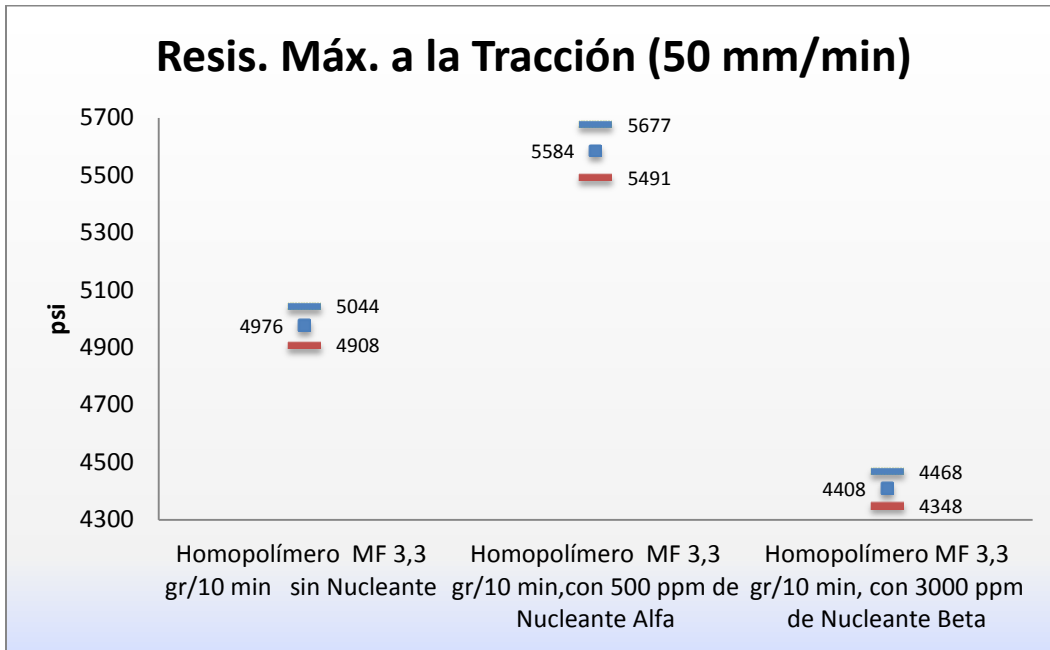


Ilustración 52. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Elongación a la Cendencia (50 mm/min)

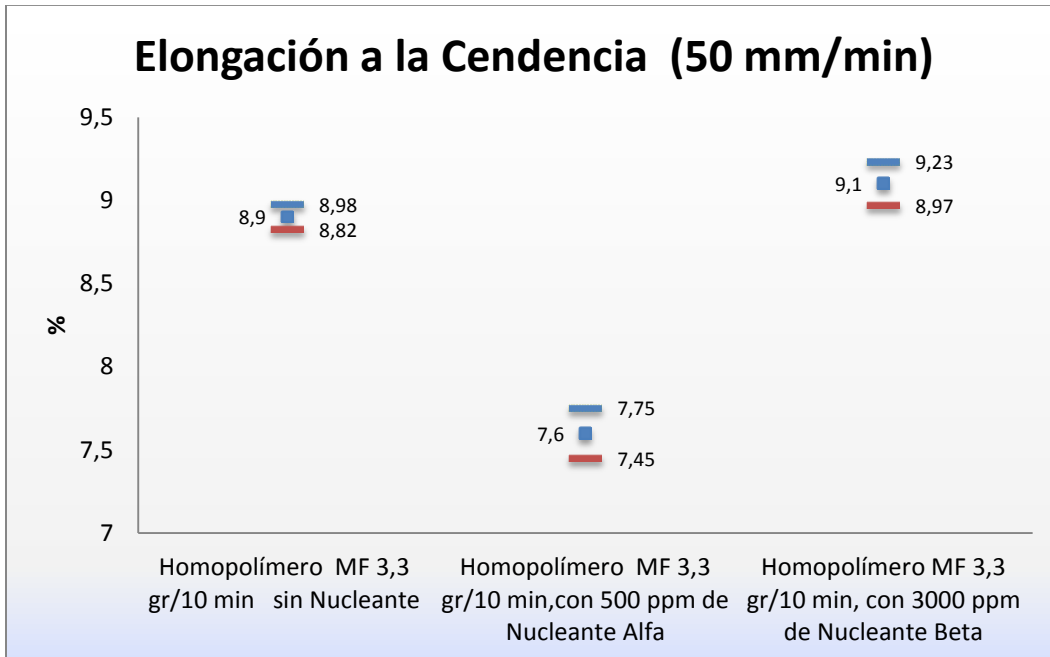


Ilustración 53. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Módulo de Flexión (1,3 mm/min)

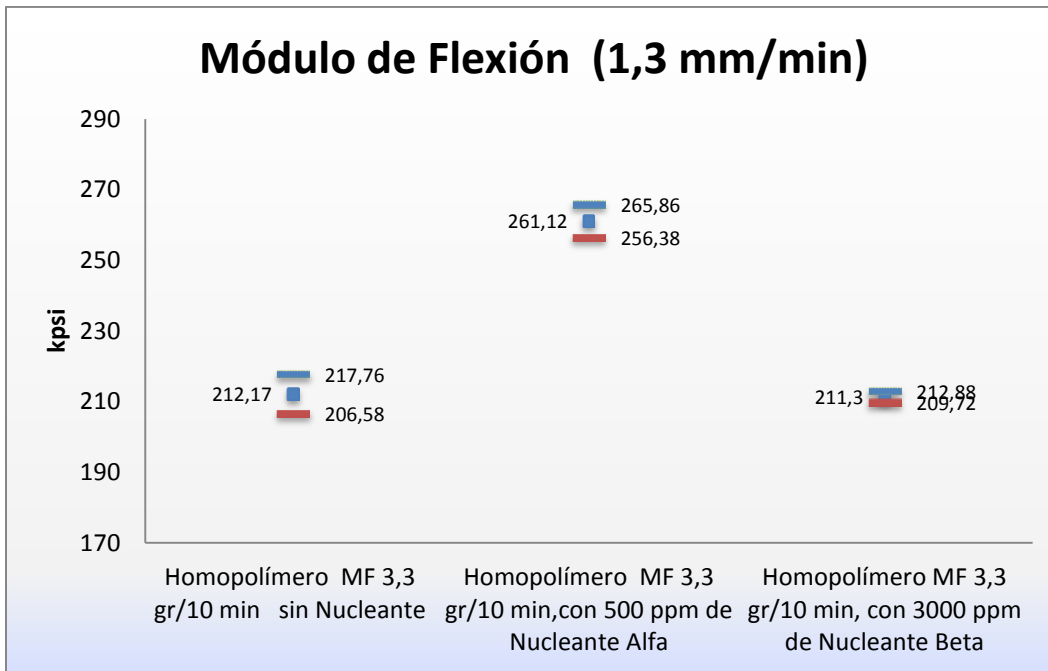


Ilustración 54. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Impacto Izod (23°C)

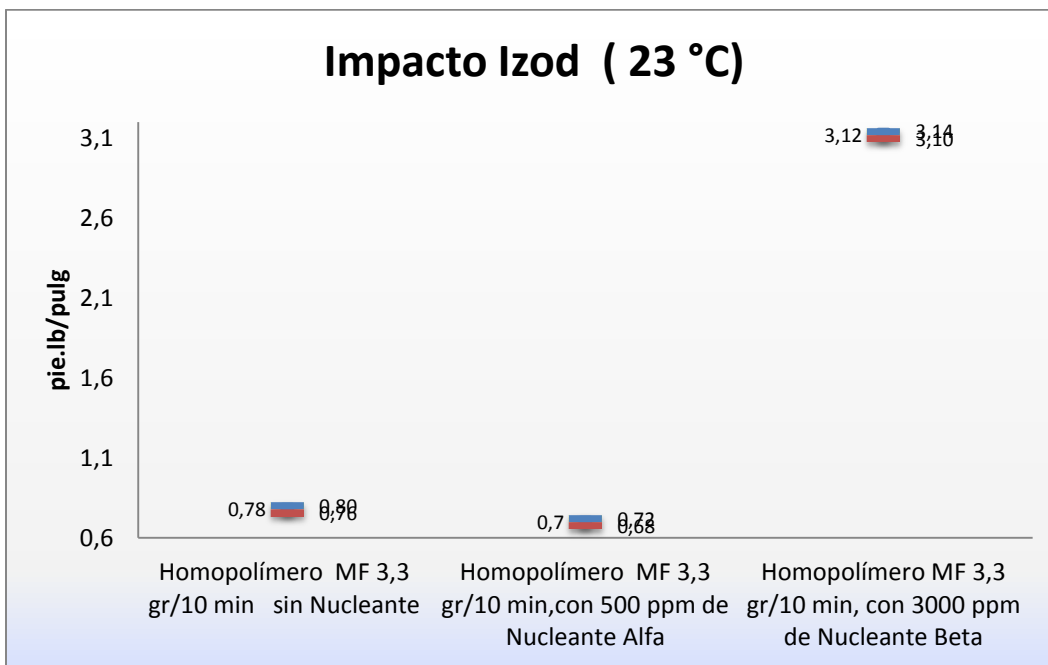
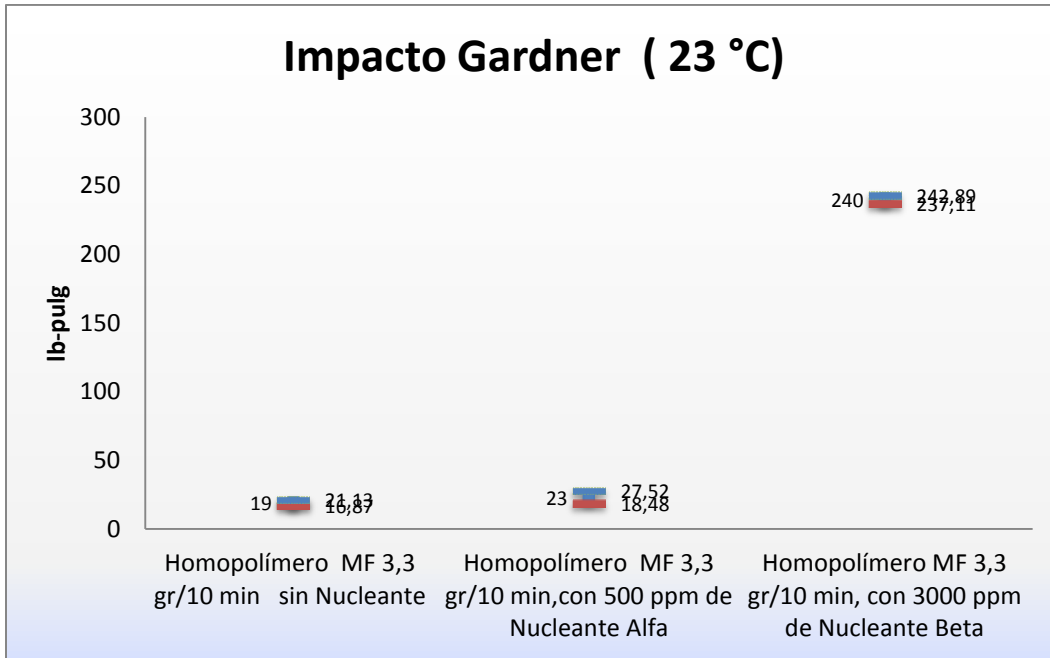


Ilustración 55. Gráfica intervalos de confianza (5% de riesgo) de Impacto Gardner (23°C)



4.3 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

Los resultados del Análisis Dinámico Mecánico en tensión (esfuerzo con respecto a la temperatura) para las muestras de Homopolímero MF 3 g/10 min sin nucleante, con nucleante Alfa en 500 ppm y con nucleante Beta en 3000 ppm, se enseñan en la ilustración 56 e ilustración 57:

Ilustración 56: DMA - Tan Delta para PP Homopolímero sin nucleante, con nucleante Alfa y Beta

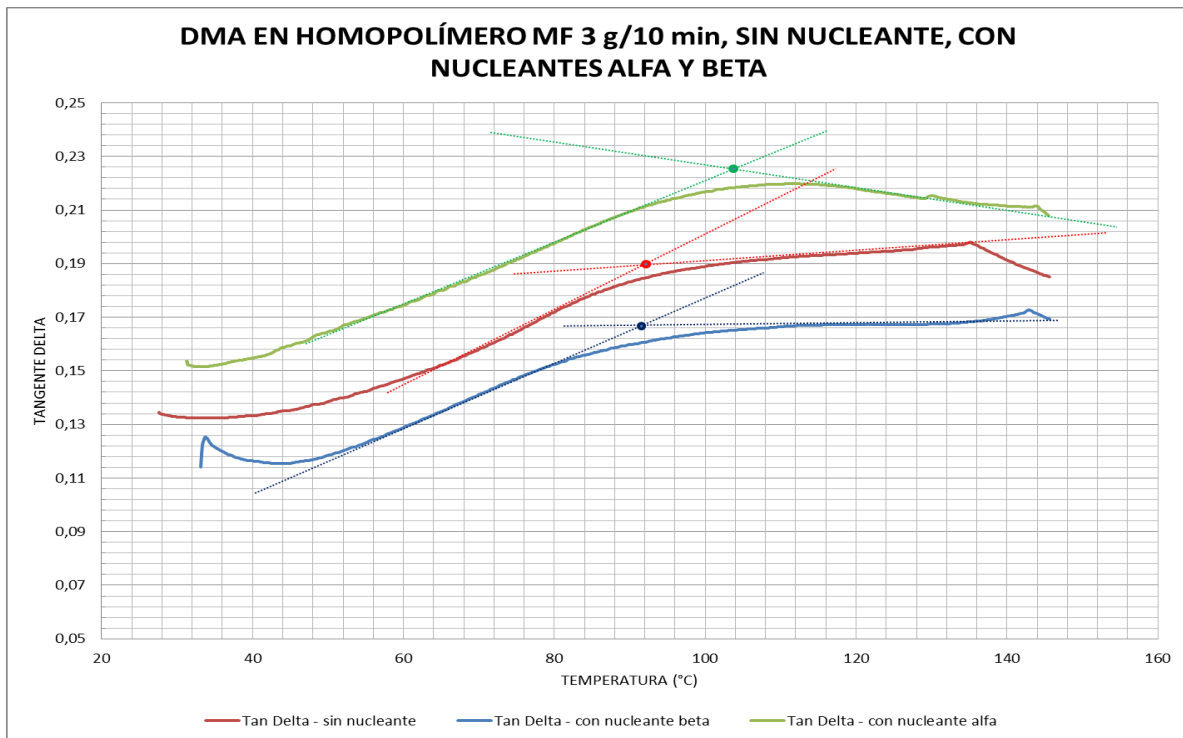
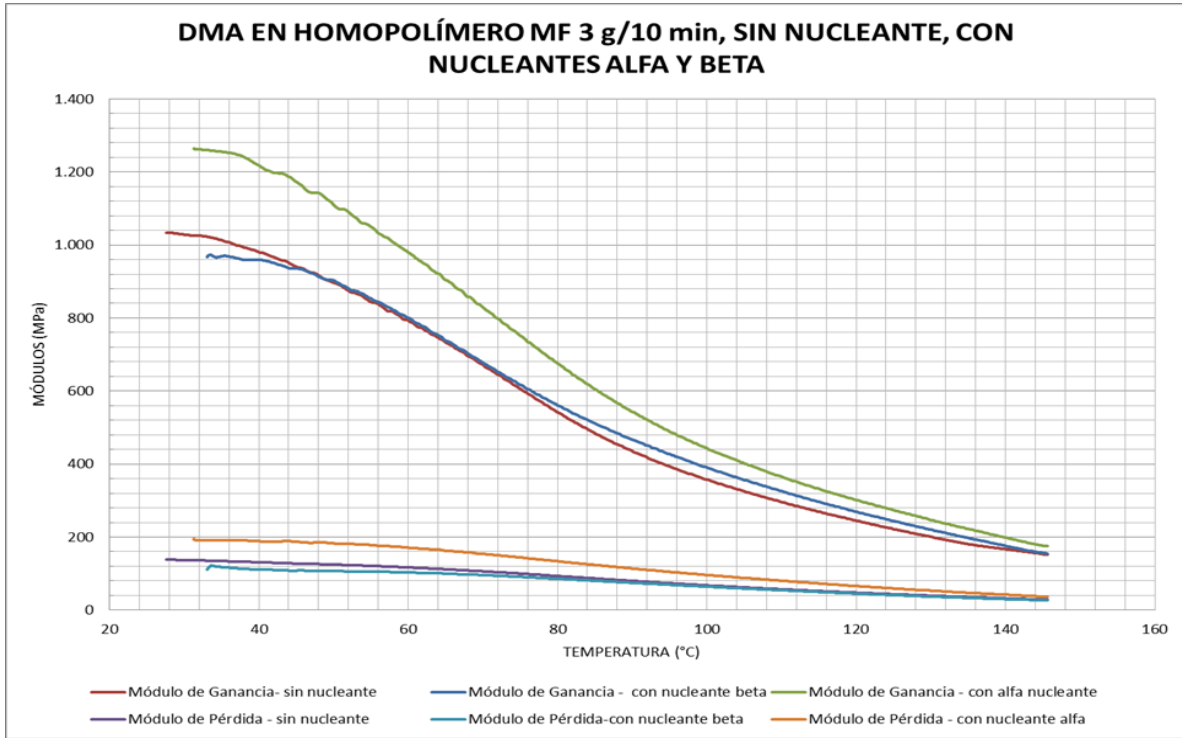


Ilustración 57. DMA – Módulo de Perdida y Módulo de Ganancia para PP Homopolímero sin nucleante, con nucleante Alfa y Beta



4.4 ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los resultados de DSC para las tres resinas manifestadas, se pueden apreciar en la tabla 9.

Los termogramas presentados hacen parte del segundo calentamiento después de efectuado el correspondiente borrado térmico, de esta forma todo el comportamiento mostrado es debido a la resina y no a la historia térmica propia de las probetas inyectadas.

Tabla 9. Datos DSC de PP Homopolímero con nucleante Alfa, Beta y sin nucleante.

Formulaciones Homopolímero (MF 3,3 g/10 min)	Unidades	Homopolímero MF 3,3 g/10 min sin Nucleante	Homopolímero MF 3,3 g/10 min con 500 ppm de Nucleante Alfa	Homopolímero MF 3,3 g/10 min con 3000 ppm de Nucleante Beta
Temperatura de Fusión 1	°C	162,80	166,25	169,19
Temperatura de Fusión 2	°C	-----	-----	154,01
Temperatura de Cristalización	°C	122,54	132,03	123,74
Cristalinidad	%	62,82	66,78	58,17
Temperatura Onset	°C	158,30	151,11	145,03
Temperatura Offset	°C	168,30	170,54	17365
Entalpía	J/g	103,60	110,20	95,60

Ilustración 58. DSC PP Homopolímero con 500 ppm de nucleante Alfa

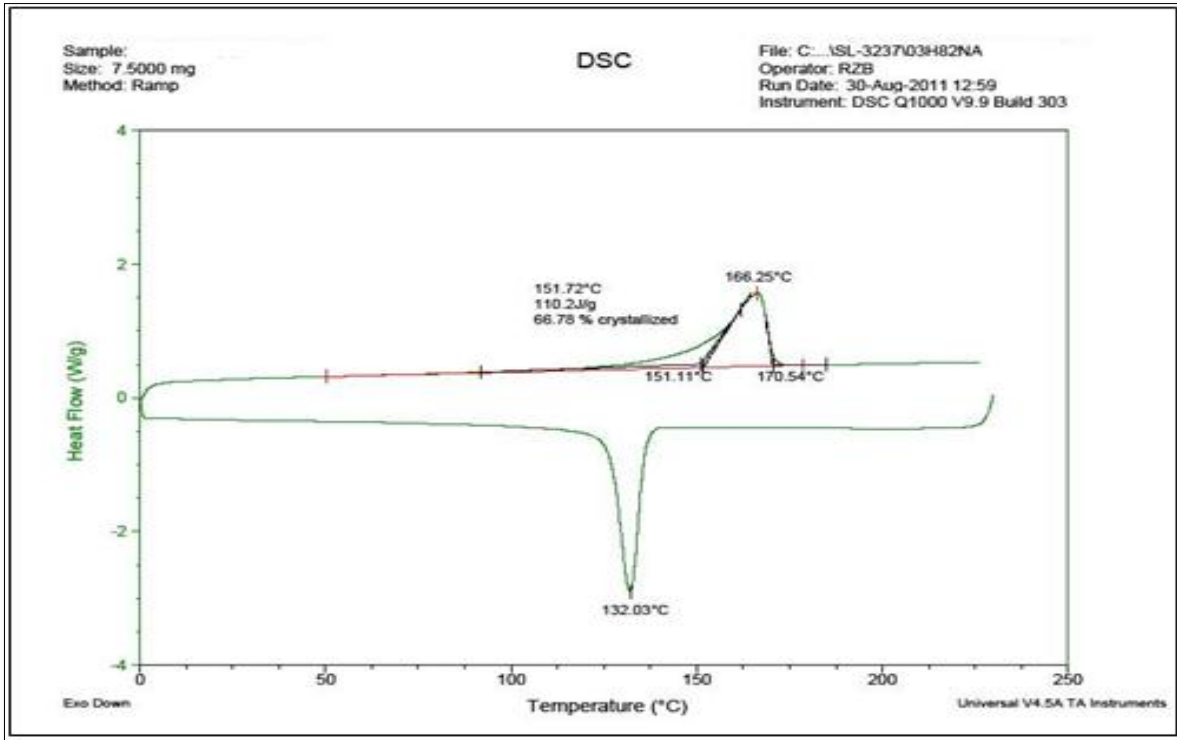


Ilustración 59. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta

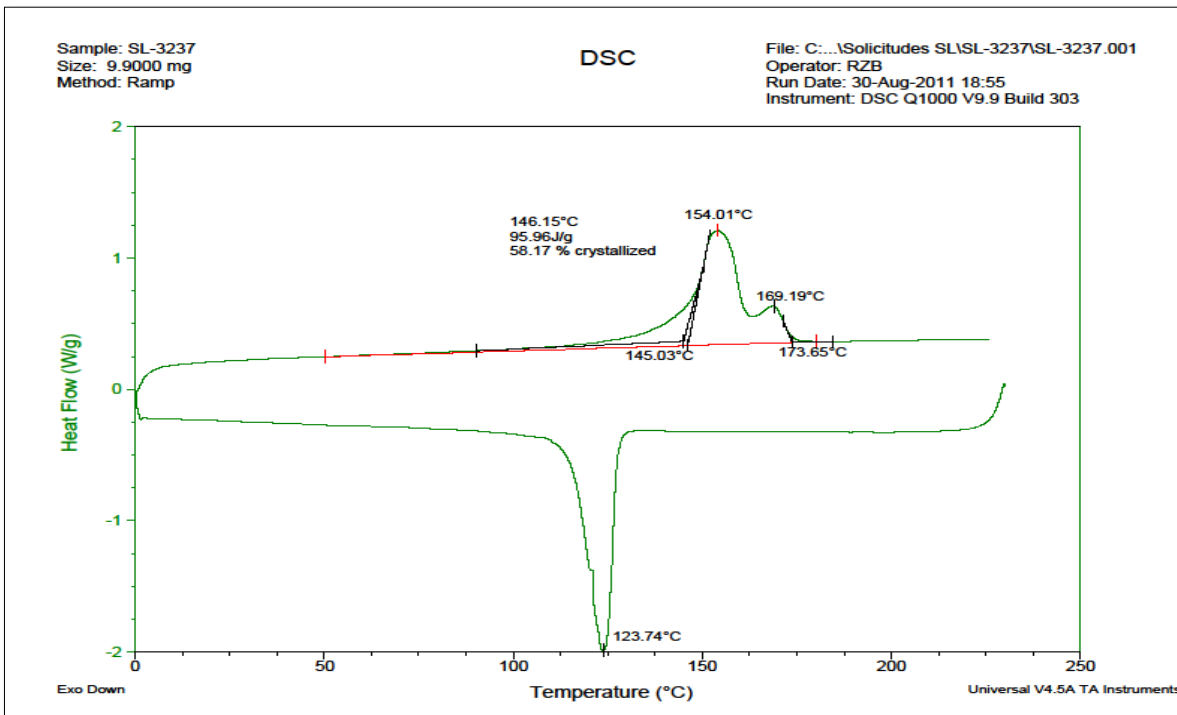
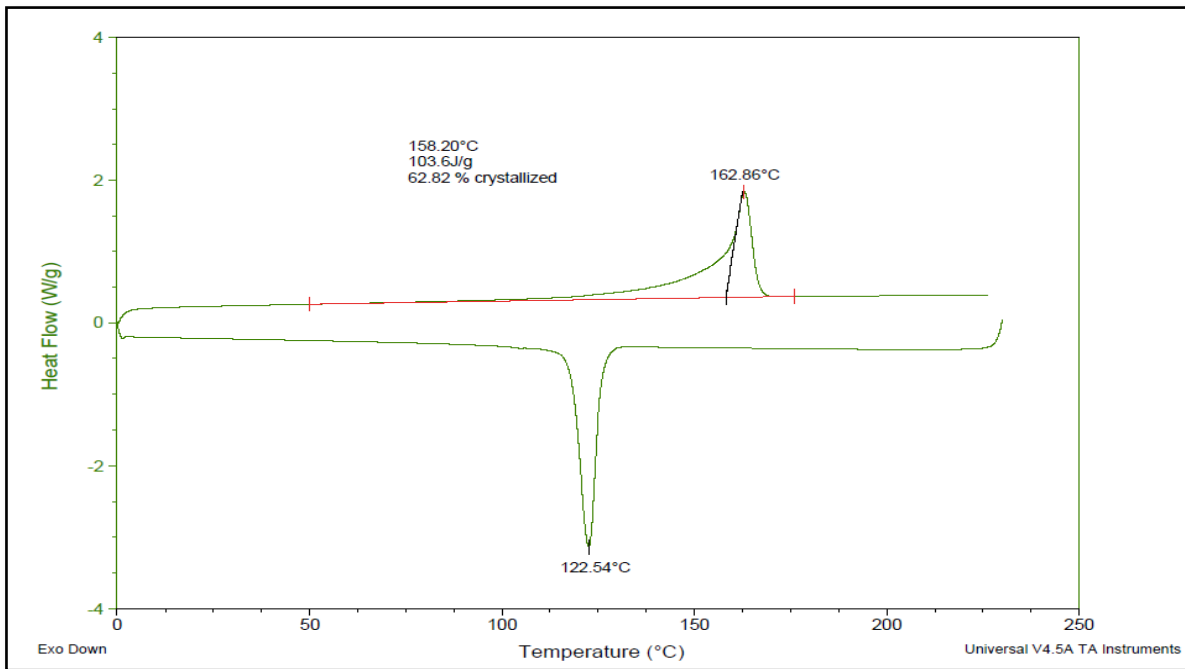


Ilustración 60. DSC PP Homopolímero sin nucleante



Analizando detalladamente el gráfico DSC de la resina con nucleante Beta, encontramos las entalpias de fusión (áreas), puntos de fusión, porcentaje de cristalinidad total y Alfa (X_α) – Beta (X_β), y la cristalinidad relativa Beta (θ_β) (detalle en la ilustración 61 y los valores en la tabla 10):

Ilustración 61. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta, detallado

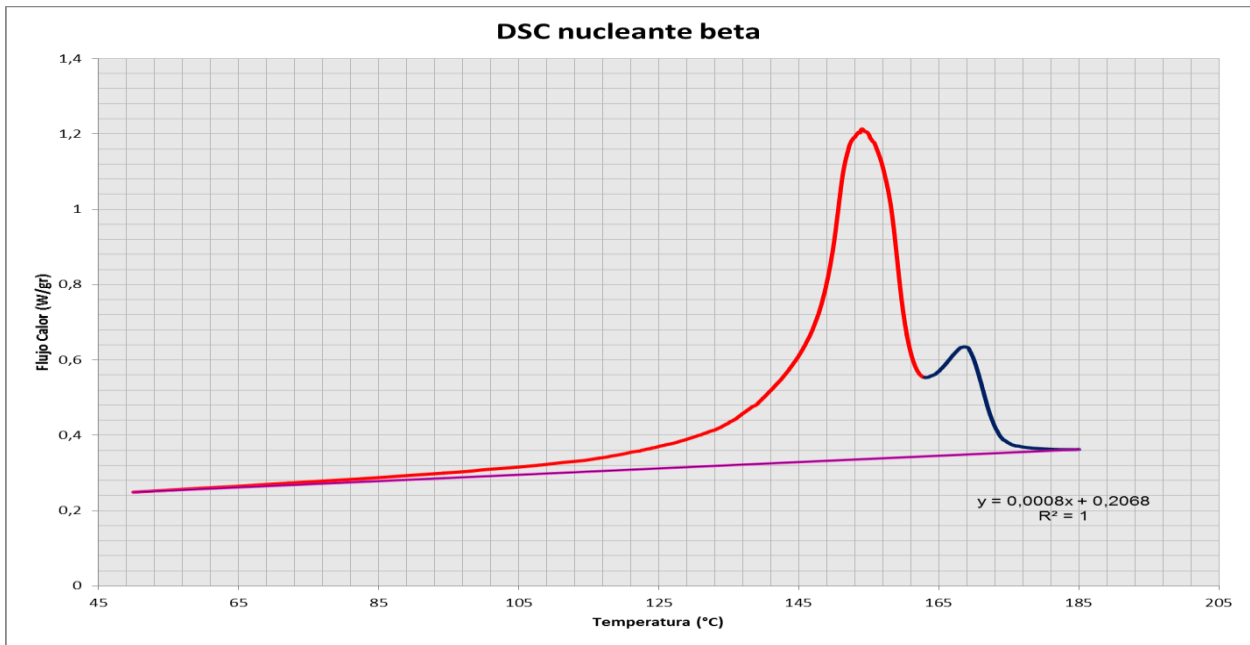


Tabla 10. DSC PP Homopolímero con 3000 ppm de nucleante Beta, valores obtenidos

	ΔH alfa (J/g)	ΔH beta (J/g)	Punto fusión alfa (°C)	Punto fusión beta (°C)	X alfa (%)	X beta (%)	X (%)	θ beta (%)
Muestra Beta nucleante	15,2	86,6	156	167	9,0%	51,4%	60,4%	85,1%

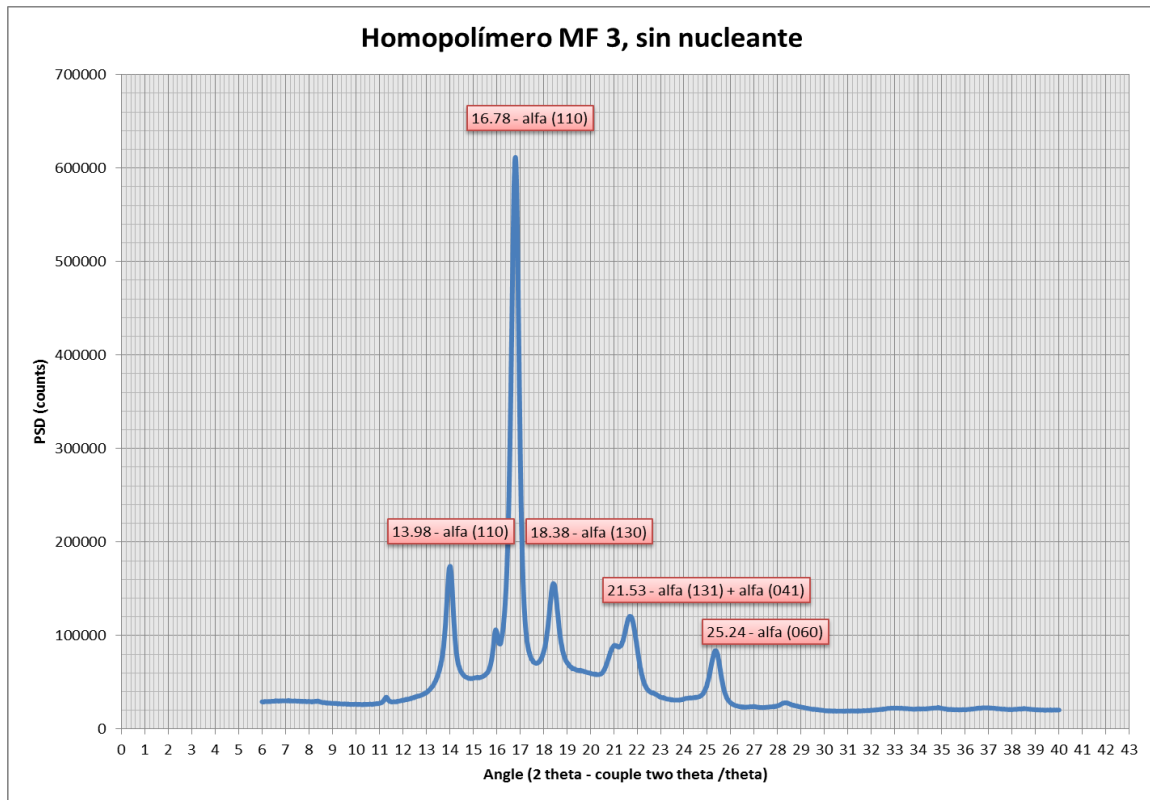
4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS – X

Igualmente se realizaron difractogramas a las muestras de resina homopolímero sin nucleante, con nucleante Alfa y nucleante Beta (igual base reológica).

Estas medidas fueron hechas en un difractómetro Philips X_PERT MRDX-ray.

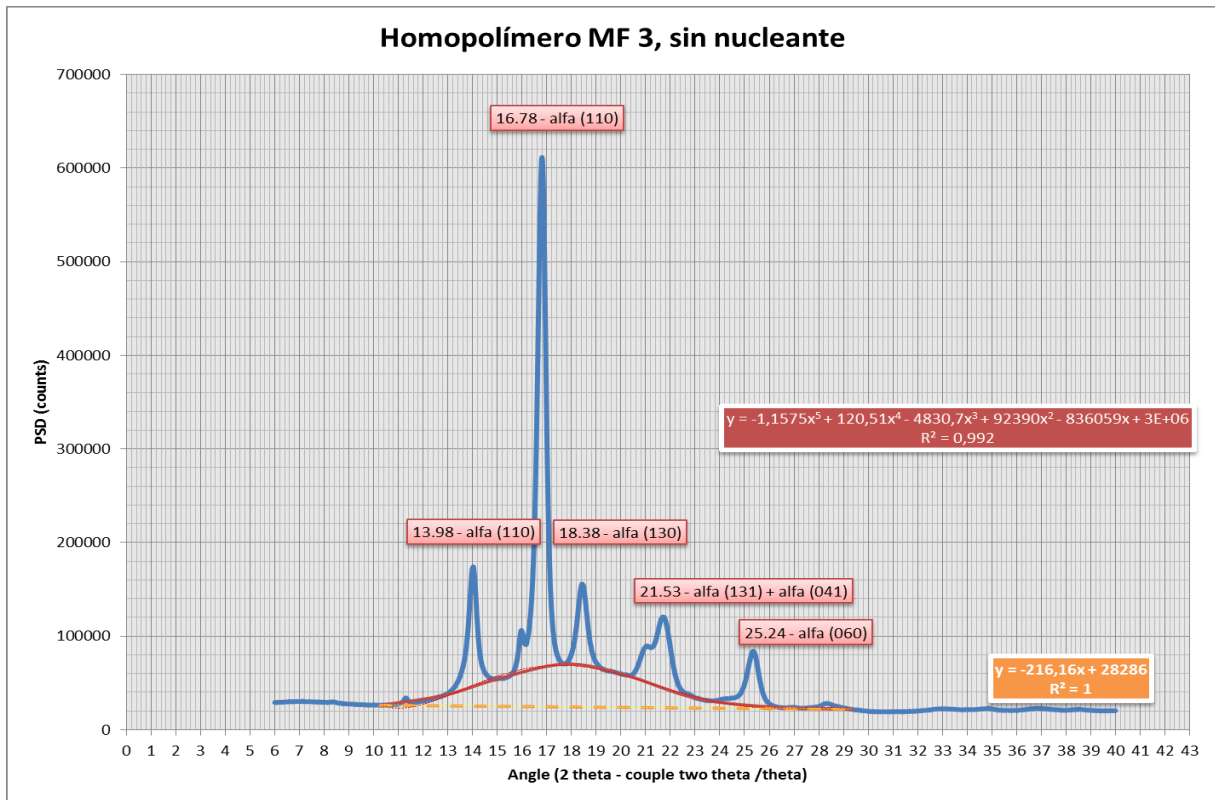
El difractograma de la muestra sin nucleante se enseña en la ilustración 62:

Ilustración 62. Difractograma de PP Homopolímero sin nucleante



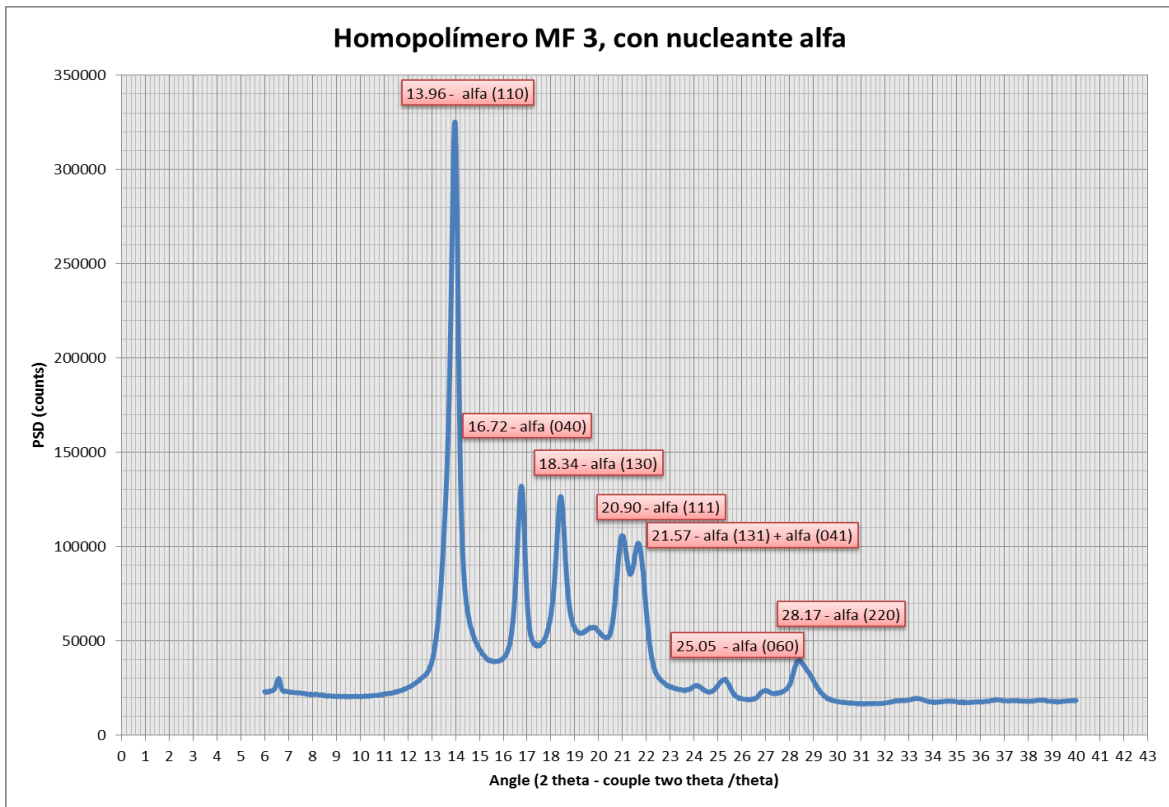
Teniendo presente el concepto de la ilustración 20, se tiene una cristalinidad (Alfa) del 59,4% (áreas bajo a curva de los reflejos de Braggs para picos cristalinos Alfa), ilustración 63:

Ilustración 63. Difractograma de PP Homopolímero sin nucleante-áreas cristalinas/amorfas.



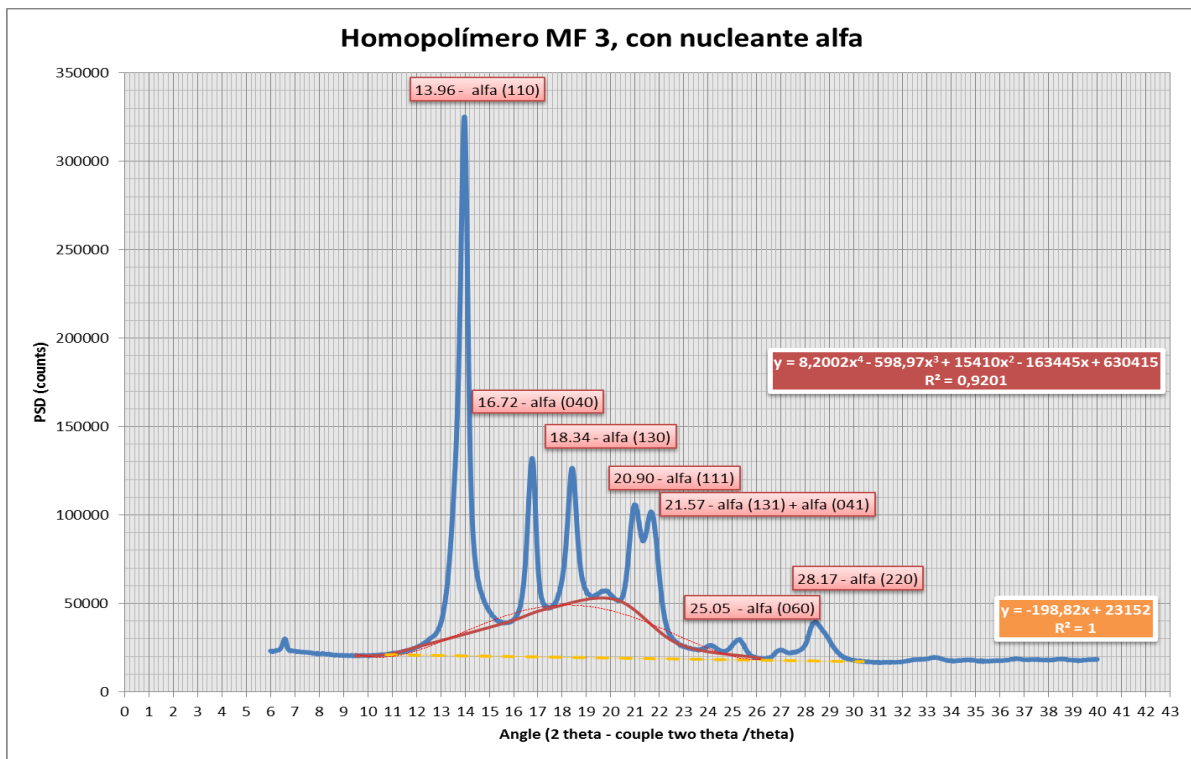
El difractograma de la muestra con nucleante Alfa, se enseña en la ilustración 64:

Ilustración 64. Difractograma de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa



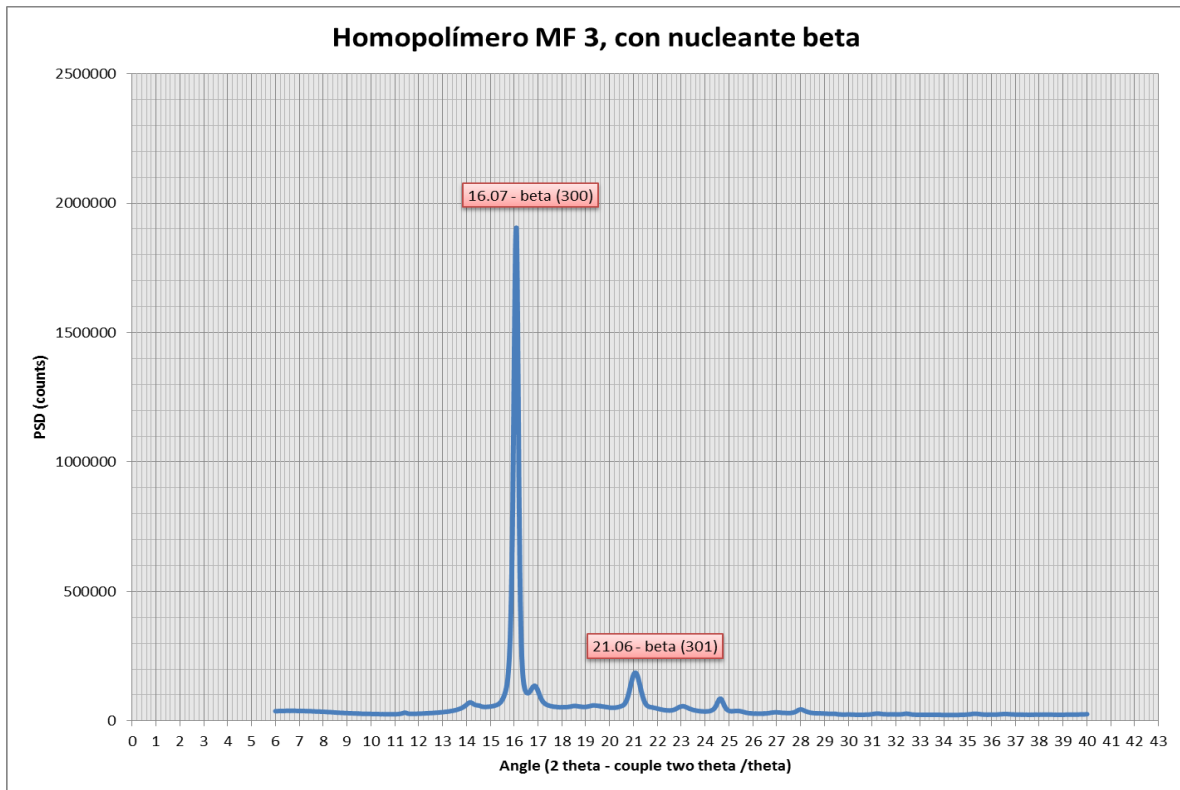
Igualmente, teniendo presente el concepto de la ilustración 20, se tiene una cristalinidad (Alfa) del 60,9% (áreas bajo a curva de los reflejos de Bragg para picos cristalinos Alfa), ilustración 65:

Ilustración 65. Difractograma de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa-áreas cristalinas/amórfas.



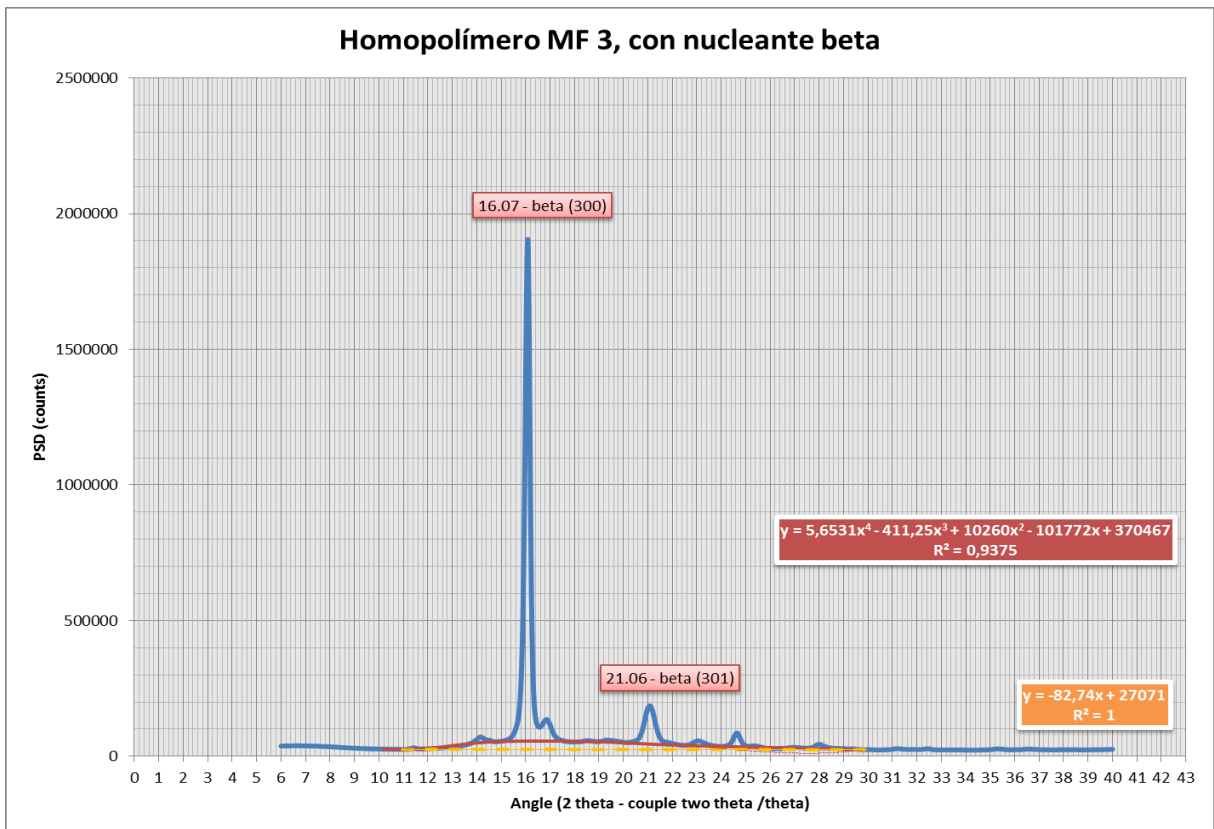
Por último, el difractograma para la muestra con nucleante Beta, se enseña en la ilustración 66:

Ilustración 66. Difractograma de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta



Así mismo, teniendo presente el concepto de la ilustración 20, se tiene un porcentaje de cristalinidad total del 77,7%, dividido en 12,9% para la cristalinidad Alfa (X_{α}) y 64,8% para la cristalinidad Beta (X_{β}); la cristalinidad relativa Beta (θ_{β}) es del 83,3% (áreas bajo a curva de los reflejos de Braggs), ilustración 67:

Ilustración 67. Difractograma de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta-áreas cristalinas/amorfas.



4.6 CURVAS REOLÓGICAS

En las ilustraciones 68, 69 y 70, se muestran las curvas reológicas del PP homopolímero escogido MF 3 g/10min con agente nucleante Beta y se compara con la misma resina sin nucleante alguno, para 190°C, 210°C y 230°C.

Ilustración 68. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 190°C

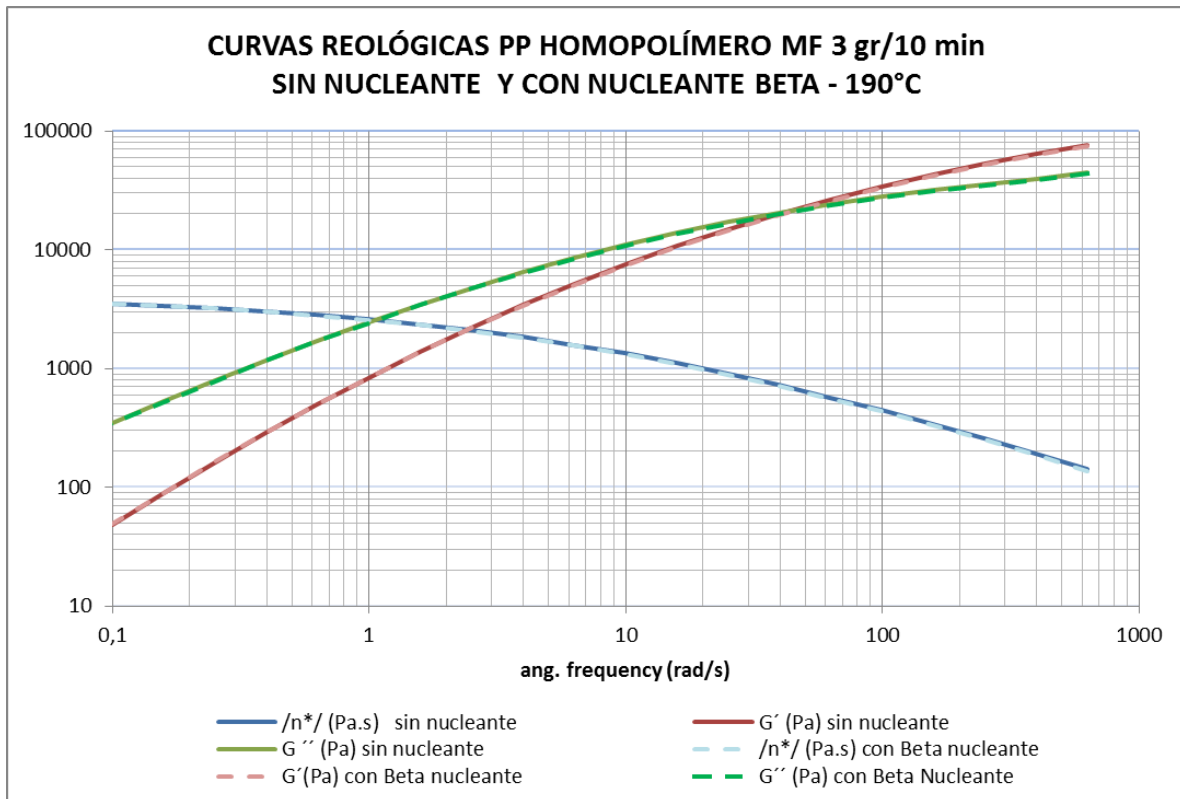


Ilustración 69. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 210°C

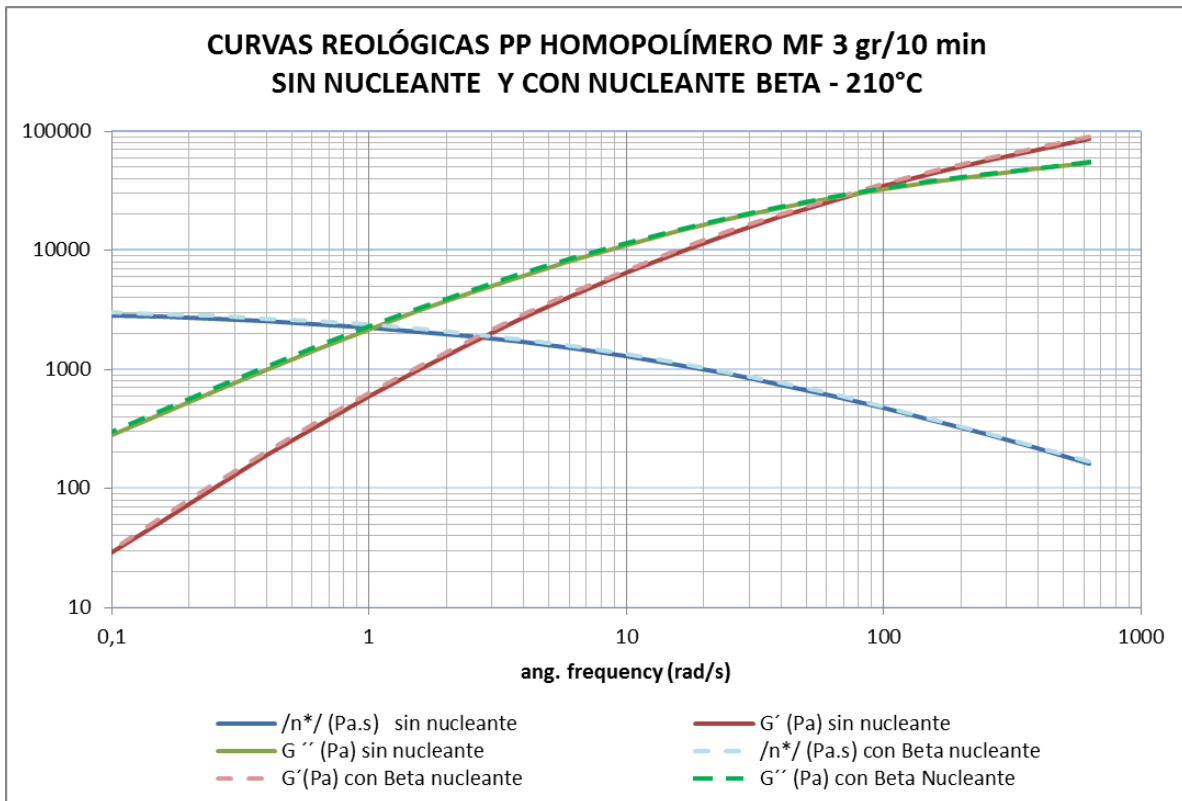
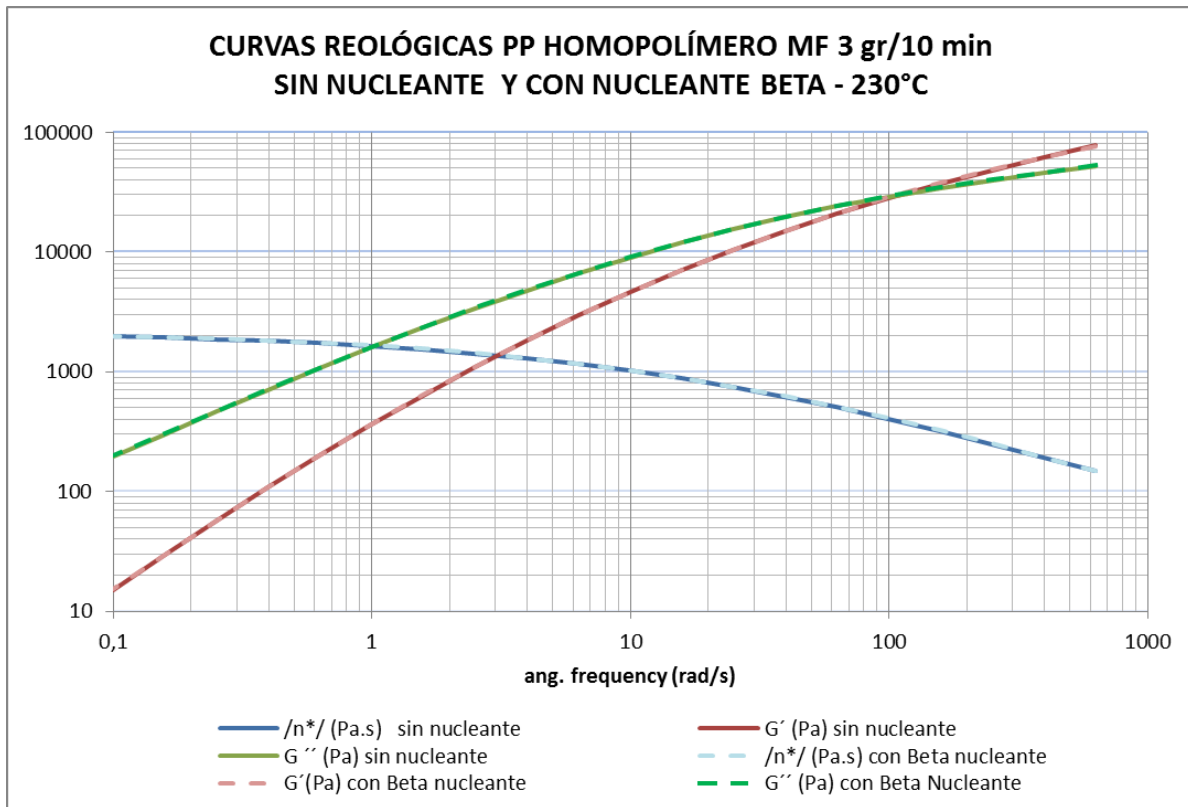


Ilustración 70. Curvas reológicas de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta y sin nucleante a 230°C



En estas curvas se puede analizar que reológicamente el agente nucleante Beta escogido no presenta modificación alguna sobre la resina de PP homopolímero, lo cual es coherente ya que en estado fundido no se tiene configuración cristalina alguna.

4.7 PRUEBA DE DESCOLGAMIENTO

Se tomó una muestra de lámina de 2,05 mm de espesor, con condiciones de procesamiento dadas para la prueba de termoformado del vaso 16 oz (molde) escogido, y se realizó sobre esta lámina una prueba de descolgamiento.

El dispositivo creado y empleado es mostrado en la ilustración 71:

Ilustración 71. Dispositivo empleado para prueba de descolgamiento.



Todo el montaje y fotos de la prueba, son expuestas en el anexo #3.

El procedimiento de la prueba fue el siguiente:

- I. Recortar una muestra de la lámina con unas dimensiones de 12 cm x 12 cm, espesor de 2,05 mm.
- II. Sujetar la lámina al dispositivo.
- III. Inmersión en un horno de circulación forzada de aire a temperatura de termoformado por 3 min (tiempo aprox. que la lámina permanece dentro del horno escogido para la prueba de termofomado).
- IV. Medición del descolgamiento inmediatamente sale del horno.

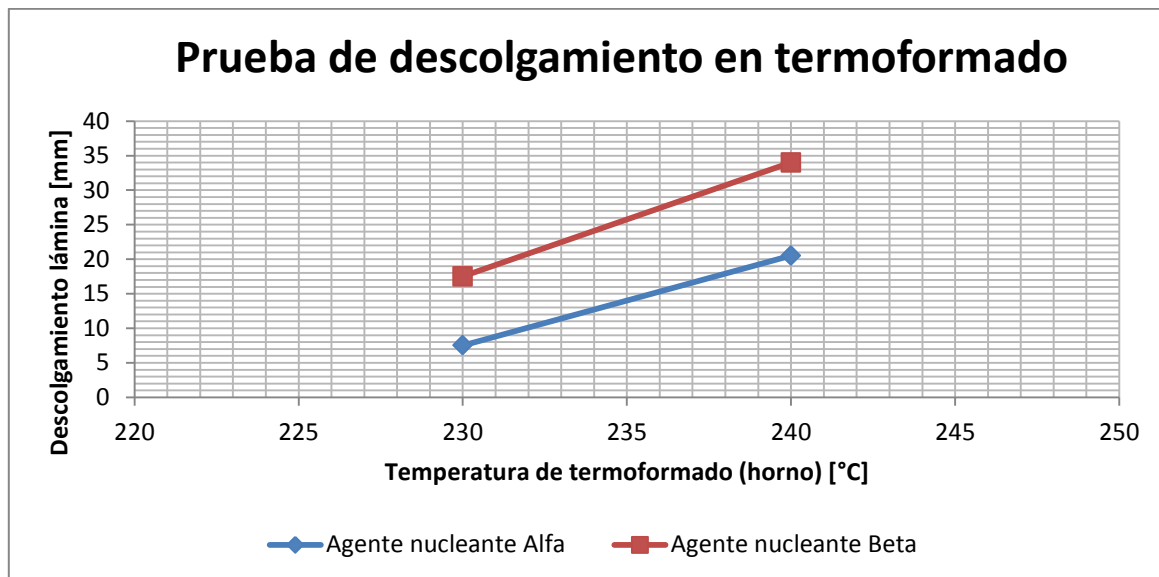
Los resultados de la prueba de descolgamiento, están en la tabla 11:

Tabla 11. Resultados prueba de descolgamiento.

	Temperatura de termoformado (horno) [°C]	Descolgamiento lámina [cm]
agente nucleante Alfa	230	7,5
	240	20,5
agente nucleante Beta	230	17,5
	240	34

Los resultados gráficos se enseñan en la ilustración 72:

Ilustración 72. Resultados prueba de descolgamiento.



Se trató de tener un tercer análisis a otra temperatura de descolgamiento, pero la lámina tomada luego de calandras se acabó en el proceso de ajuste de la prueba y de obtención de los rangos de temperaturas apropiados; volver a realizar otra lámina con las mismas características, establecería un ruido a la medición y así mismo en la conclusión

4.8 PRUEBA DE TERMOFORMADO

Para la prueba de termoformado, se escogió un equipo el cual presenta las características descritas en la tabla 12:

Tabla 12. Equipo de termoformado escogido

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN
Termoformadora	ESDE (Alemana)
Presenta Gear Pump	Si
Productividad	60 kg/hr
Calandras refrigeradas	3 – brillo espejo
Horno	6 zonas independientes (superior-inferior)
Proceso	Continuo
Chiller	Exclusivo para molde y calandras
Molde	3 cavidades
Producto	Vaso de 16 Oz
Peso Esperado vaso	12.5 g
Diámetro Extrusora	35 mm

Se realizaron dos pruebas, la primera con el homopolímero de MF 3 g/10 min y un Alfa nucleante con 500 ppm y la segunda con la misma base polimérica pero con 3000 ppm de Beta nucleante.

Cada una de las pruebas presentaron unas características de proceso, descritas en la tabla 13 y tabla 14:

Tabla 13. Prueba #1, Homopolímero PP con MF 3 g/10 min y Alfa nucleante 500 ppm

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN
Lámina espesor	2,05 mm
Lámina ancho	335 mm
Temperaturas extrusora	Perfil ascendente: 185-190-200-210-220°C
Temperaturas calandras	50°C (sup.), 45°C (mitad), 40°C (inf.)
Temperatura masa fundida luego calandras	45°C
Extrusora	165 rpm
Temperaturas Dado	215°C – 215°C – 215°C
Presión fundido	50 bar
Temperatura molde	45°C
Temperaturas horno	Izq-Der (Z1 369°C - Z2 390°C - Z3 339°C - Z4 339°C – Z5 390°C – Z6 369°C)
Altura entre resistencias inf. y lámina	4 cm
Altura entre resistencias sup. y lámina	4 cm
Productividad	12 golpes/min

Tabla 14. Prueba #2, Homopolímero PP con MF 3 g/10 min y Beta nucleante 3000 ppm

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN
Lámina espesor	2,05 mm
Lámina ancho	335 mm
Temperaturas extrusora	Perfil ascendente: 185-190-200-210-220°C
Temperaturas calandras	100°C (sup.), 100°C (mitad), 95°C (inf.)
Temperatura masa fundida luego calandras	95°C
Extrusora	165 rpm
Temperaturas Dado	220°C – 220°C – 220°C
Presión fundido	50 bar
Temperatura molde	45°C
Temperaturas horno	Izq-Der (Z1 369°C - Z2 390°C - Z3 339°C - Z4 339°C – Z5 390°C – Z6 369°C)
Altura entre resistencias inf. y lámina	4 cm
Altura entre resistencias sup. y lámina	4 cm
Productividad	12 golpes/min

Cabe manifestar que básicamente se generó cambios en el procesamiento para la prueba #2 donde se tuviera el menor choque térmico entre las temperaturas de dado y calandras, en pro de favorecer la configuración Beta.

Ilustración 73. Vaso termoformado de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; Izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.

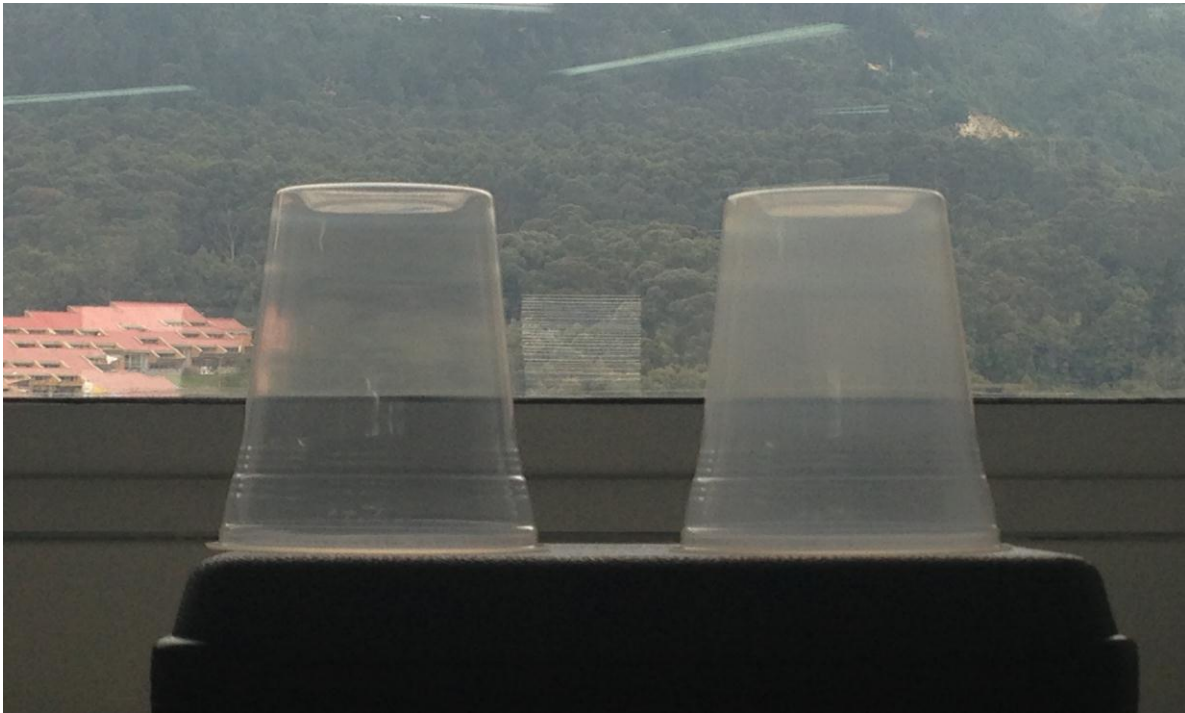
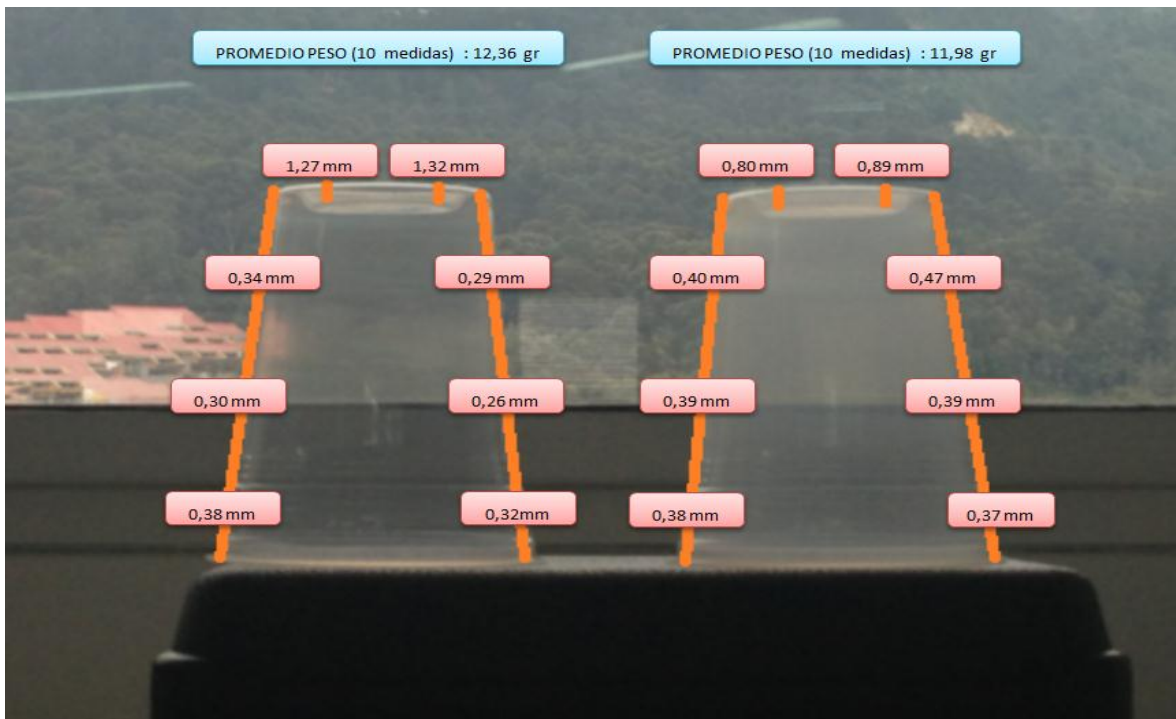
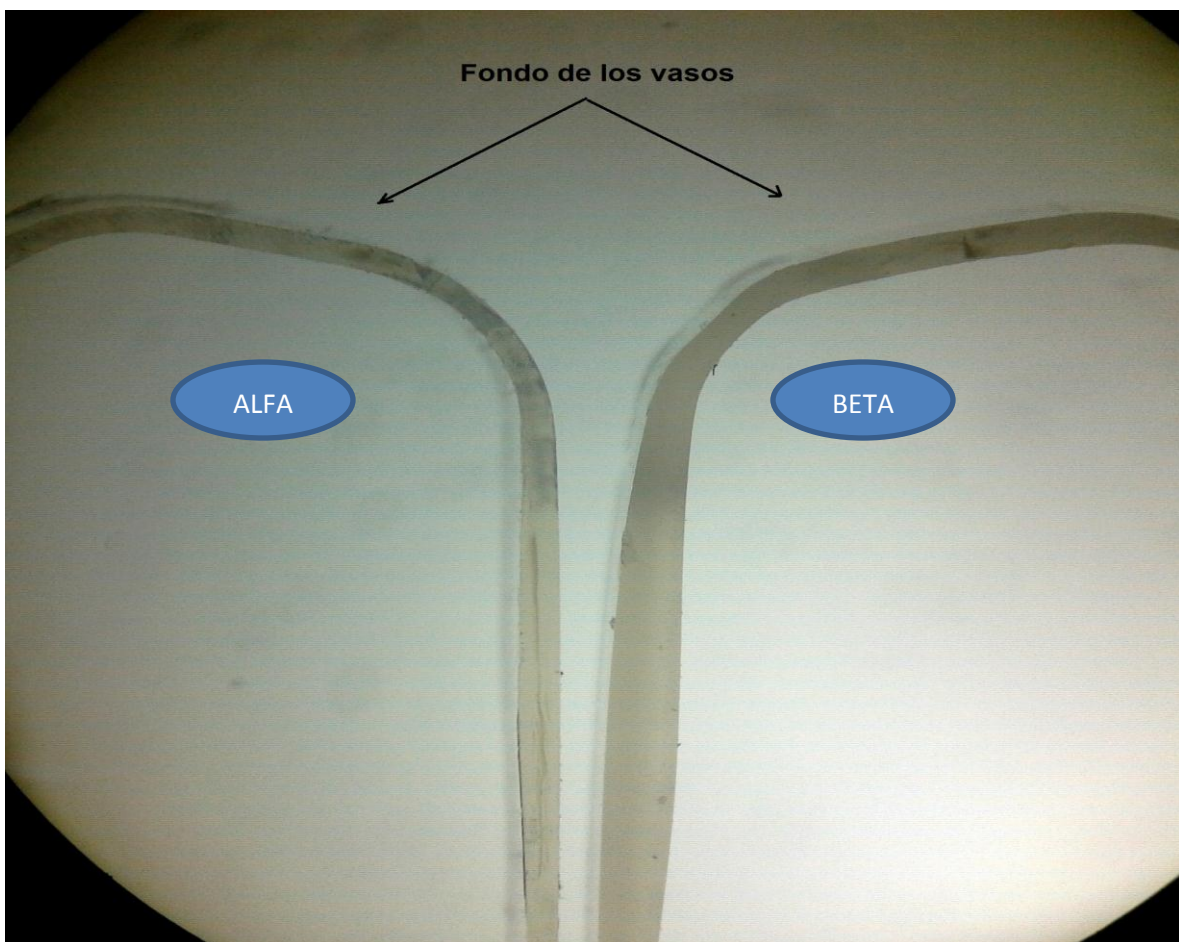


Ilustración 74. Peso y distribución de espesores en vaso termoformado de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.



En la ilustración 74, se aprecia el menor peso y la mayor homogeneidad de espesores en los vasos producidos con agente nucleante Beta; también se analiza cómo cambia el espesor del fondo del vaso, presentando con este tipo de configuración Beta un menor espesor, siendo de este modo más eficiente la manera como se distribuye el material a través de todo el vaso de 16 oz.

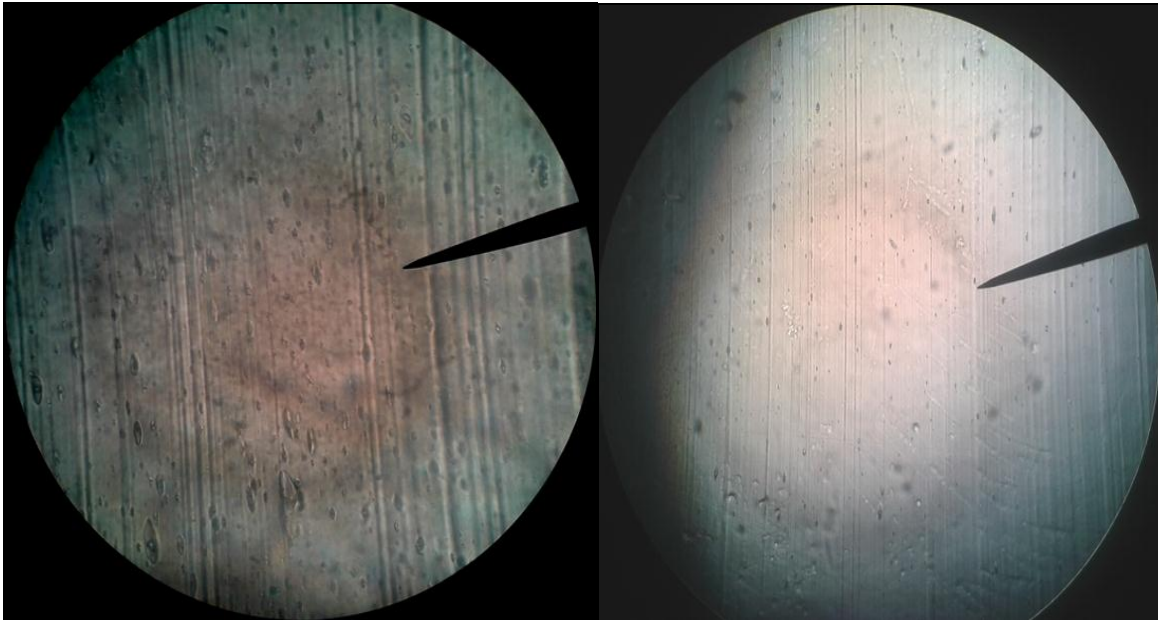
Ilustración 75. Distribución de espesores en vaso termoformado de 16 oz esquinas inferiores: izq. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; der. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.



En la ilustración 75 se analiza como las esquinas inferiores de los vasos (zonas críticas en el termoformado, que habitualmente presentan menores espesores por baja distribución formada debido al estiramiento propio del proceso) presenta

mayores espesores con la configuración cristalina Beta comparada con la Alfa, ratificando la mejor distribución de material en el proceso con los cristales Beta.

Ilustración 76. Fotografías al microscopio de los vasos termoformados de 16 oz: der. PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.



En la ilustración anterior, se observan las fotografías al microscopio (aumento 45x) de las paredes de los vasos producidos en esta prueba. Se observa en el vaso de PP homopolímero con agente nucleante Beta los microhuecos dados por el estiramiento propio de este proceso en esta configuración cristalina, consistente con la teoría, hecho que justifica el cambio de densidad, y así mismo el peso de este vaso.

Sí se analizan por DSC la configuración cristalina de la lámina antes de termoformar, y la configuración cristalina del vaso producido, se aprecia que la cristalinidad Beta se mantiene estable a través del procesamiento, ilustración 77, ratificando la adecuada escogencia del agente nucleante Beta empleado y su concentración, y así mismo la continuidad de esta configuración cristalina a través

de los procesos, continuidad en los procesos que se manifestaba era inestable en la literatura.

Ilustración 77. DSC: der. Lámina PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta; izq. Vaso de PP Homopolímero con 3000 ppm nucleante Beta.

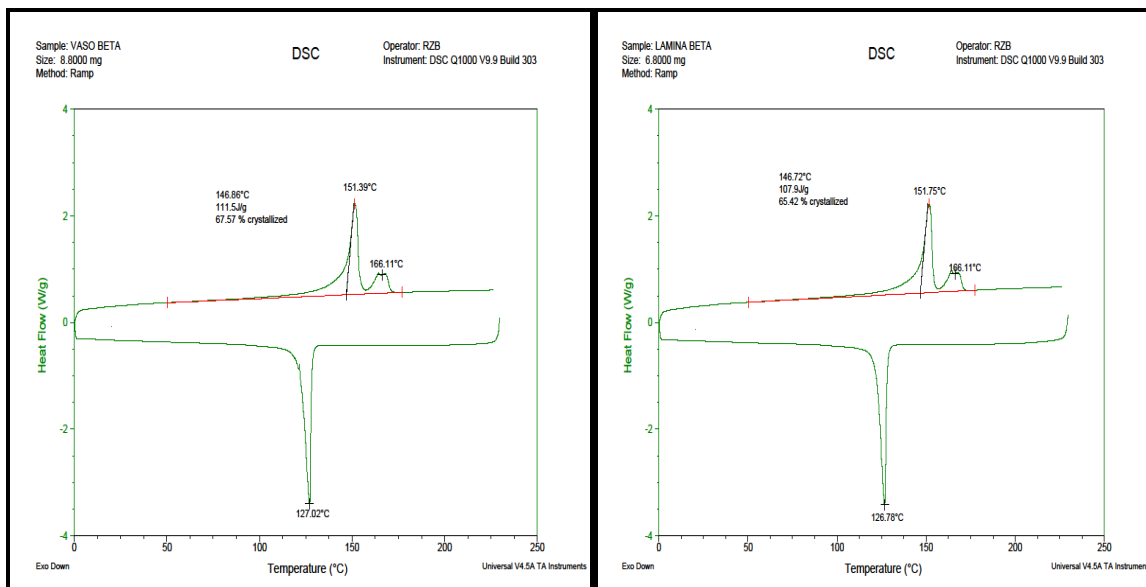
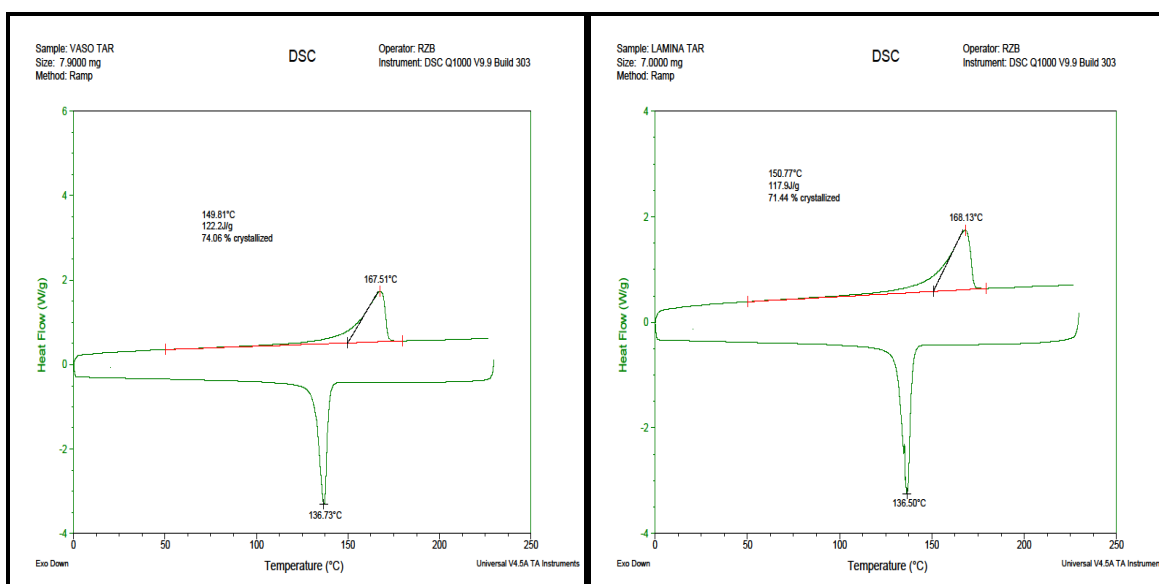


Ilustración 78. DSC: der. Lámina PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa; izq. Vaso de PP Homopolímero con 500 ppm nucleante Alfa.



5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA: Al analizar la cinética de descomposición por termogravimetría se encuentra que para el nucleante Beta en masterbatch al 25% (75 % de vehículo PP) presenta una degradación del porcentaje orgánico entre 400 °C y 440°C, dependiendo de la rata de calentamiento empleada. Con respecto a la parte específica del nucleante Beta, se tienen picos de degradación entre 680°C y 770°C, también dependientes de la rata de calentamiento. Basados en lo anterior, se evidencia que este nucleante presenta unos límites de estabilidad térmica para el proceso de termoformado en PP adecuados.

RESISTENCIA TÉRMICA DEL AGENTE NUCLEANTE BETA ESCOGIDO: Con respecto a la resistencia térmica del agente nucleante Beta escogido, se evidencia que para 600 °C tenemos un final de su estabilidad por 82 minutos; si comparamos este valor con la duración de una lámina de PP con el agente nucleante Beta dentro del horno en el proceso de termoformado como tal (para el proceso de esta tesis en particular) puede presentar aprox. 3 minutos; se tiene de esta forma una resistencia térmica sobredimensionada de este agente nucleante Beta escogido.

Es adecuado manifestar que el proceso de termoformado escogido en la prueba para esta tesis, presenta un ciclo de 12 golpes/min (donde es 3 min aprox. el tiempo dentro del horno de la lámina), siendo un ciclo bajo si lo comparamos con los procesos que se manejan en la actualidad por el mercado.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, los valores de la energía de activación para el nucleante Beta (segundo pico degradación) son mayores comparadas con el segmento de compuestos orgánicos (primer pico), enseñando de este modo que la energía necesaria para degradar el PP es menor que la energía para la reacción de transformación del compuesto inorgánico del Beta Nucleante escogido como tal, concluyendo de esta forma que la estabilidad térmica a la transformación del Beta Nucleante es mayor que el PP, siendo adecuado para cualquier proceso de procesamiento de PP

PROPIEDADES MECÁNICAS: Con respecto a las propiedades mecánicas, se corrobora que el agente nucleante Beta escogido promueve los cambios propios de la formación cristalina Beta, donde para los PP homopolímeros promueve la

mayor elongación, mayor impacto Izod y Gardner, y menor rigidez tensil y en flexión, resultados consistentes con la literatura.

Con respecto a la resistencia máxima a la tracción, con el agente nucleante Alfa empleado se obtuvo un aumento del 12,8% y con el agente nucleante Beta empleado se redujo en un 11,4%. Para el módulo de flexión, con el agente nucleante Alfa empleado se aumentó en 23,1% y con el agente nucleante Beta empleado se redujo en un 0,4%, disminución muy leve.

Analizando la elongación a la cedencia, con el agente nucleante Alfa empleado se obtuvo una reducción del 14,6% y con el agente nucleante Beta empleado se aumentó en un 2,2%. Para el Impacto Izod, con el agente nucleante Alfa empleado se redujo en 10,2% y con el agente nucleante Beta empleado se aumentó en 400%. Por último en el Impacto Gardner, con el agente nucleante Alfa empleado se aumentó en 21,1% y con el agente nucleante Beta se aumentó en 1263%.

Estos resultados son muy interesantes para una pieza final termoformada, ya que promueve un aumento significativo en su impacto y leve disminución en su rigidez flexural.

DMA: Se analiza que a medida que aumenta la temperatura, el módulo de almacenamiento se reduce (aumentando de esta forma el desempeño elástico entrópico) hasta fusión, donde valores bajos son aptos para el termoformado ya que se requieren menores esfuerzos para elongar el polímero en el termoformado, puesto que las cadenas presentan una movilidad mayor.

También se puede analizar que con el agente nucleante Alfa el PP homopolímero presenta un módulo de ganancia más alto, exhibiendo de esta forma una mayor estabilidad en el descolgamiento (se sostiene más fuerte en el termoformado la lámina) mientras que con el agente nucleante Beta es menor, lo que refleja que se requiere menor esfuerzo para elongar el polímero en el formado por el pistón formador y esto generaría una mejor distribución del espesor (se recuerda que la elongación es mayor con esta configuración cristalina), más uniforme, hecho que fue ratificado en la prueba de termoformado cuando se analizó los espesores a lo largo del vaso y en su fondo, siendo mucho más uniforme la distribución del polímero con la configuración Beta.

Igualmente se analiza que el punto de inflexión del Tan Delta es menor con el agente nucleante Beta que con el agente nucleante Alfa, revelando de esta forma que en el termoformado puede ser procesada la configuración Beta a

temperaturas más bajas, promoviendo de esta forma el ahorro de energía propio al procesamiento.

DSC: En la prueba de DSC se evidencia como el agente nucleante Alfa permite incrementar la velocidad de cristalización, generando de este modo una densidad de cristales Alfa más densa y uniforme, permitiendo un aumento de este modo en el porcentaje de cristalización de un PP homopolímero misma base reológica, igualmente promueve el aumento de la temperatura media de fusión, y así mismo aumenta la temperatura de cristalización. El aumento de la temperatura de fusión media, y temperatura de cristalización dependen de la cinética de cristalización influenciada por el agente nucleante.

Para la muestra con el agente nucleante Beta escogido, se evidencian dos picos característicos de la cristalización, uno es la Beta en mayor proporción (156°C) y el pico de cristalización Alfa (167°C). El porcentaje de cristalización total es menor en esta muestra (comparada con la muestra sin nucleante alguno y con agente nucleante Alfa), del 60.4%, donde el componente de nucleación Alfa aporta el 9% y el componente de nucleación Beta aporta el 51.4%.

Se puede manifestar que el agente de nucleación Beta escogido promueve un mayor porcentaje de cristalización Beta puesto que la cristalización relativa Beta es del 85.1%, hecho que lo hace un excelente agente nucleante de cristalización Beta.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X: En los difractogramas generados para las tres muestras, se evidencian los picos característicos de nucleación Alfa para la muestra de PP homopolímero sin nucleante alguno y con agente nucleante Alfa. Para la muestra con el agente nucleante Beta escogido, se muestran los picos característicos de nucleación Beta (16.07 en ángulo 2θ con índices 300, y 21.06 en ángulo 2θ con índices 301), picos sobresalientes en este difractograma.

Esto demuestra que la nucleación Alfa, es la nucleación fundada del PP y para obtener una configuración cristalina Beta debe ser promovida sólo por un agente nucleante Beta de alta eficiencia que fomente esta configuración y su estabilidad a través de los procesos.

En esta prueba de difracción de rayos-X, también se corrobora la idoneidad del nucleante Beta escogido. Teniendo presente el concepto de la ilustración 20

(áreas bajo a curva de los reflejos de Braggs), se percibe para la muestra con el agente nucleante Beta una cristalización relativa Beta (θ_{β}) del 83,3%, valor consistente con lo encontrado en el DSC; desglosando este valor, el porcentaje de cristalización Beta (X_{β}) es del 64,8% y el porcentaje de cristalización Alfa del 12,9% (X_{α}). Se puede manifestar que para este difractograma, el área de zona amorfa es muy pequeño – no consistente con lo que se analiza en la teoría-, hecho que pudo afectar los resultados para hallar el porcentaje de cristalinidad total. Cabe manifestar que este procedimiento no presenta corrección alguna y para obtener valores más consistentes se plantea generar un procedimiento complementario como algún método de calibración, métodos de calibración que no se encontraron en la literatura (estado del arte), pero que sería adecuado incorporar en éste método de análisis polimérico.

CURVAS REOLÓGICAS: Como se manifestó previamente, en estas curvas se puede analizar que reológicamente el agente nucleante Beta escogido no presenta modificación alguna sobre la resina de PP homopolímero, lo cual es lógico ya que en estado fundido no se tiene configuración cristalina alguna.

PRUEBA DE DESCOLGAMIENTO: En la prueba de descolgamiento se ratifica lo encontrado en la prueba de DMA, donde la configuración cristalina Beta permite mayor descolgamiento a idénticas condiciones que la configuración cristalina Alfa. La configuración Alfa, en termoformado, exhibe una mayor estabilidad en el descolgamiento comparada con la configuración Beta, pero así mismo la configuración cristalina Beta genera una mayor elongación, elongación que permite a la lámina elongarse sin rotura, y de esta forma generar una mejor distribución de espesores de una pieza termoformada.

Esto ratifica de nuevo que esta conformación cristalina Beta permite procesarse a menores temperaturas, generando ahorros energéticos, menor probabilidad de generación de olor por volátiles y menos “plate out”.

TERMOFORMADO: Analizando los resultados para la producción de vasos termoformados de 16 oz en ambas configuraciones cristalinas, se pueden manifestar varios puntos:

- a- Los cambios en el procesamiento sobre las condiciones habituales de proceso en la industria -prueba #2-, fueron hechos para promover la configuración cristalina Beta (menor choque térmico entre las temperaturas

de dado y calandras), cambios que favorecieron esta configuración cristalina. Esto ratifica que para termoformar un PP con esta cristalinidad Beta, se deben cambiar los hábitos de proceso del termoformado del PP tradicional y así mismo los resultados son dependientes de las condiciones empleadas.

- b- Para la configuración cristalina Beta, se aprecia el menor peso y la mayor homogeneidad de espesores en los vasos producidos con el agente nucleante Beta; también se analiza cómo cambia el espesor del fondo del vaso, presentando con este tipo de configuración Beta un menor espesor, siendo de este modo más eficiente la manera como se distribuye el material a lo largo de todo el vaso de 16 oz.
- c- Igualmente se analiza como las esquinas inferiores de los vasos (zonas críticas en el termoformado, que habitualmente presentan menores espesores por baja distribución formada debido al estiramiento propio del proceso) presentan mayores espesores con la configuración cristalina Beta comparada con la Alfa, ratificando la mejor distribución de material en el proceso con los cristales Beta.
- d- Se observa igualmente en las fotografías al microscopio (aumento 45x) de las paredes de los vasos producidos en esta prueba que en el vaso de PP homopolímero con agente nucleante Beta se generan unos microhuecos dados por el estiramiento propio de este proceso para esta configuración cristalina, consistente con la teoría, hecho que justifica el cambio de densidad, y así mismo el peso menor de este vaso.
- e- Por último, analizando por DSC la configuración cristalina de la lámina antes de termoformar, y la configuración cristalina del vaso producido, se aprecia que la cristalinidad Beta se mantiene estable a través del procesamiento, ratificando la adecuada escogencia del agente nucleante Beta empleado y su concentración, y así mismo la continuidad de esta configuración cristalina a través de los procesos, continuidad en los procesos que se manifestaba en la literatura era generalmente inestable.

6. FUTURAS INVESTIGACIONES - ANÁLISIS A SEGUIR

Se plantea, luego de los resultados y análisis generados, continuar ahondando en la incorporación de la configuración cristalina Beta del PP a nivel industrial, desarrollando, mejorando y profundizando en los siguientes lineamientos:

- A la fecha no se presenta ninguna química de agente nucleante Beta el cual promueva una configuración cristalina Beta en su totalidad (sin cristales Alfa). Esto garantizaría un mayor control sobre las propiedades mecánicas finales del producto a producir y de su procesamiento, y por ende se podría garantizar una adecuada incorporación de este PP a la industria
- Igualmente los agentes nucleantes Beta actuales no presentan una estabilidad cristalina constante y permanente para las diversas condiciones de procesamiento que se pueden tener en un proceso productivo (como lo es por ejemplo el termoformado) supeditando los resultados a estas condiciones. En el momento que se pueda presentar esta constancia en la configuración cristalina, independiente de sus diversas condiciones de procesamiento, se podría garantizar igualmente una adecuada incorporación de este PP a la industria.
- Se considera prudente, basados en estos resultados, profundizar en los rangos de temperaturas de termoformado a diversas condiciones (ej: varios espesores, diversas condiciones de convección de aire, algunas condiciones diferentes de radiación de calor, entre otras) y su descolgamiento de lámina, con el fin de ahondar en el desempeño idóneo de esta configuración cristalina Beta para este proceso.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Ya existen en el mercado diversas alternativas de agentes nucleantes Beta para el PP, los cuales promueven una mayor y más estable configuración cristalina Beta, pero aún persiste configuración cristalina Alfa generada simultáneamente.
- Las configuraciones cristalinas Beta alcanzadas por este agente nucleante empleado en el PP homopolímero de alto peso molecular (MF 3 g/10 min), garantizan un aumento significativo en su impacto, leve disminución en su rigidez en flexión y aumento en elongación. De esta forma, con este agente nucleante Beta escogido se promueve un mayor desempeño en el termoformado al igual que una más alta tenacidad en las piezas fabricadas comparado con los PP actualmente empleados en el mercado.
- Se evidencia en los resultados de cinética por descomposición termogravimétrica y resistencia térmica, que este agente nucleante Beta escogido presenta unos límites de estabilidad térmica para el proceso de termoformado en PP apropiados, al igual que para cualquier proceso de procesamiento de PP.
- Debido a la más alta tenacidad de esta configuración Beta dada por la mayor elongación que presenta y al menor módulo de ganancia (comparado con la configuración cristalina Alfa) se promueve para el proceso de termoformado un mayor descolgamiento sin rotura y un menor esfuerzo para elongar el polímero, generando de esta forma una distribución de espesores más uniforme y un mayor espesor en las esquinas sobre el producto final generado.
- Igualmente se analiza en el DMA que el punto de inflexión del Tan Delta es menor con el agente nucleante Beta que con el agente nucleante Alfa, revelando de esta forma que en el termoformado puede ser procesada la configuración Beta a temperaturas más bajas, promoviendo el ahorro de energía propio del procesamiento, menor probabilidad de generación de olores debido a volátiles y menor "plate out".
- En las paredes de los vasos producidos en PP homopolímero con agente nucleante Beta, se evidencian unos microhuecos generados por el estiramiento de esta configuración cristalina, estiramiento propio de este proceso de termoformado, hecho que justifica el cambio de densidad y así mismo el peso menor de estos vasos.
- Se debe igualmente manifestar que la transparencia de esta configuración cristalina Beta es menor comparada con la configuración cristalina Alfa (consistente con la teoría), tal como se verifica en las fotos tomadas a las

piezas producidas, hecho que limitaría la aplicabilidad de esta configuración según características ópticas del producto final.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Robert; The effect of α , β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene; The European Physical Journal; Springer; Montpellier; 2001
2. Wei-Min Hou; The influence of crystal structures of nucleating agents on the crystallization behaviors of isotactic polypropylene; College of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, China; 2006
3. J.X. Li; On the deformation mechanisms of β -polypropylene: 1. Effect of necking on β -phase PP crystals; Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong; Hong Kong, China; 1998.
4. Miroslav, Raab; The effect of specific nucleation on tensile-mechanical behaviour of isotactic Polypropylene; Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic Prague, Czech Republic; 2004.
5. G.W. Ehrenstein; Crystallization and melting of β -nucleated isotactic polypropylene; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; Friedrich – Alexander Universität; Erlangen; 1999.
6. J. Varga; Crystallization, melting and spherulitic structure of β -nucleated random propylene copolymers; Journal of thermal Analysis; University of Budapest; Budapest; 1996.
7. T. Foresta; Competition between α and β phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates; Elsevier; University of Cambridge; Cambridge; 2000.
8. Feng Luo, Jinwen Wang. Synergistic Toughening of Polypropylene Random Copolymer at Low Temperature: β -modification and Annealing. Materials Science and Engineering. Chengdu. 2011
9. Raab Miloslav; The effect of specific nucleation on tensile mechanical behavior of isotactic polypropylene; Elsevier; Academy of Sciences of the Czech Republic; Prague; 2004.
10. Wei-Min Hou; The influence crystals structures of nucleating agents on the crystallization behaviors of isotactic polypropylene; Springer; Chinese Academy of Science; Biejing; 2006.
11. Shi Wei Wang; Crystalline morphology of β -nucleated controlled –rheology polypropylene; Elsevier; Polymer Testing; China; 2008.
12. Yuping Yuan; Study on the formation of β -crystal during the crystallization process of polypropylene reactor granule; Elsevier; ScienceDirect; Jilin; 2007
13. Qing-Feng Yi; A novel effective way of comprising a β -nucleating agent in isotactic polypropylene (*i*-PP): polymerized dispersion; Elsevier; ScienceDirect; Beijing; 2008.

14. Puyu Zhang; Influence of β – nucleating agent on the mechanics and crystallization characteristics of polypropylene; Elsevier; Materials Science & Engineering; Kaifeng; 2006.
15. Shicheng Zhao; A highly active novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene; Elsevier; ScienceDirect; Jiangxi; 2007.
16. Lapique, F., P. Meakin, J. Feder, y T. Jossang, Relationships between microstructure, fracture-surface morphology, and mechanical properties in ethylene and propylene polymers and copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(11). (2000)
17. Phillips, R. y M.D. Wolkowicz, Structure and Morphology, in *Polypropylene Handbook*, E.P.J. Moore, Editor. Hanser: Munich. (1996).
18. Lotz, B. y J.C. Wittmann, The Molecular-Origin of Lamellar Branching in the Alpha-(Monoclinic) Form of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 24(7). (1986).
19. Binsberg, F. y B.G.M. Delange, Morphology of Polypropylene Crystallized from Melt. *Polymer*, 9(1): (1968).
20. Lauritzen, J.I. y J.D. Hoffman, Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*, 64(1): (1960).
21. Varga, J., Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene, in *Polypropylene, Structure blends and composites (I): Structure and Morphology*, J. Karger-Kocsis, Editor. Chapman & Hall: Cambridge. (1995)
22. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Volume 3. New York: Academic Press. 363; (1980).
23. Monasse, B. y J.M. Haudin, Growth transition and morphology change in polypropylene. *Colloid & Polymer Science*, 263: (1985).
24. Bu, H.S., S.Z.D. Cheng, y B. Wunderlich, Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 9(2): (1988).
25. Karger-Kocsis, J., How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers? *Polym. Eng. Sci*, 36(2). (1996)
26. Bruckner, S. y S.V. Meille, Non-Parallel Chains in Crystalline Gamma-Isotactic Polypropylene. *Nature*, 340(6233). (1989).
27. Coccorullo, I., R. Pantani, y G. Titomanlio, Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates. *Polymer*, 44(1): (2003)
28. Corradini, P., V. Petraccone, C. De Rosa, y G. Guerra. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 19(11). (1986)

29. Ferrer-Balas, D., M.L. MasPOCH, A.B. Martínez, y O.O. Santana, Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films. *Polymer*, 42(4).(2001).
30. Seguela, R., E. Staniek, B. Escaig, y B. Fillon, Plastic deformation of Polypropylene in relation to crystalline structure. *J. Appl. Polym. Sci.*, 71. (1999)
31. Brown, Roger. *Handbook of Polymer Testing*. Shawbury, UK. 2002.
32. Malcolm, Stevens. *Polymer Chemistry*. Oxford University Press. Oxford. 1999
33. Menard, Kevin: *Dynamic Mechanical Analysis-a Practical approach*. New York: CEC Press. 1999
34. Schwarzmann, Peter. *Thermoforming*. Hanser. Munchen. 2005.
35. Stribeck, Norbert. *X-Ray Scattering of Soft Matter*. Springer. Berlin. 2007
36. Luo, Feng. Enhancement of β -nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene. *Polymer*. Chengdu. 2012
37. Qiang Dou. Effect of the composition ratio of Pimelic Acid/calcium Stearate bi-component nucleator and crystallization temperature on the production of Beta crystal form in isotactic Polypropylene. Interscience. Jiangsu Providence. 2007
38. Sierra, Juan. Study of the thermal endurance and the thermal degradation kinetics of a Polypropylene wood composite. Antec 2010. Medellín. 2010.
39. C. Grein. Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene. *Polymer*. Belgium. 2002.
40. J.X. Li; Conversion of growth and recrystallisation of B-phase in doped iPP; Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong; Hong Kong, China; 1998.
41. Scudla Jaroslav. Formation and transformation of hierarchical structure of B-nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. *Polymer*. Prague. 2003
42. Kotek Jiri. Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers. *European polymer journal*. Prague. 2003
43. Cermak Roman. Injection-moulded Alfa- and Beta-polypropylenes: Structure vs. processing parameters. *European polymer journal*. Zlin. 2005.
44. Jacoby, Phil. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products. *Plastic Additives and Compounding*. Norcross. 2007.
45. Boyanova M. New aspects of the Beta- Alfa polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by microindentation hardness. *Science + business media*. Munchen. 2006

ANEXO 1.

1. FENG LUO, YANLING ZHU, KE WANG, HUA DENG, FENG CHEN (2012) [36]

En esta publicación los autores exhiben un método con el cual se puede adicionar un polipropileno isotáctico (iPP) ó un polipropileno copolímero de impacto (IPC) a una mezcla de un polipropileno copolímero random (PPR) con un Beta nucleante escogido con el fin de obtener una configuración cristalina Beta en alta proporción, configuración que promueve una mayor tenacidad. Esta especial configuración cristalina domina la composición polimórfica en PPR.

2. J.X. LI AND W.L. CHEUNG (1997) [3]

La publicación muestra las transiciones cristalinas y los mecanismos de deformación que se generan en estiramiento a la tracción a temperatura ambiente para probetas inyectadas de un Polipropileno más Beta nucleante en su preparación; se enfoca el análisis en la región del cuello de las probetas. Se enseña las transiciones de cristales Beta a cristales Alfa a medidas que se genera estiramiento y de este modo entrega un fuerte soporte al modelo de deformación en polímeros semicristalinos de Flory.

3. FENG LUO, JINWEN WANG, HONGWEI BAI, KE WANG, HUA DENG, QIN ZHANG, FENG CHEN, QIANG FU (2011) [8]

Esta publicación muestra el sinergismo que se tiene de tomar un Polipropileno copolímero Random más un Beta nucleante escogido y luego de ser inyectado, generarle un proceso de relajación en 110°C por 2 horas; este proceso de relajación le otorga a la configuración una resistencia al impacto a 0°C de casi 5 veces más comparado con el mismo polipropileno manifestado sin relajación alguna. Se encuentra que el proceso de relajación para esta configuración cristalina mejora la movilidad de las cadenas en la fase amorfa teniendo una resistencia a la deformación plástica baja.

4. J. VARGA, I. MUDRA, G.W. EHRENSTEIN (1999) [5]

Los autores en esta publicación analizan dos tipos de agentes nucleates, como lo son las sales de Ca subérico (Ca-sub) y el ácido pimélico (Ca-pim). Se tomaron diferentes grados de polipropilenos isotácticos y se adicionaron puros estos agentes manifestados. Para diferentes experimentos de evaluación de cristalinidad y sus temperaturas de fusión, se comprobó que el Ca-sub fue el mejor agente nucleante Beta evaluado hasta esa fecha.

5. J. VARGA, F. SCHULEK TOTH (1996) [6]

El autor en este artículo lo que pretende demostrar es la reducción considerable que se presenta en la tendencia a la cristalización Beta cuando es incorporado un comonomero en porcentajes considerables en el Polipropileno. Para eso se basó en las características de cristalización, fusión y crecimiento esferulítico de un polipropileno copolímero random en presencia de un agente nucleante Beta (Ca-pim).

6. PH. TORDJEMAN, C. ROBERT, G. MARIN, AND P. GERARD (2001) [1]

Los autores en esta publicación enseñan las propiedades mecánicas de un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Beta y lo comparan con un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Alfa. Como conclusión manifiestan que las propiedades tensiles y en flexión disminuyen levemente con este Beta nucleante escogido, pero aumentan las propiedades de elongación a la fractura.

7. QIANG DOU (2007) [37]

El autor en esta publicación desea mostrar la influencia de un nucleante bi-componente de ácido pimélico/ estearato de calcio los cuales reaccionan para

producir Ca-pim, el cual promueve el desarrollo de cristales Beta en un polipropileno isotáctico.

8. SHI-WEI WANG, WEI YANG, YA-JUN XU, BANG-HU XIE, MING-BO YANG, XIANG-FANG PENG (2008) [11]

Los autores en esta publicación lo que desean mostrar es la influencia de tres agentes nucleantes Beta escogidos en un polipropileno isotáctico de reología controlada a diferentes concentraciones (adicionando peróxido de dicumyl). Los nucleantes escogidos fueron: un pigmento rojo – nombre comercial E3B - , un compuesto orgánico como base una tierra rara – nombre comercial WGB, y un compuesto de amida – nombre comercial TMB5-. Se logró de conclusión que el agente nucleante TMB5 presenta un mejor desempeño en el desarrollo de estructuras de cristales Beta.

9. YUPING YUAN, BIN CHEN, XUEQUAN ZHANG (2007) [12]

Los autores en esta publicación desearon mostrar las condiciones en las cuales favorecen la formación de cristales Beta en la polimerización del polipropileno sin agente nucleante alguno. Se encontró que la baja presencia de residuales de Catalizador (catalizador escogido Ziegler – Natta), el alto peso molecular y la alta isotacticidad fomentan la formación de cristalización Beta en el polipropileno.

10. QING-FENG YI, XIAO-JING WEN, JIN-YONG DONG, CHARLES C. HAN (2008) [13]

Los autores en esta publicación desean mostrar un método como se puede incorporar un nucleante Beta escogido en la propia polimerización de un polipropileno homopolímero isotáctico y su dispersión en la matriz polimérica, para influir en la formación de cristales Beta. El proceso, la dosificación del agente nucleante, su concentración y las características de la formación Beta obtenida por medio de pruebas de caracterización son enseñadas. El agente nucleante Beta escogido es la mezcla del ácido esteárico con estearato de lantano.

11. PUYU ZHANG, XIAOXIA LIU, YONGQIANG LI (2006) [14]

En este artículo los autores desean mostrar la influencia de un agente nucleante Beta en un polipropileno isotáctico basado en compuesto amina de acilo, a diferentes concentraciones (0.1 %w y 0,5%w) para tener un valor k de nucleación Beta del 87%; enseñan el incremento de propiedades mecánicas como la elongación al quiebre y la resistencia al impacto, pero un decrecimiento de las propiedades tensiles.

12. C. GREIN, CJG PLUMMER, HH KAUSCH, Y. GERMAIN, Ph. BEGUELIN (2002) [39]

Los autores en esta publicación desean enseñar la influencia de un agente nucleante Beta (suministrado por Borealis) sobre un polipropileno isotáctico y un polipropileno isotáctico con fracción de caucho. Se enfocan en las propiedades tensiles hasta la fractura a diferentes temperaturas. Enseña para que para este tipo de morfología existen cambios en la microdeformación a niveles lamelares y esferulíticos, comparadas con las estructuras Alfa, influenciadas por la disipación de energía mayor en regímenes de fractura dúctiles.

13. J.X. LI, W.L. CHEUNG (1998) [40]

El autor en esta publicación desea mostrar cual es la conversión de estructuras cristalinas Beta a las Alfa en un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Beta (ácido pimélico – estearato de calcio) a bajas temperaturas de cristalización. Enseña como luego tener el polímero fundido y éste es cristalizado isotérmicamente a 130 °C, se produce casi en su totalidad estructuras Beta, posteriormente muestra que enfriando a diferentes temperaturas entre 115 °C y 25°C, como segundo paso, este predominio cambia. Enseña que para temperaturas de cristalización por encima de 85°C, se tiene predominio de configuración Beta, pero si es inferior a este 85°C se tiene predominio Alfa.

14. JAROSLAV SCUDLA, MIROSLAV RAAB, KLAUS-JOCHEN EICHHORN, ADAM STRACHOTA (2003) [41]

El autor modificó un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Beta (NJ – star 100) al 0,03% y el 0,1 % en peso. Encontró que para las dos concentraciones indujo la formación entre un 70-80 % de cristales Beta para una probeta inyectada a condiciones habituales; por otro lado sí esta es enfriada muy rápidamente, se obtiene un 90% de cristales Beta. Por otro lado encontró la mayor tenacidad del polímero de esta estructura formada Beta al igual que su más alta plasticidad. Por último encontró que si esta probeta es estirada, a medida que es estirado el polímero, la configuración Beta disminuye.

15. JIRI KOTEK, IVAN KELNAR, JOSEF BALDRIAN, MIROSLAV RAAB (2003) [42]

El autor modificó un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Beta (NJ – star 100) y este lo tomó como polímero vehículo para producir un compuesto de 10%, 20% y 30% de CaCO₃. Encontró que a un 0,03% en peso del agente nucleante utilizado y el 20% de CaCO₃ recubierto por estearato de calcio (sinergismo con la nucleación Beta) es la mejor mezcla para tener un alto módulo de flexión, una alta resistencia máxima a la tracción y una alta elongación al quiebre.

16. ROMAN CERMAK, MARTIN OBADAL, PETR PONIZIL, MARTINA POLA SKOVA, KAREL STOKLASA, ANEZKA LENGALOVA (2005) [43]

Los autores modificaron un polipropileno isotáctico con un agente nucleante Beta (NJ – star 100) al 0,03% en peso. Sobre una probeta se analizó como varía la formación de cristales Beta a diferentes temperaturas de molde y diferentes presiones de sostenimiento en la inyección de éstas. Se encontró que a medida que aumenta la temperatura del molde en la inyección aumenta la cristalización y la formación de cristales Beta (principalmente cerca a la superficie), por otro lado a medida que aumenta la presión de sostenimiento, se reduce la cristalización del polímero y la formación de cristales Beta.

17. PHIL JACOBY (2007) [44]

El autor pretende en este artículo mostrar los cambios en la estructura cristalina de los artículos producidos en PP con este agente nucleante Beta de la empresa Mayzo; cambios como menor densidad, mayor ductilidad, configuración cristalina que permite mayores propiedades en impacto sin alterar notablemente su rigidez y porosidad del polímero sí el producto es estirado (microhuecos), son enseñadas.

ANEXO 2.

Foto 1. Extrusora

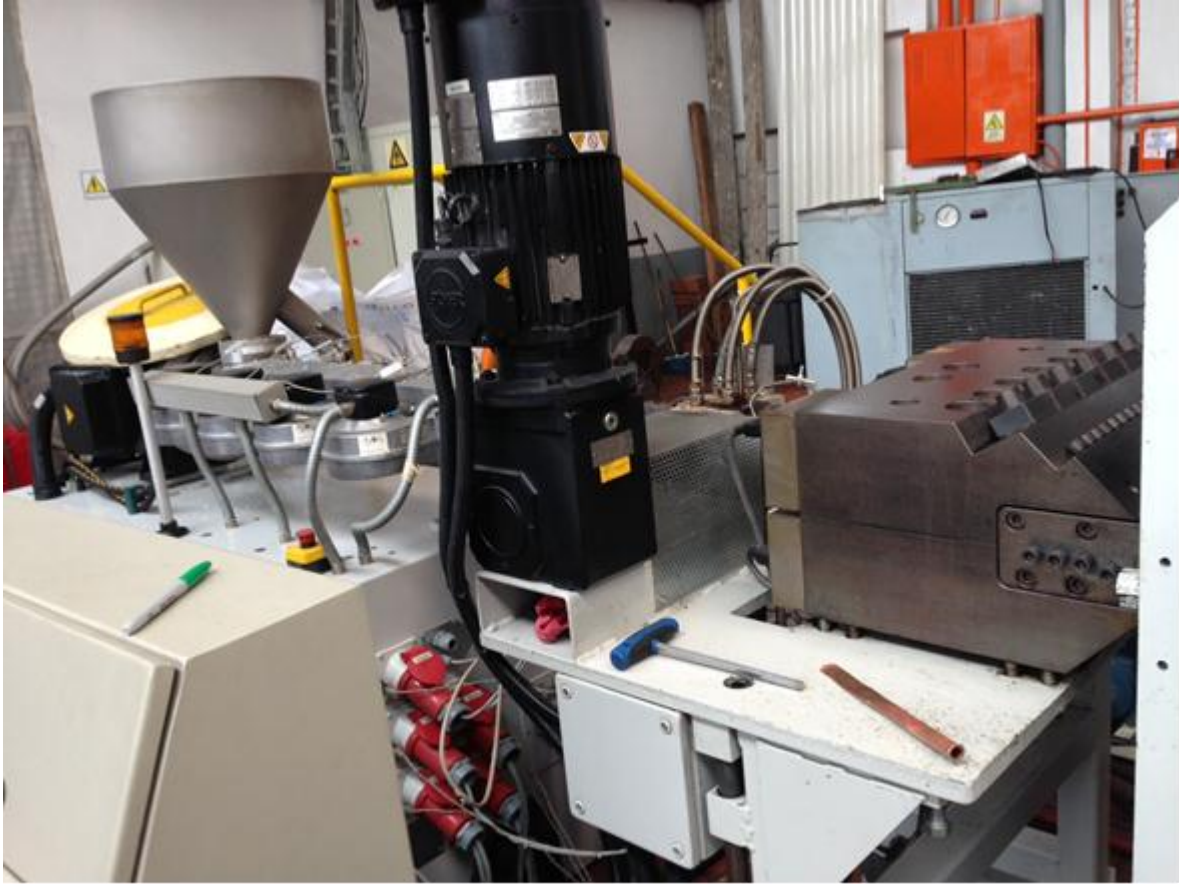


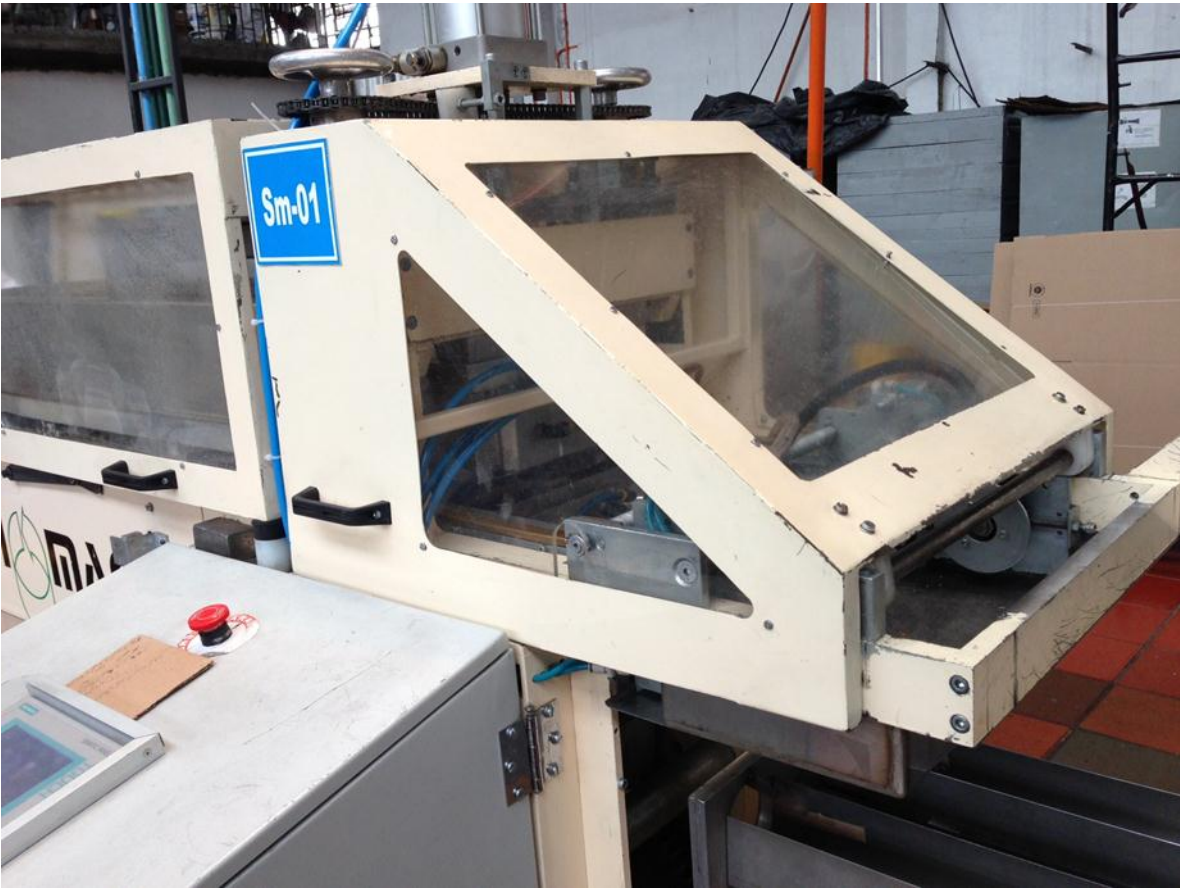
Foto 2. Dado y Calandras



Foto 3. Horno



Foto 4. Pistón superior y Molde.



ANEXO 3.

Foto 1. Horno y dispositivo de descolgamiento



Foto 2. Horno y dispositivo de descolgamiento



Foto 3. Montaje dispositivo de descolgamiento

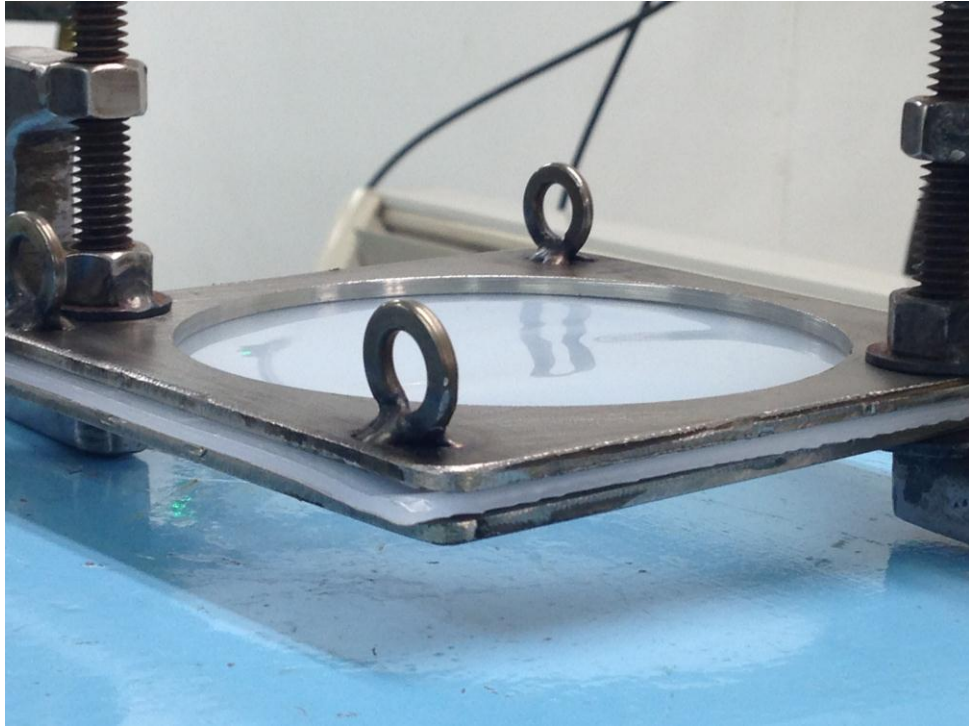


Foto 4. Resultados prueba descolgamiento

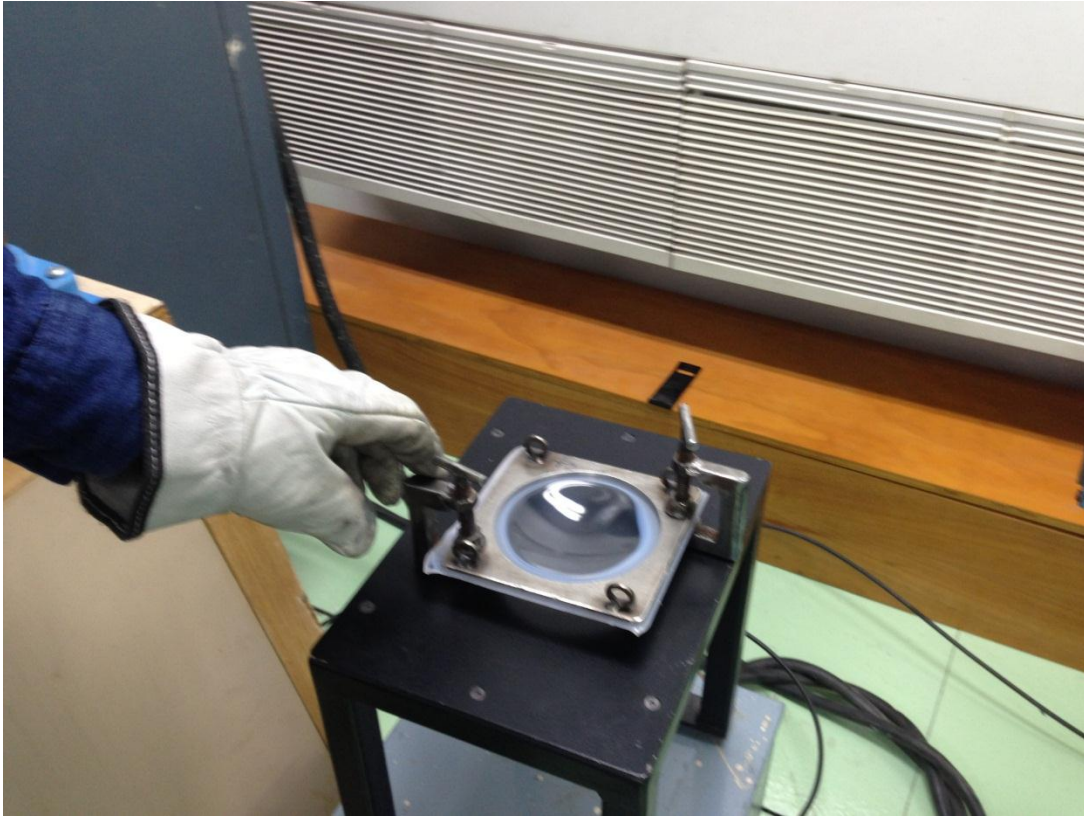


Foto 5. Resultados prueba descolgamiento 2



Foto 6. Resultados prueba descolgamiento: láminas con agente de nucleación Beta (izq. temp. 230°C y der. Temp. 240°C).



Foto 7. Resultados prueba descolgamiento: láminas con agente de nucleación Alfa (izq. temp. 230°C y der. Temp. 240°C).



Foto 8. Resultados prueba descolgamiento: izq. temp. 240°C láminas con agente nucleación de Beta y der. temp. 240°C láminas con agente nucleación de Alfa.



Foto 9. Resultados prueba descolgamiento: izq. temp. 230°C láminas con agente nucleación de Beta y der. temp. 230°C láminas con agente nucleación de Alfa.

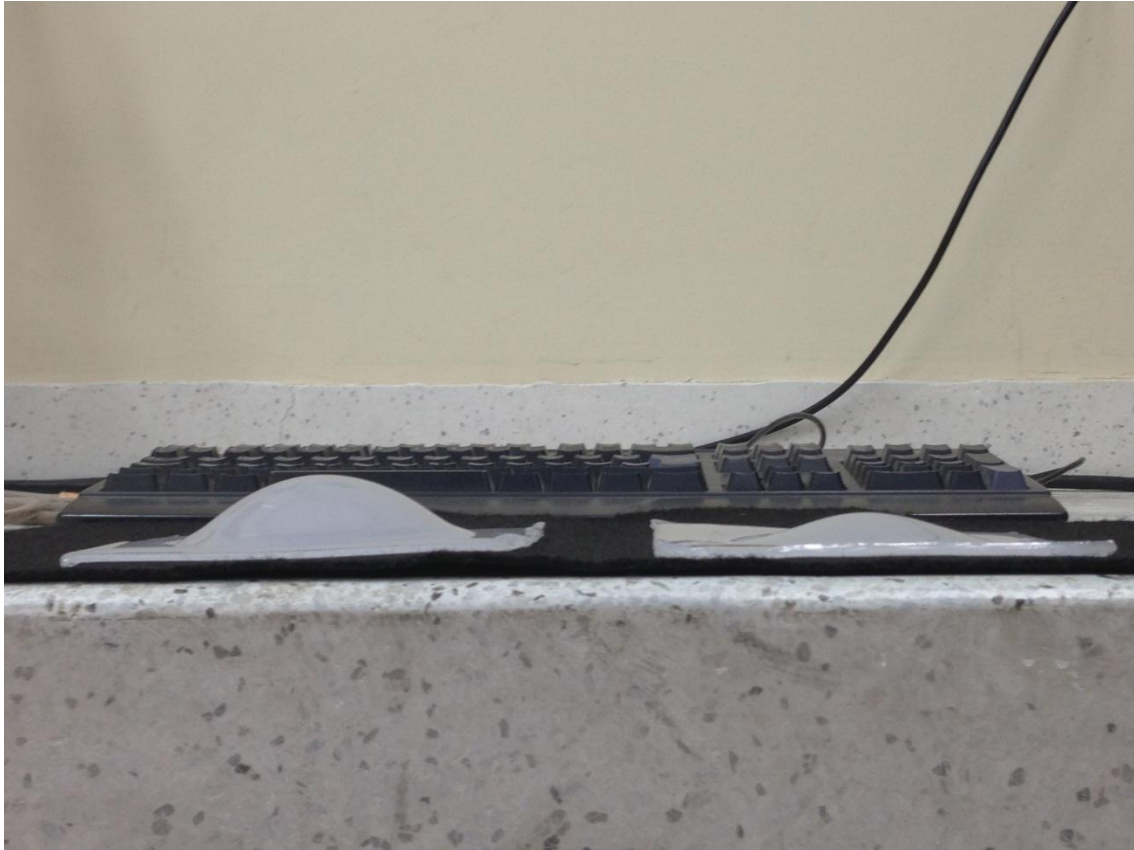


Foto 10. Resultados prueba descolgamiento: izq. temp. 240°C láminas con agente nucleación de Beta (sup.) y Alfa (inf.), y der. temp. 230°C láminas con agente nucleación de Alfa (inf.) y Beta (sup.).

