

**EFFECTO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DE DISEÑO DE UN
POLIPROPILENO HOMOPOLIMERO EN LA VARIABILIDAD DE LA
ELONGACION A LA ROTURA MEDIDA DE ACUERDO A LA NORMA**

ASTM D 638-10

ENRIQUE GIOVANNY MOGOLLON RINCON

Universidad EAFIT

Medellín

2013

**EFFECTO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DE DISEÑO DE UN
POLIPROPILENO HOMOPOLIMERO EN LA VARIABILIDAD DE LA
ELONGACION A LA ROTURA MEDIDA DE ACUERDO A LA NORMA**

ASTM D 638-10

ENRIQUE GIOVANNY MOGOLLON RINCON

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de

MASTER EN INGENIERIA

Asesor

Msc OMAR ESTRADA

Universidad EAFIT

Departamento de Ingeniería

Medellín

2013

Nota de Aceptación:

Presidente del Jurado

Jurado

Medellín, Día ___ Mes ___ Año 2013

***“EL OBJETIVO DE LA CIENCIA NO ES CONOCER LAS COSAS EN SI
MISMAS SINO LAS RELACIONES ENTRE LAS COSAS”***

Henry Poincaré

RESUMEN

La elongación a la rotura de un polipropileno homopolímero llevada a cabo a través de la norma ASTM D638-10 es una prueba que presenta gran variabilidad y por ende baja confiabilidad; entender cuáles parámetros fundamentales de este tipo de materiales influye y en qué medida en esta propiedad es vital para poder predecir su comportamiento a través de modelos que permitan el diseño y control de las variables claves que la afectan. Este trabajo logro encontrar un modelo que permite predecir el valor promedio de la elongación a la rotura, y también un modelo que sirve para evaluar variabilidad de la misma en función del índice de fluidez, solubles en xileno y PDI.

Adicional a esto, se estudió como afecta el craqueo a la elongación a la rotura de un polipropileno homopolímero de alta cristalinidad y como afecta el uso del HPN68L y talco como aditivos nucleantes adicionado al mismo polímero.

Palabras Claves: Elongación a la rotura, Norma ASTM D638-10, Polipropileno homopolímero, Variabilidad de la prueba de elongación a la rotura.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más grande y sincera gratitud a PROPILCO S.A no solo por la colaboración con recursos y materiales durante la realización de este trabajo, sino porque me ha dado durante toda mi vida laboral, las herramientas necesarias para ejecutar de forma ejemplar mis funciones como profesional que han contribuido a mi crecimiento personal en todo aspecto.

Dentro de PROPILCO S.A agradezco a Oscar Paz, la paciencia y consejos durante los últimos nueve años que han hecho de él, para mí todo un Maestro y ejemplo a seguir.

Para la ejecución de este proyecto en particular, agradezco a Francisco Caro, por su gran espíritu de colaboración y quien con su disciplina, constancia, dedicación y empeño ayudo para que todas las pruebas se realizaran con la rigurosidad necesaria para garantizar la calidad de los resultados obtenidos.

A Oswaldo Julio por el peletizado de la gran cantidad de muestras necesarias en este proyecto, a Juan Antonio Pretelt porque sus recomendaciones sabias ayudaron a direccionar el objetivo de este trabajo; a Jorge Mario Rodriguez por su ánimo y ayuda en la ejecución de este trabajo; a Omar Estrada por creer en este proyecto y ser mi Director de tesis.

Finalmente agradezco a todas las personas del laboratorio de PROPILCO S.A y a quienes de una u otra forma colaboraron para la ejecución de este proyecto.

CONTENIDO

1. JUSTIFICACION.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GENERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	15
3. MARCO TEORICO	16
3.1 CRISTALINIDAD DEL POLIPROPILENO.....	16
3.1.1 EFECTO DE LAS VARIABLES FUNDAMENTALES DE DISEÑO DEL POLIPROPILENO EN LA CRISTALINIDAD DEL MISMO.	17
3.1.2 EFECTO DEL USO DE ADITIVOS NUCLEANTES EN LA CRISTALINIDAD DEL POLIPROPILENO.....	20
3.2 PROPIEDADES MECANICAS DE POLIMEROS.....	22
3.3 VARIABLES MAS IMPORTANTES QUE AFECTAN LA ELONGACION A LA ROTURA.....	26
3.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL PESO MOLECULAR.	27
3.3.2 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL CRAQUEO DEL MATERIAL.....	32
3.3.3 CONSIDERACIONES GENERALES AL MOMENTO DE LA INYECCION.	36

3.3.4 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION.....	39
4. EXPERIMENTACION.....	41
4.1 MATERIALES.....	41
4.2 CARACTERIZACION.....	42
4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	44
5. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	49
5.1 EFECTO DE LOS SOLUBLES EN XILENO EN LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EN EL DEER.....	49
5.2 EFECTO DE LA RELACIÓN DE CRAQUEO EN LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EN EL DEER.....	57
5.3 EFECTO DEL USO DE ADITIVOS NUCLEANTES SOBRE EL VALOR PROMEDIO DE LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EL DEER.....	62
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
7. BIBLIOGRAFÍA.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microfotografía óptica de luz polarizada de una muestra de BOPP y de inyección, derecha	19
Figura 2. Polipropileno Isotactico pentad <i>mmmm</i> , y sindiotactico pentad <i>rrrr</i>	20
Figura 3. Microfotografías de polipropileno cristalizado isotérmicamente.	21
Figura 4. Número de sitios de Nucleación para el polipropileno isotáctico con diferentes tipos de aditivos nucleantes.	22
Figura 5. Respuesta a la deformación por tracción, frágil y plástico.	23
Figura 6. Representación idealizada de la estructura de un craze.	25
Figura 7. Ruptura de las fibrillas del Craze originando ruptura.	25
Figura 8. Estructura de la “Craze” en Polipropileno.	26
Figura 9. Curva Esfuerzo de ingeniería – Deformación de ingeniería, para tres tipos de polipropileno diferentes de cadenas largas.	28
Figura 10. Curva Esfuerzo de ingeniería – Deformación de ingeniería, para tres tipos de polipropileno diferentes de cadenas cortas.	28
Figura 11. Microfotografías SEM de la fractura de la superficie de un polipropileno de alta cristalinidad y cadenas largas.	30
Figura 12. Resumen del proceso de deformación en (a) polipropilenos de alta cristalinidad y largas cadenas y (b) en polipropilenos de alta cristalinidad y cadenas cortas.	31

Figura 13. Resumen del proceso de deformación en (a) polipropilenos de baja cristalinidad y largas cadenas y (b) en polipropilenos de baja cristalinidad y cadenas cortas	32
Figura 14. Imágenes SEM magnificadas 1000 veces mostrando la morfología de a) un polipropileno homopolímero, y con b)154, c) 402 y d) 546 ppm de peróxido.. .	35
Figura 15. Distribución normal del tamaño de las esferulitas un polipropileno homopolímero (PP0), y con 154 (PP-CR154), c) 402 (PP-CR402) y d) 546 (PP-CR456) ppm de peróxido.. ..	35
Figura 16. Micrografía mostrando la estructura de piel – núcleo según los modelos de Fujiyama y Schrauwen.	36
Figura 17. Influencia del índice de fluidez en la fracción de piel de las placas inyectadas.	38
Figura 18. Morfología de las esferulitas de 20 μm de espesor cortadas de una probeta inyectada y observada por microscopia de luz polarizada.	38
Figura 19. Efecto de la velocidad de deformación en la elongación a la rotura	39
Figura 20. Aumento de temperatura en comparación con la curva de esfuerzo - deformación durante la prueba ASTM D638.. ..	40
Figura 21. Comparación de las curvas típicas de esfuerzo deformación para una polipropileno isotáctico sometido a diferentes velocidades de deformación (mm/min).	40
Figura 22. Entalpía de fusión mostrada como el área sombreada.	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis de Varianza	48
Tabla 2. Diseño de Cuadrado latino para estudiar el efecto de la relación de craqueo teniendo en consideración la velocidad de inyección de la probeta y la velocidad de deformación en la prueba de elongación a la rotura.	60
Tabla 3. Diseño de Cuadrado latino #1 con valores para estudiar el efecto de la relación de craqueo teniendo en consideración la velocidad de inyección y la velocidad de deformación.....	61
Tabla 4. Análisis de Varianza Cuadrado latino #1.....	61

LISTA DE GRAFICAS

Gráfica 1. Efecto de los solubles en Xileno en la elongación a la rotura.	50
Gráfica 2. Efecto de los solubles en Xileno en el DEER.	51
Gráfica 3. Efecto de los solubles en Xileno en la temperatura de fusión.....	51
Gráfica 4. Efecto del índice de fluidez en el valor promedio de la elongación a la rotura.....	52
Gráfica 5. Efecto del índice de fluidez en el DEER.	52
Gráfica 6. Comparación entre la elongación promedio real y la elongación calculada.	55
Gráfica 7. Comparación entre el DEER real y el DEER calculado.	55
Gráfica 8. Efecto de la cristalinidad sobre la elongación a la rotura.	56
Gráfica 9. Efecto de la cristalinidad sobre el DEER.	56
Gráfica 10. Efecto de la relación de craqueo en la elongación a la rotura.	58
Gráfica 11. Efecto de la relación de craqueo en el DEER.....	58
Gráfica 12. Efecto de los solubles en xileno en el valor promedio de la elongación a la rotura utilizando aditivos nucleantes.....	63
Gráfica 13. Efecto de los solubles en xileno en el DEER utilizando aditivos nucleantes.....	64

1. JUSTIFICACION

El Polipropileno (PP) es una de las resinas termoplásticas semicristalinas más consumidas en el mundo actualmente, gracias a su excelente relación entre la rigidez y el impacto que la hace idónea para su uso en muchas aplicaciones.

Con el fin de evaluar su comportamiento, una de las pruebas más comunes a la cual es sometido el polipropileno, es la medida de sus propiedades mecánicas; entre estas propiedades se encuentran la resistencia máxima a la tensión y la elongación que normalmente se llevan a cabo hasta la cedencia o hasta la rotura del material de acuerdo a normas estandarizadas como la ASTM D638-10 [1].

Se ha encontrado, que al aplicar modelos matemáticos simples se puede determinar las propiedades mecánicas tales como el módulo de flexión e incluso la resistencia al impacto Izod del polipropileno en función de sus características fundamentales tales como índice de isotacticidad e índice de fluidez [2]; no siendo así para las pruebas de elongación a la rotura debido a la alta variabilidad observada en este ensayo [1] [3], lo que limita la predicción de esta propiedad durante el diseño del material.

Más aún, el uso de técnicas elaboradas como las consignadas en la mecánica de la fractura [4] no se hace viable para el control de proceso y de lote a lote dentro de una planta de producción normal de polipropileno debido a su alta complejidad y tiempo de ensayos, de hecho Santarelli & Frontini [5] [6] corroboraron la dificultad de caracterizar el comportamiento a la fractura del polipropileno por medio de parámetros de mecánica de fractura lineal elástica (LEFM por sus siglas en inglés) aún para grandes tamaños de probetas, lo que obliga a regresar a lo fundamental y evaluar que parámetros de diseño de la resina puede conllevarnos a una menor variabilidad en la prueba de elongación a la rotura.

Es allí donde este trabajo adquiere gran importancia en el sentido que los ingenieros de diseño necesitan los parámetros de fractura para la construcción de elementos estructurales en muchas aplicaciones tecnológicas e industriales [7], de hecho, la alta competitividad de las empresas exige el lanzamiento rápido de nuevos productos por lo que se hace necesario tener herramientas confiables de diseño basadas en entender desde lo fundamental las relaciones y leyes que rigen el comportamiento de los polímeros. Este es el punto débil de los polímeros, ya que estas leyes aún son imperfectas y están bajo estudio [8].

La hipótesis de este proyecto se centra en el hecho de que es posible encontrar un modelo para describir la elongación a la rotura y su variabilidad basado en las variables fundamentales de diseño de una resina de polipropileno.

El alcance de este trabajo es de tipo aplicado ya que los parámetros fundamentales del polipropileno; peso molecular, grado de isotacticidad, y distribución de peso molecular se tratan a través de los sistemas utilizados normalmente en una planta de producción de polipropileno, esto es, índice de fluidez, solubles en xileno y PDI respectivamente.

El trabajo inicia con una revisión del estado del arte del tema tratado, continúa con el capítulo de experimentación, luego el capítulo de resultados y discusión de resultados para finalizar con las conclusiones y recomendaciones.

La parte de experimentación comprende tres etapas: En la primera de ellas se evalúa el efecto de los principales parámetros de diseño de una resina de polipropileno entre los que están el peso molecular (analizado a través del índice de fluidez), el grado de isotacticidad (evaluado con los solubles en xileno) y la distribución de peso molecular (correlacionado con el PDI); en la elongación a la rotura y el DEER; la segunda etapa se evalúa el efecto del craqueo y la tercera etapa considera el uso de aditivos nucleantes en estas mismas propiedades.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la dependencia de la variabilidad de la elongación a la rotura en el polipropileno homopolímero, de las principales propiedades de diseño de este tipo de materiales.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Analizar el estado del arte actual sobre las razones por la cual se tiene gran variabilidad en las pruebas elongación a la rotura del polipropileno homopolímero.
- Evaluar el efecto de los solubles en xileno, índice de fluidez y PDI tanto en la elongación a la rotura como en su variabilidad.
- Evaluar el efecto del craqueo en la elongación a la rotura y en su variabilidad.
- Evaluar el uso del HPN68L y del Talco en la elongación a la rotura y en su variabilidad.

3. MARCO TEORICO

En el diseño de un grado de polipropileno se combina las variables de peso molecular, distribución de peso molecular, grado de isotacticidad, uso de aditivos, uso de co-monomeros, entre otros, con el fin de controlar las propiedades reológicas y de cristalinidad que se traducen al final en el comportamiento y desempeño mecánico del polímero.

3.1 CRISTALINIDAD DEL POLIPROPILENO

El polipropileno tiene cuatro formas diferentes de organizarse formando estructuras con celdas unitarias bien diferenciadas, a esta capacidad de tomar configuraciones diferentes se le conoce como polimorfismo [9].

Forma α : Es la forma más común para el polipropileno, su celda unitaria es monoclinica con: $a = 0.666$ nm, $b = 2.078$ nm y $c = 0.6495$ nm, y con ángulos $A = C = 90^\circ$ y $B = 99.6^\circ$.

Forma β : Su celda unitaria hexagonal ($a = b = 1.908$ nm, $c = 0.649$ nm, con ángulos $A = B = 90^\circ$ y $C = 120^\circ$) es inestable, se convierte a la forma alfa por la adición de calor, se genera a bajas velocidades de enfriamiento, o por la adición de cierto tipo de nucleantes.

Forma γ : Estudios muestran que pequeñas cantidades de comonomeros (4-10% etileno, butano hexeno) induce la cristalización gama en el polipropileno isotáctico. La principal ruta, es sin embargo la cristalización bajo presión; su celda unitaria es triclinica con $a = 0.854$ nm, $b = 0.993$ nm y $c = 4.241$ nm.

Forma esmética sm-PP: Es considerada como una deformación de la forma alfa (ejemplo en hilatura de fibras), y se forma por enfriamientos muy rápidos desde el estado fundido, representa un estado de orden intermedio entre el estado amorfo y el estado cristalino.

Para el polipropileno Isotáctico la velocidad de crecimiento de cristales es constante con el tiempo para una temperatura fija en películas delgadas; sin embargo, al aumentar el espesor, y debido a la baja conductividad térmica del PP, la velocidad de crecimiento de los cristales es bajo debido a que el calor latente hacia el interior del polímero, no es rápidamente evacuado [9].

3.1.1 EFECTO DE LAS VARIABLES FUNDAMENTALES DE DISEÑO DEL POLIPROPILENO EN LA CRISTALINIDAD DEL MISMO.

Como se mencionó anteriormente, entre las variables fundamentales más importantes que hay que considerar en el diseño de polipropileno podemos citar el peso molecular, la distribución de peso molecular, el grado de isotacticidad y el uso de co-monomeros.

El peso molecular del polipropileno se mide normalmente a través de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en ingles), y debido a que no es un valor absoluto, normalmente se expresa a través de varios momentos de peso molecular que pueden ser generalizados a través de la ecuación [10]:

$$M_x = \frac{\sum(n_i \cdot M_i^j)}{\sum(n_i \cdot M_i^{j-1})} \quad (1)$$

Donde, M_x = peso molecular; n_f = número de fracción de masa

con:

J = 1 se tendrá el peso molecular promedio en número M_n .

J = 2 se tendrá el peso molecular promedio en peso M_w

La distribución de peso molecular (MWD por sus sigla en inglés) estará dada por la relación M_w/M_n .

En la práctica, el método de GPC no es utilizado para el control de proceso en la polimerización del polipropileno, y en su lugar se usa una medida indirecta del peso molecular del material a través del índice de fluidez, el cual tiene como objetivo determinar como su nombre lo indica la fluidez del polipropileno fundido; para el caso del polipropileno a un mayor índice de fluidez se tendrá un menor peso molecular. En este estudio y para el polipropileno se usa 230°C y una carga de 2.16Kg-f según la ASTM D1238-10 [11].

Para el caso del MWD, Zeichner y Patel (1981) demostraron que el módulo de crossover (G_c) depende linealmente del log (MWD); G_c se calcula experimentalmente a través de la intersección de las curvas del módulo elástico $G'(w)$ y el módulo de pérdida $G''(w)$ halladas experimentalmente con un reómetro rotacional, estos describen el comportamiento elástico y viscoso de un material respectivamente [10].

Igualmente Michael y Incarnato et al encontraron una relación lineal entre el log del índice de polidispersidad (PDI por sus siglas en inglés) y el log(MWD) [10]:

En la práctica, es usual hablar más del PDI calculado como $PDI = 10^5/G_c$, que de la misma distribución de peso molecular M_w/M_n , aunque esta aproximación sea puramente empírica.

Un aumento en el MWD es acompañado por un aumento en el número de cadenas de alto peso molecular, las cuales inician una alta densidad de

nucleación y de esta forma una más alta velocidad de cristalización. Stadlbauer mostro que la densidad de nucleación aumenta al mismo tiempo que aumenta el peso molecular [10].

Jianfeng Chen, Li Yin, Xiaoni Yang y Enle Zhou [12], encontraron una gran diferencia en la cristalinidad final obtenida en un material usado normalmente para el proceso de película bioorientada (BOPP) y un material usado para el proceso de inyección.

El material de BOPP, el cual se caracteriza por una distribución de peso molecular amplia (valores más altos de PDI) mostró por lo menos cinco veces más número de núcleos cristalinos que la muestra usada en Inyección que se caracteriza por tener una distribución de peso molecular más estrecha (Figura 1).

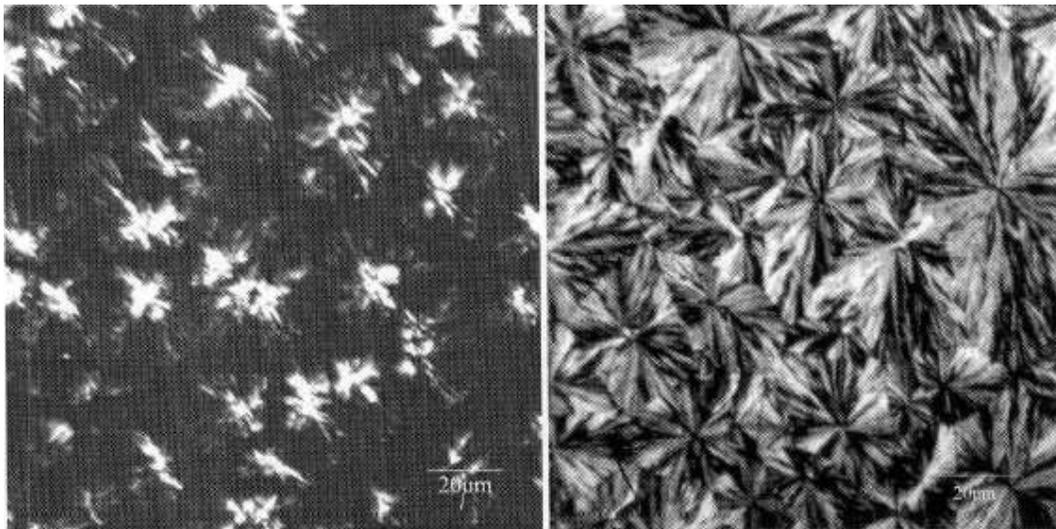


Figura 1. Microfotografía óptica de luz polarizada de la muestra de BOPP, izquierda e inyección, derecha, cristalizadas isotermicamente a 120°C por 35 minutos desde temperatura de fusión (Tomada de la referencia [12]).

No existe un polipropileno 100% isotáctico, por lo que los productores de esta resina incluyen esta variable en el diseño del material, la cual es dependiente del tipo de tecnología y catalizadores utilizados. Normalmente la resonancia

magnética nuclear es el método más empleado para determinar el grado de regularidad dentro del polímero; la posición relativa de dos grupos metilos puede ser descrita para el isotáctico por *m* (meso-diada), o por *r* (racemica-diada) para el sindiotactico, así de esta forma el % de isotacticidad será relativo a la presencia de 5 grupos metilos ordenados de la forma %mmmm (Figura 2) [10].

A nivel industrial es más conveniente evaluar el porcentaje de material soluble en xileno (constituido normalmente por polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico de bajo peso molecular, aditivos etc), y material insoluble en xileno, ya que la capacidad de cristalización está regida por el polipropileno que contiene esta última característica (isotáctico); a mayor porcentaje de solubles en xileno, se tendrá una menor cristalinidad [10].

Para determinar el porcentaje de material soluble en Xileno, se puede utilizar la norma ASTM D5492-10 [13].



Figura 2. Polipropileno Isotactico pentad *mmmm*, y sindiotactico pentad *rrrr*

3.1.2 EFECTO DEL USO DE ADITIVOS NUCLEANTES EN LA CRISTALINIDAD DEL POLIPROPILENO.

El polipropileno es reconocido por su alta facilidad de nuclear, debido a su baja velocidad de cristalización que permite que un agente externo entre a aumentar la densidad de núcleos presentes en el polímero tal como se muestra en la Figura 3.

Los agentes nucleantes pueden ser clasificados en tres grandes grupos [14]:

Agentes nucleantes convencionales, los cuales se deben adicionar a dosis mayores y no se tiene mucho control sobre la cristalinidad final del polimero; entre estos están las sales de ácidos carboxílicos aromáticos, benzoato de sodio, talco, y ciertos pigmentos y colorantes.

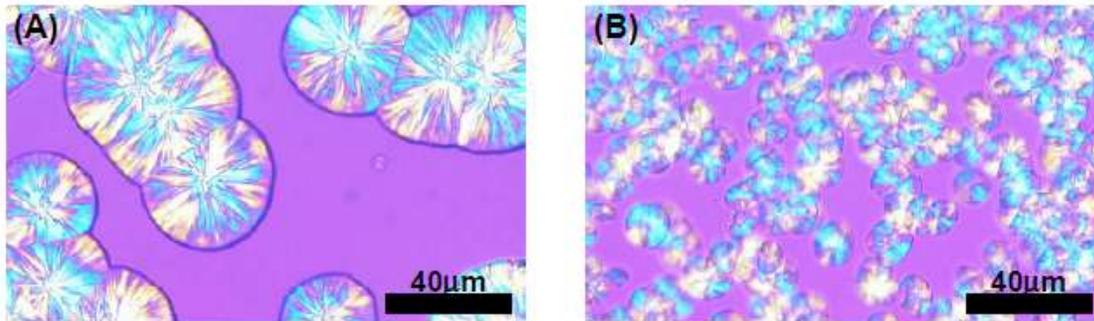


Figura 3. Microfotografías de polipropileno cristalizado isotérmicamente, A) Polipropileno sin aditivos cristalizado a 132°C B) polipropileno con NA-11 cristalizado a 140°C. (Tomado de la referencia [15])

Agentes nucleantes avanzados, los cuales comenzaron a inicio de la década de los 80's como un desarrollo para mejorar la rigidez de los copolímeros de bloque, entre estos están las sales de esteres fosfatados.

Y finalmente se encuentran los nucleantes de alto desempeño o hyper-nucleantes, con los cuales se tiene un mayor control de la cristalización permitiendo velocidades más altas en extrusión o moldeo, gracias a que estos agentes permiten que se los cristales se comiencen a formar más rápido a altas temperaturas.

En el caso del polipropileno, los agentes nucleantes se pueden dividir en 2 grandes grupos principalmente, los tipo α y los tipo β ; Raab y Scudla [16] mostraron una comparación de las propiedades mecánicas obtenidas al usar cada uno de estos agentes nucleantes y como afectaban la cristalinidad del polipropileno; sin embargo, el cómo actúa cada tipo de agente nucleante es

específico, y se hace necesario hacer estudios particulares para entender cómo afectan la morfología de un tipo de polipropileno dado, un ejemplo de esto es el estudio de Byelov et al [17], que estudiaron la cristalización isotérmica del polipropileno isotáctico usando HPN68L, NA11UH y talco como aditivos nucleantes (Figura 4); otro ejemplo es presentado por Kawamoto y Fukushima [15] donde compararon el comportamiento del NA-11, Benzoato de sodio, Di-(p-t-butyl-benzoic acid) aluminum hydroxide y el HPN68L.

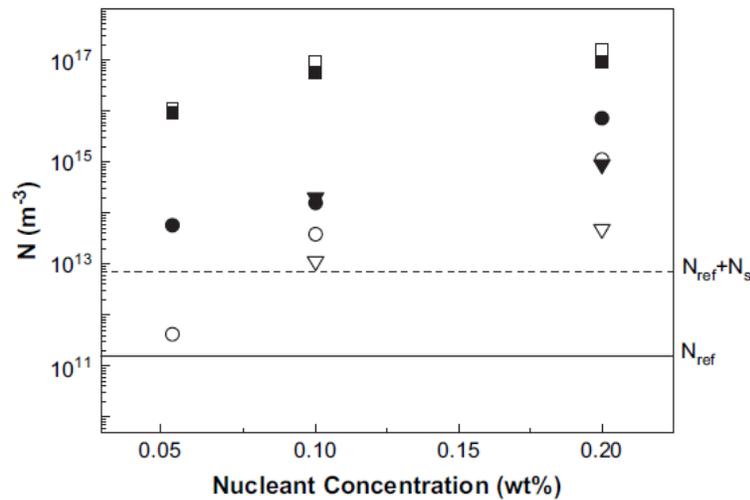


Figura 4. Número de sitios de Nucleación para el polipropileno isotáctico con diferentes tipos de aditivos nucleantes: cuadrados para el HPN68L, triángulos para el NA11UH, triángulos para el talco. (Tomado de la referencia [17])

3.2 PROPIEDADES MECANICAS DE POLIMEROS.

En general podemos decir que el comportamiento mecánico de un material semicristalino como el polipropileno depende en gran medida de las diferentes interacciones físicas de los diferentes elementos de su estructura molecular que son el resultado del paso por unas etapas que contemplan desde su concepción en el diseño, hasta las condiciones de procesamiento y de uso final.

La deformación inicial de polímeros semicristalinos puede ser explicada por un esquema de cizalladura inter e intra lamelar como la mostrada en la Figura 5; a la cedencia dos mecanismos de deformación lamelar ocurren; el primer mecanismo es el deslizamiento de la cadena a través de la lamela y el segundo es un deslizamiento brusco de la lamela. Luego de esto, la lamela se desintegra y sus restos se transforman en una fase fibrilar junto con la aparición de unos huecos en las capas amorfas. Al continuar con la deformación, las capas se estiran causando que las cadenas se alineen y que haya una coalescencia de los huecos, eventualmente resultando en una grieta macroscópica debido al rompimiento de las fibras [18].

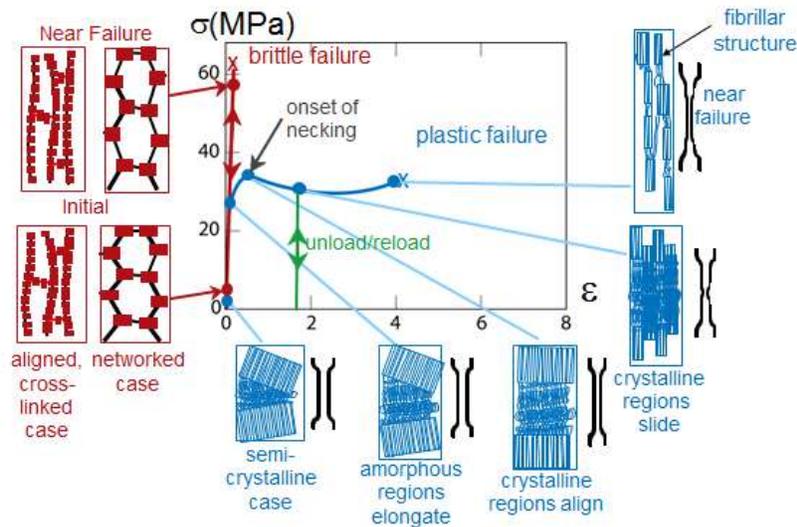


Figura 5. Respuesta a la deformación por tracción, frágil y plástico. (Tomado de la referencia [19]).

En el caso particular del polipropileno homopolímero, es posible identificar principalmente dos mecanismos de deformación asociados con el deslizamiento relativo de las cadenas; estos son, los procesos de cedencia extensiva, donde se favorece la deformación permanente y que se dan a volumen constante sin pérdida de cohesión molecular y los procesos de cavitación donde la deformación

se encuentra altamente restringida y localizada presentándose descohesión molecular que conduce a cambios en la densidad del sistema [20].

La cedencia localizada puede ocasionar una reducción en la sección transversal del cuerpo al cual está sometiéndose el esfuerzo, como consecuencia de la concentración de la deformación plástica provenientes de no-homogeneidades e inestabilidades presentes en el proceso de deformación. Esta sección transversal luego de alcanzar la cedencia se deformará plásticamente con mayor rapidez que el resto del material, manifestándose con la formación de un cuello (Neck en inglés) y promoviendo el fenómeno del “*necking*”. Aunque durante la formación del cuello, la temperatura permanece constante y puede hablarse de un proceso isotérmico, la propagación del mismo está asociado con un aumento en la temperatura lo que facilita la deformación [21].

Las no-homogeneidades se presentan debido a que la deformación en tracción de una esferulita no es homogénea debido a que sus zonas amorfas y sus lamelas orientadas radialmente, tienen diferentes ángulos y posiciones diferentes dentro de la misma esferulita [22].

El principal mecanismo de deformación de las zonas amorfas es por deslizamiento interlamelar o separación lamelar en las regiones ecuatoriales de la esferulita, mientras las lamelas se orientan perpendicularmente de la dirección de estirado.

En cuanto a los procesos de cavitación, el micromecánismo más importante es el de la formación de microgrietas “*crazes*” “*crazing*”, y consiste en un sistema interpenetrado de microvacíos y fibrillas que se desarrolla en el plano perpendicular a la dirección de tracción principal (Figura 6).

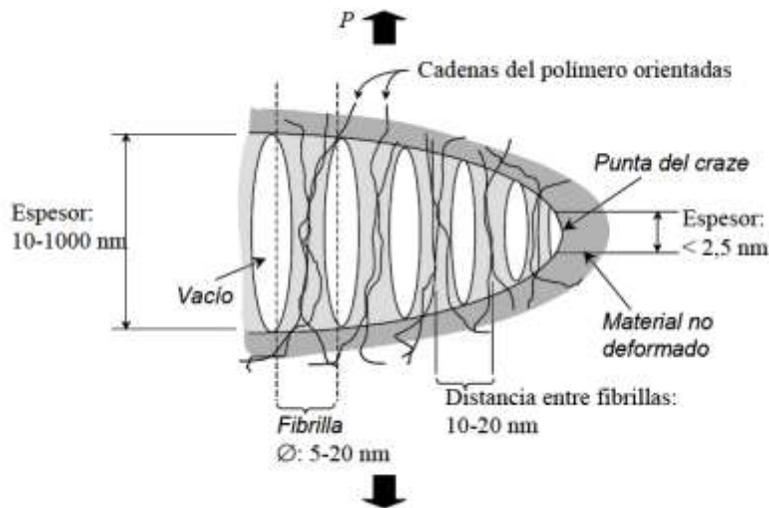


Figura 6. Representación idealizada de la estructura de un craze. (Tomado de la referencia [20]).

Las fibrillas actúan como puentes en la microgrieta permitiendo la transmisión de carga entre las superficies, estabilizando y dando resistencia a la craze. En incremento progresivo de la tracción conlleva a la ruptura de estas fibrillas que ocasiona que no haya lugar a tal estabilización y por ende hay una coalescencia de los microvacíos originando grietas de mayor tamaño y fracturas del material del tipo frágil [20] (Figura 7).

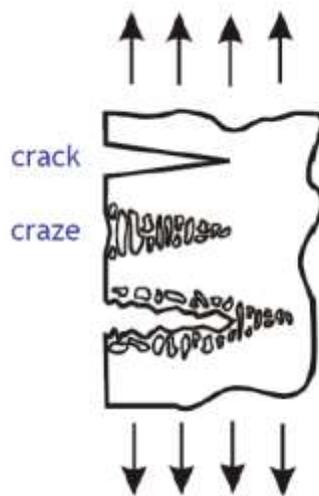


Figura 7. Ruptura de las fibrillas del Craze originando ruptura. (Tomado de la referencia [23]).

En conclusión, “*crazing*” y cedencia por cizalladura son los dos mecanismos que gobiernan las fracturas frágil-ductil de los polímeros. La Figura 8 muestra para el caso del polipropileno la estructura de la “*craze*”, donde se evidencia las microfibrilas que se extienden en el espacio entre las paredes de lo que bien podría llamarse microgrietas. Los límites entre la estructura de la “*craze*” y sus alrededores es muy filosa. La resistencia de la “*craze*” es cercana a la resistencia del esfuerzo a la fractura evaluada en la región orientada formada por el “necking” durante la extensión uniaxial y es fuertemente dependiente del número de moléculas de unión entre las lamelas cristalinas [24].

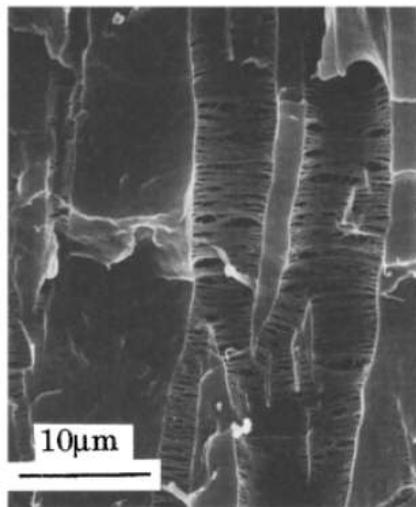


Figura 8. Estructura de la “*Craze*” en Polipropileno. (Tomado de la referencia [24])

3.3 VARIABLES MAS IMPORTANTES QUE AFECTAN LA ELONGACION A LA ROTURA.

La elongación se reporta generalmente como un porcentaje, resultado de la relación entre el incremento de longitud y la longitud inicial u original del material.

En el caso del polipropileno homopolímero, este exhibe un comportamiento frágil a temperaturas por debajo de su transición vítrea o cuando es sometido a velocidades altas de deformación, y dúctil a altas temperaturas. A la temperatura de ensayo de la norma ASTM D638-10 (23°C), su comportamiento dependerá de su peso molecular, distribución de peso molecular, grado de isotacticidad, uso de co-monomeros, aditivos entre otros.

3.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL PESO MOLECULAR.

Dasari, Rohrmann y Misra [25], presentan en su trabajo, curvas de esfuerzo-deformación para 3 tipos de polipropileno; iPP-L (alta cristalinidad), PP-L (Baja cristalinidad) y EP-L (copolímero etileno-propileno) de cadenas largas y 3 tipos de polipropileno de cadenas cortas con las mismas características iPP-S, PP-S y EP-S (Figura 9 y Figura 10).

Se puede observar en estas figuras que el porcentaje de elongación a la rotura es mayor en las probetas de alto peso molecular que en las de bajo peso molecular; así mismo, se observa que los copolímeros de etileno propileno posee mayor elongación a la rotura que un material de baja cristalinidad y este a su vez mayor que un material de alta cristalinidad.

La Figura 9 y la Figura 10 muestran como es diferente el comportamiento del polipropileno en tres regiones bien definidas (Figura 11), como lo son la vecindad al punto de cedencia donde hay una fragmentación de la estructura lamelar, la región de estiramiento en frío donde hay una orientación y alineamientos de las fibrilas y el punto de fractura.

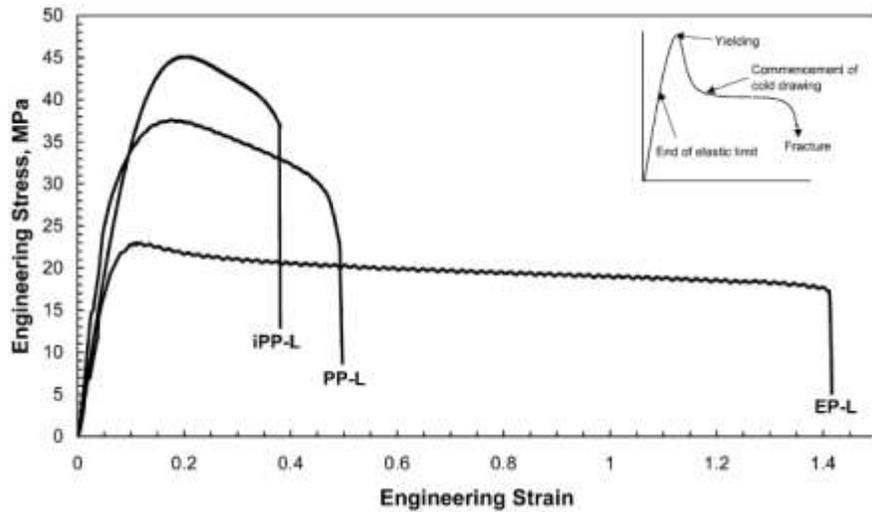


Figura 9. Curva Esfuerzo de ingeniería – Deformación de ingeniería, para tres tipos de polipropileno diferentes de cadenas largas probados a una velocidad de desplazamiento de 380 mm/min a 20°C (Tomado de la referencia [25]).

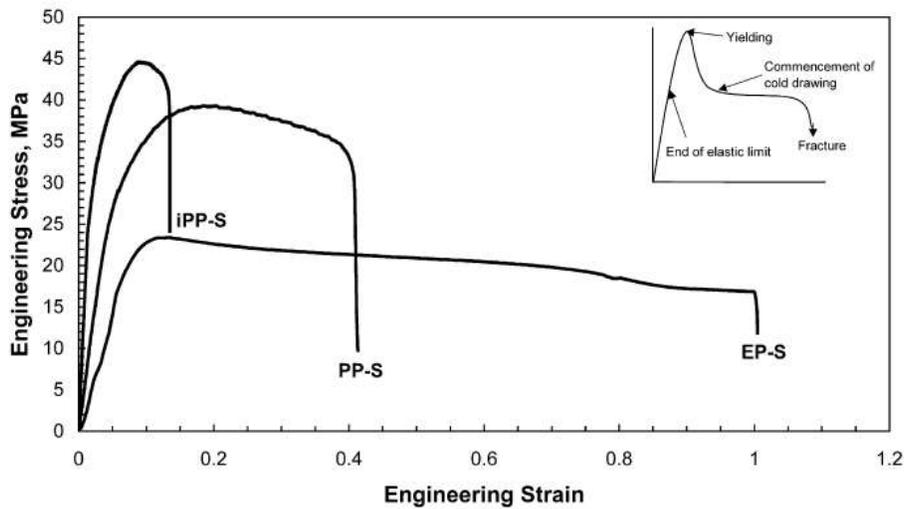


Figura 10. Curva Esfuerzo de ingeniería – Deformación de ingeniería, para tres tipos de polipropileno diferentes de cadenas cortas probados a una velocidad de desplazamiento de 380 mm/min a 20°C (Tomado de la referencia [25]).

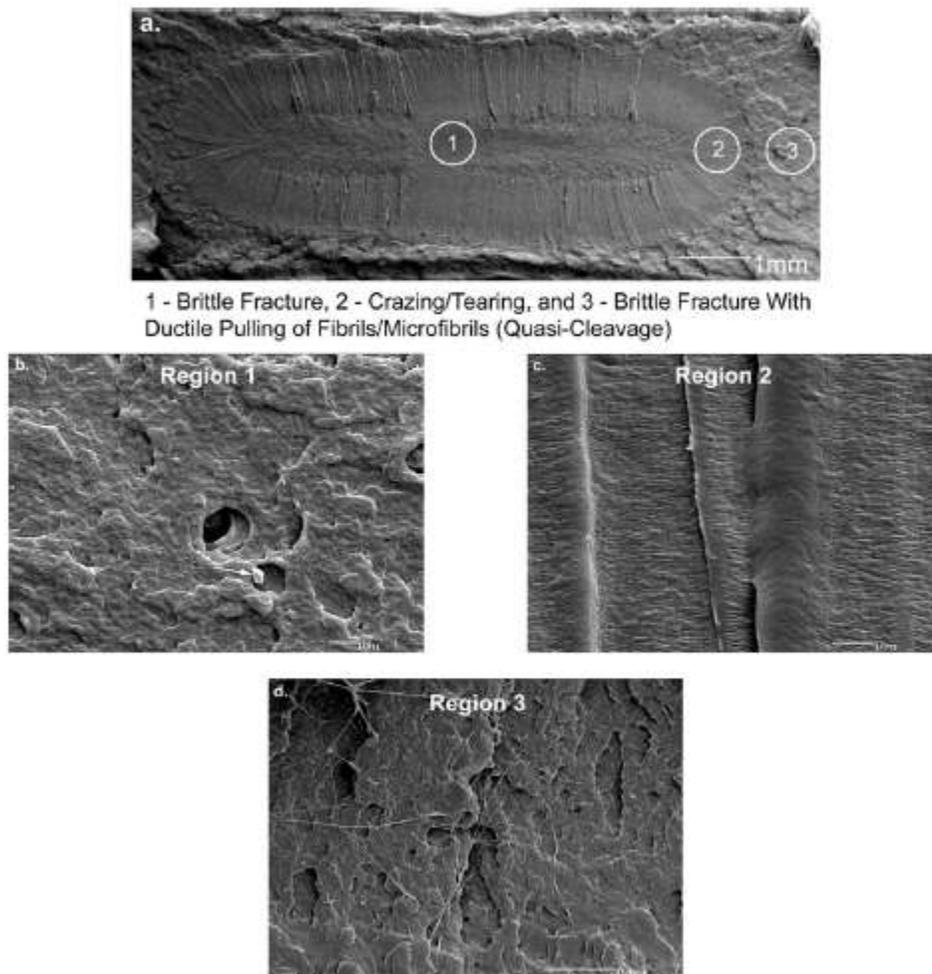
Dasari, Rohrmann y Misra [25] realizaron en este mismo trabajo un estudio completo de la morfología de los polipropilenos evaluados en cada una de estas

tres regiones, explicando las diferencias del comportamiento mecánico del polipropileno debido a la diferencia en su estructura cristalina investigando el efecto de la deformación y velocidad de deformación. Ellos encontraron que la deformación en tracción en el polipropileno de alta cristalinidad y cadenas largas inicia con la deformación de las bandas en la superficie las cuales se desarrollan en un arreglo de “*crazes*” próximos entre sí, y se multiplican con el aumento de la deformación y la velocidad de desplazamiento. Tres estructuras morfológicas fueron identificadas para este tipo de material: fractura frágil, “*craze*”/rasgado y fractura frágil con tracción dúctil de fibras y microfibras. El área de la fracción frágil aumenta con el aumento de la velocidad de desplazamiento (Figura 12).

En el caso de las cadenas cortas, la deformación fue similar al polipropileno de cadenas largas, sin embargo, ocasionalmente se observaron cuñas de deformación.

Para el polipropileno de baja cristalinidad, este exhibió una secuencia similar de deformación que el material altamente cristalino, pero al final la separación ocurre por un sistema “*Crazes*” /rasgado en la superficie y frágil en el centro. El porcentaje de “*Crazes*” /rasgado decrece con el incremento en la velocidad de desplazamiento (Figura 13).

Recientemente técnicas más avanzadas para estudiar las microestructuras formadas durante la rotura han sido utilizadas por otros autores como Poelt [26], Pawlak [27] y Doshev [28] , e incluso se ha desarrollado una metodología experimental para la determinación de curvas tensión-deformación verdaderas de polímeros que experimenten un elevado grado de deformación plástica a través de un sistema de análisis digital de corrección de imágenes [29]; ratificando de este modo, la importancia que tiene el entender de manera adecuada los mecanismos de rotura que sufre el polipropileno cuando es sometido a un esfuerzo en función de sus propiedades fundamentales.



1 - Brittle Fracture, 2 - Crazing/Tearing, and 3 - Brittle Fracture With Ductile Pulling of Fibrils/Microfibrils (Quasi-Cleavage)

Figura 11. Microfotografías SEM de la fractura de la superficie de un polipropileno de alta cristalinidad y cadenas largas, a) mostrando los tres modelos de facturas, y (b-d), mostrando las tres regiones que exhibe el proceso de deformación a una velocidad de deformación de 50 mm/min. (Tomado de la referencia [25])

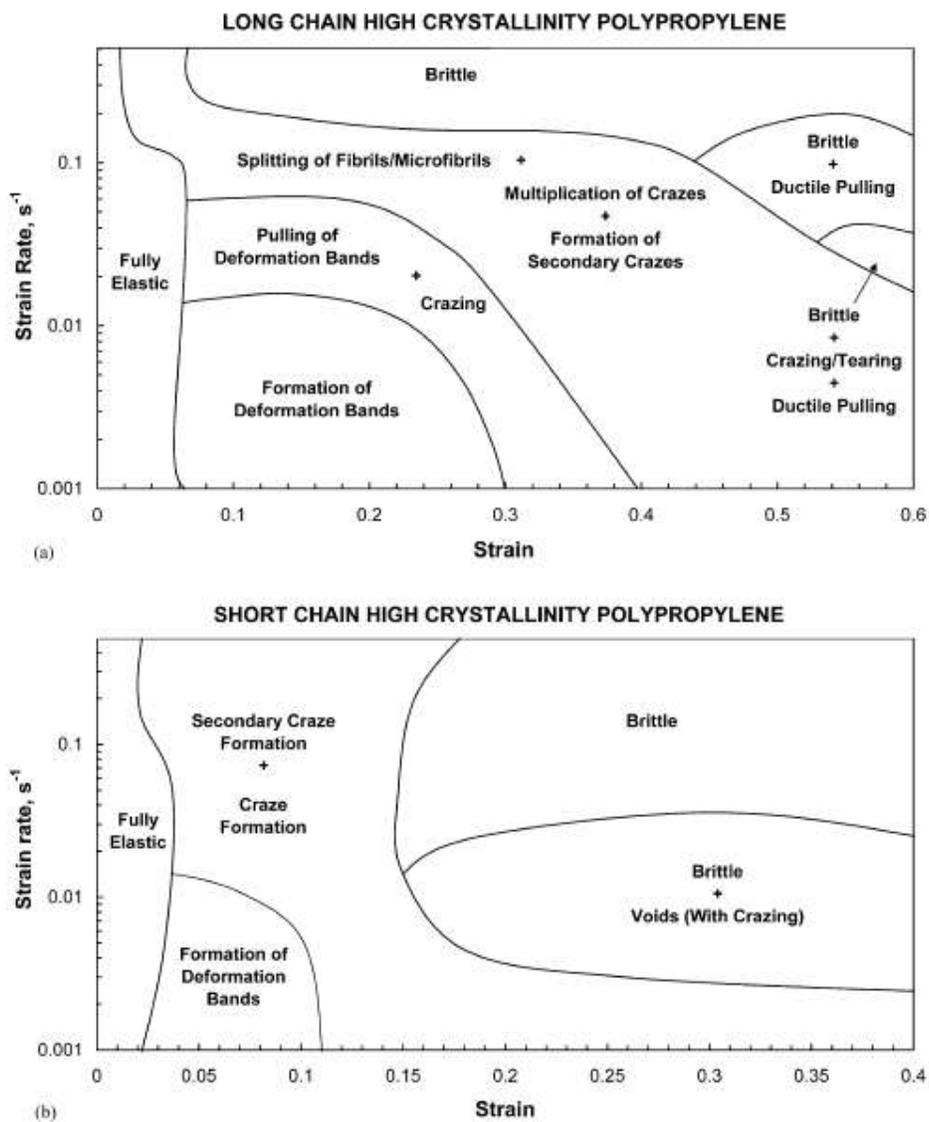


Figura 12. Resumen del proceso de deformación en (a) polipropilenos de alta cristalinidad y largas cadenas y (b) en polipropilenos de alta cristalinidad y cadenas cortas. (Tomado de la referencia [25]).

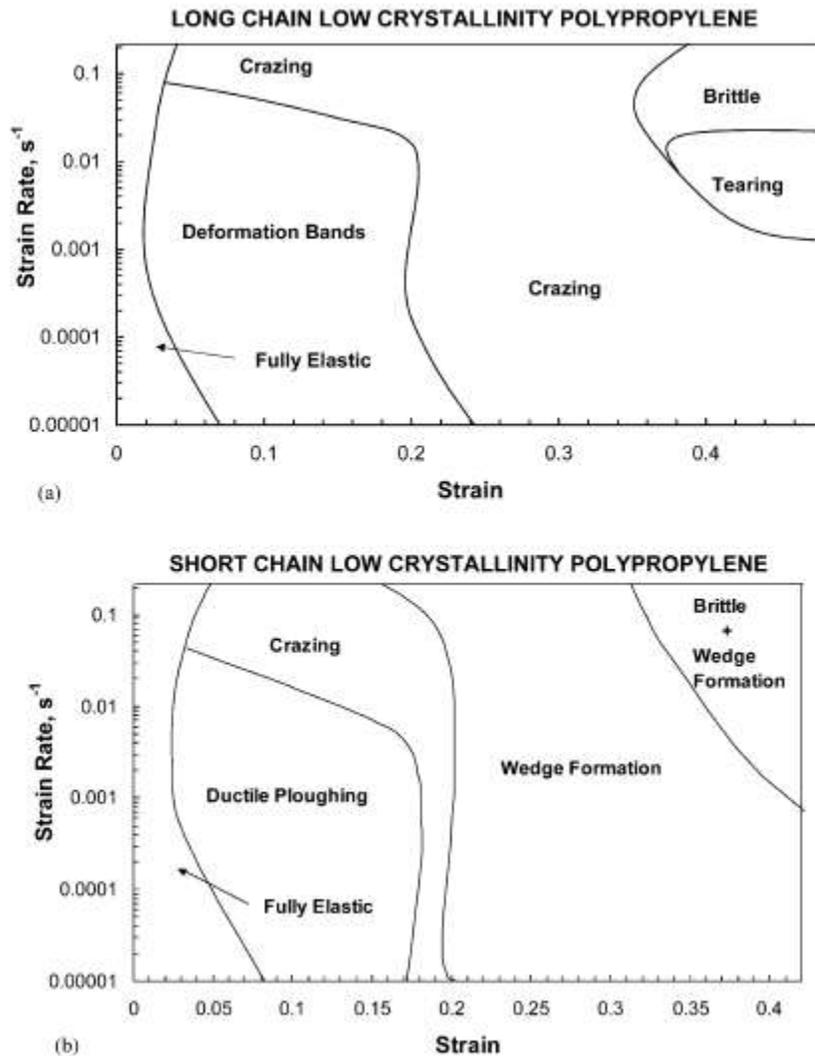


Figura 13. Resumen del proceso de deformación en (a) polipropilenos de baja cristalinidad y largas cadenas y (b) en polipropilenos de baja cristalinidad y cadenas cortas (Tomado de la referencia [25]).

3.3.2 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL CRAQUEO DEL MATERIAL.

El polipropileno producido por sistemas que usan catalizadores de tipo Ziegler-Natta normalmente posee pesos moleculares altos y distribuciones de peso

molecular amplias, lo que limita el uso de este material en aplicaciones tales como inyección de pared delgada, fibra tejida, fibra no tejida entre otros.

La distribución de peso molecular (MWD) es una de las variables que afectan en manera importante la reología y propiedades finales del polímero y puede ser controlada a través del sistema catalítico usado (Tipo de catalizador, agentes de selectividad) o a través del uso de un agente de corte de cadena tal como el peróxido en una etapa posterior a la de reacción; a este último tipo de polipropilenos se les denomina de reología controlada (Algunos autores también lo llaman polipropilenos craqueados por el efecto del rompimiento de las cadenas y aumento de índice de fluidez que se produce cuando el peróxido es adicionado).

Normalmente se expresa la relación de craqueo como un cociente entre el índice de fluidez final obtenido y el índice de fluidez inicial:

$$\text{Relación de craqueo} = \frac{\text{índice de fluidez final}}{\text{índice de fluidez inicial}} \quad (2)$$

De esta forma un material no craqueado tendrá una relación de craqueo igual a 1.

Los polipropilenos de reología controlada poseen por lo general una distribución de peso molecular estrecha (valores más bajos de índice de polidispersidad PDI), lo que le confiere al producto final, menor sensibilidad a la cizalla, mayor brillo y transparencia, y lo que es de nuestro interés, alta elongación a la rotura.

Con el aumento del contenido de peróxido se tendrá un aumento en el índice de fluidez del material producto de una disminución en el peso molecular, se tendrá igualmente una temperatura de fusión más baja [7].

Salazar & Rodriguez [7], encontraron que el tamaño de las esferulitas crecían a medida que adicionaban peróxido a un polipropileno homopolímero (Figura 14), y

evidenciaron la aparición de pequeños poros de aproximadamente 1 μm de diámetro debidos a la presencia de peróxido residual; igualmente concluyeron que no hubo un cambio apreciable en la temperatura de cristalización ni en el porcentaje de cristalinidad debido a que la fracción de lamelas permaneció constante y solo hubo un crecimiento en el tamaño de las esferulitas a expensas de la reducción de las moléculas de unión interlamelar.

También encontraron que el tamaño de las esferulitas con la adición de peróxido era más homogéneo, esto se observa por la amplitud de las curvas de los polipropilenos de reología controlada de la Figura 15.

En cuanto a las propiedades mecánicas se observó que la elongación a la rotura disminuye con el aumento de la adición de peróxido, esto debido a que el peso molecular decrece ocasionando cambios en el contenido de la parte amorfa del polímero que es la que principalmente gobierna no solo esta propiedad sino también la resistencia a la tracción [7].

Algo interesante que arrojó el estudio de Salazar y Rodriguez [7] es que con un contenido de peróxido de 154 ppm (relación de craqueo de 2.36) se obtuvo el máximo de elongación a la rotura contrario a la tendencia observada con las demás cantidades de peróxido, esto fue observado también por Azizi & Ghamesi [30] quienes atribuyeron este fenómeno a que bajos contenidos de peróxido atacan solo las cadenas largas del polipropileno dejando intactas las cadenas cortas, facilitando el deslizamiento entre cadenas del polímero.

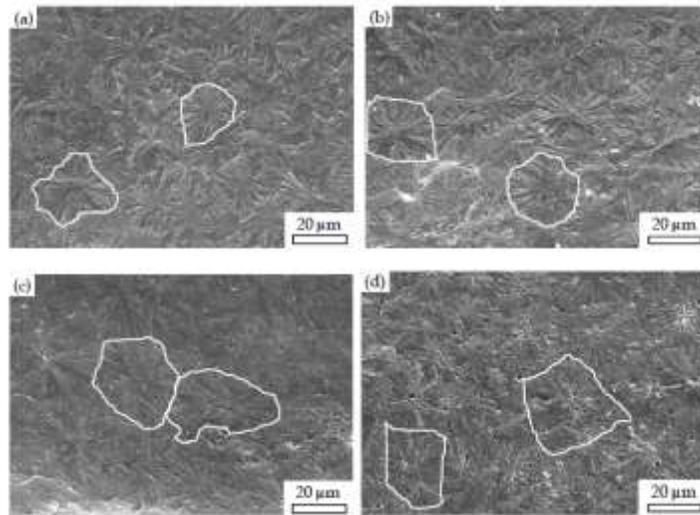


Figura 14. Imágenes SEM magnificadas 1000 veces mostrando la morfología de a) un polipropileno homopolímero, y con b) 154, c) 402 y d) 546 ppm de peróxido. (Tomado de la referencia [7]).

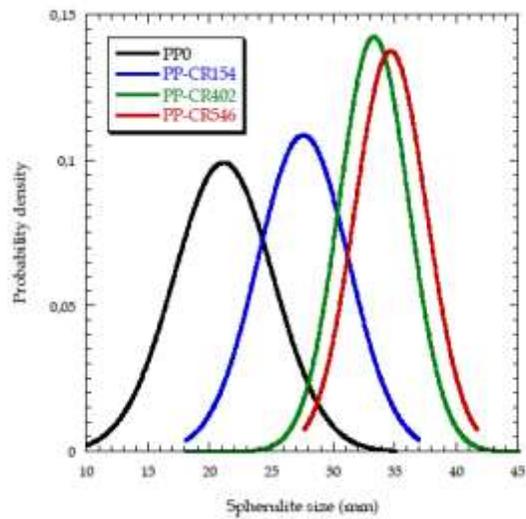


Figura 15. Distribución normal del tamaño de las esferulitas un polipropileno homopolímero (PP0), y con 154 (PP-CR154), c) 402 (PP-CR402) y d) 546 (PP-CR456) ppm de peróxido. (Tomado de la referencia [7]).

3.3.3 CONSIDERACIONES GENERALES AL MOMENTO DE LA INYECCION.

Al realizar un corte transversal a una pieza moldeada por inyección se observa bajo un microscopio polarizado claramente la estructura piel-núcleo (Figura 16).

Fujiyama y Wakino proponen para el polipropileno un modelo donde la piel está constituida en su mayoría por estructuras tipo Shish-Kebab, sin embargo otros autores como Schrauwen aprecian no solo las capas de piel y núcleo sino capas adicionales como las mostradas en la Figura 16 [31]

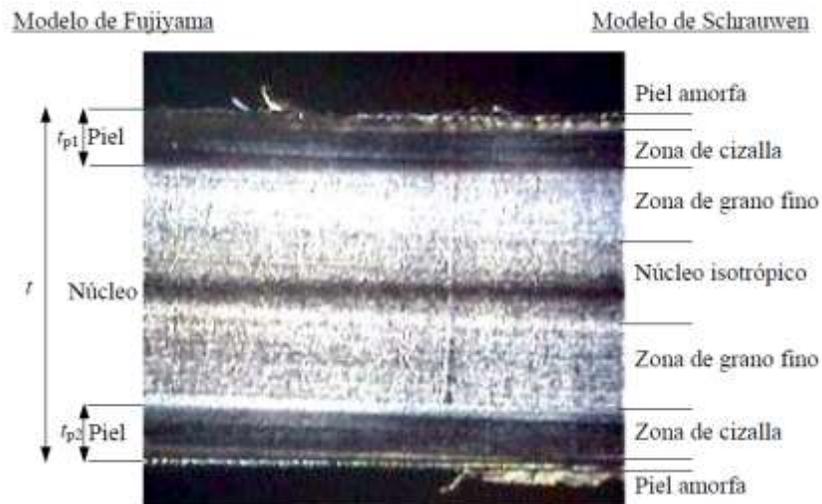


Figura 16. Micrografía mostrando la estructura de piel – núcleo según los modelos de Fujiyama y Schrauwen. (Tomado de la referencia [31])

La norma ASTM D638-10 usa probetas inyectadas de acuerdo a la norma ASTM D4101 [32], por lo que un control riguroso durante el proceso de inyección es necesario ya que cualquier variación en el mismo puede afectar el resultado final de las propiedades mecánicas.

Fujiyama [33] describió las relaciones existentes entre la morfología y algunas propiedades mecánicas de las piezas inyectadas de polipropileno.

Una pieza inyectada exhibe diferentes estructuras dentro de la pieza; si se mira una sección transversal de la misma es claro observar cada una de las capas como las mostradas en la Figura 16, donde el espesor de la “piel” aumenta con el incremento del peso molecular (Figura 17) y de su distribución; y disminuye con la copolimerización con el etileno, así mismo, esta capa se hace mayor reduciendo la temperatura de enfriamiento y del cilindro, y reduciendo la velocidad de inyección.

Las moléculas en la piel de inyección son altamente orientadas, por lo que se espera que las propiedades mecánicas y térmicas sean mejores en una pieza con “piel” más gruesa; es así como por ejemplo, la resistencia máxima a la tensión y la dureza, aumentan de una forma casi lineal con el aumento del espesor de la “piel” de inyección; mientras que la elongación a la rotura disminuye.

Con respecto al núcleo de la pieza, se tiene que el tamaño de las esferulitas aumenta a medida que se acercan al centro, debido a que la velocidad de enfriamiento es mucho más baja.

Con el aumento del tamaño de las esferulitas la resistencia a la tensión en el punto de cedencia, la elongación y la resistencia al impacto disminuyen.

El módulo de flexión y la dureza aumentan con el aumento de la cristalinidad, mientras que a resistencia al impacto disminuye.

Otra caracterización completa de la morfología de la probeta tipo I usada para la prueba ASTM D638-10 fue realizada por Pawlak & galeski [27] dentro de su estudio del proceso de cavitación del polipropileno isotáctico bajo esfuerzos de tracción; para dos polipropilenos con índices de fluidez diferentes (1.8 y 11 gr/10 min) (Figura 18), donde encontraron que durante la deformación, las cavidades aparecen en el centro de la muestra justo antes de la cedencia, al aumentar la deformación, las cavidades cambian de tamaño, número y orientación. La

cavitación puede ser suprimida por el cambio de la morfología interna a través de un enfriamiento rápido. En cuanto a la piel de las muestras inyectadas, encontraron mayor cantidad de huecos que en el centro, debido a que la estructura es menos desarrollada y no da espacio para el proceso de cavitación [27].

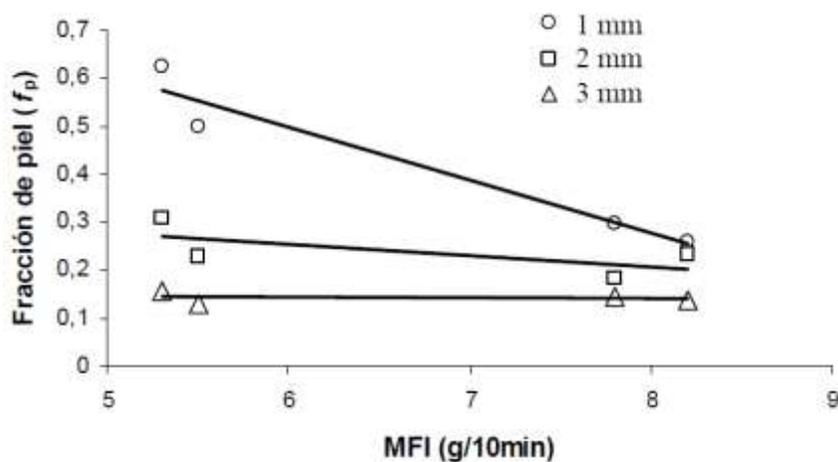


Figura 17. Influencia del índice de fluidez en la fracción de piel de las placas inyectadas. (Tomado de [31])

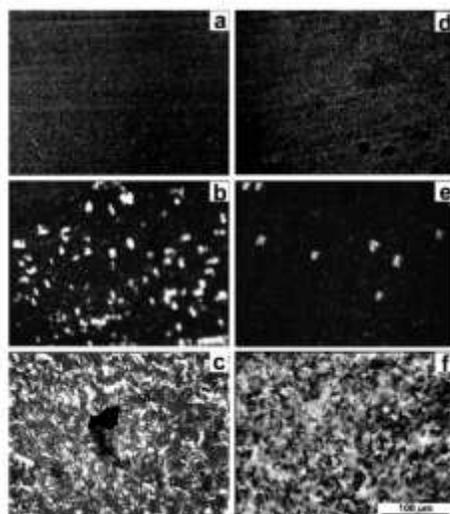


Figura 18. Morfología de las esferulitas de 20 μm de espesor cortadas de una probeta inyectada y observada por microscopía de luz polarizada: PP índice de fluidez 1.8 a) piel, b) mitad a 2 mm de la piel y c) centro; PP índice de fluidez 11 d) piel, e) mitad a 1 mm de la piel y f) centro. (Tomada de la referencia [27])

3.3.4 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA VELOCIDAD DE DEFORMACION.

Varios estudios se han realizado con el fin de estudiar la dependencia de las propiedades mecánicas en función de la velocidad de deformación en la prueba de resistencia a la tensión como la estipulada en la norma ASTM D638-10; Jafferji et Al [21], por ejemplo, encontraron que la elongación a la rotura disminuye con el aumento de la velocidad de deformación (Figura 19); Ellos analizar la prueba de tensión a través de una cámara infrarroja demostraron el aumento de temperatura a lo largo a medida que se formaba el “*necking*” (Figura 20), producto de la reorganización molecular que se da por el deslizamiento de las cadenas a través de las zonas amorfas, lo que reduce el esfuerzo y facilita la formación del mismo “*necking*” [21].

Gensler et al [34], describieron el comportamiento de la transición dúctil a frágil del polipropileno asociada a la transición de deformación en cizalla a “*crazing*” por el aumento de la velocidad de deformación (Figura 21) en probetas obtenidas por compresión.

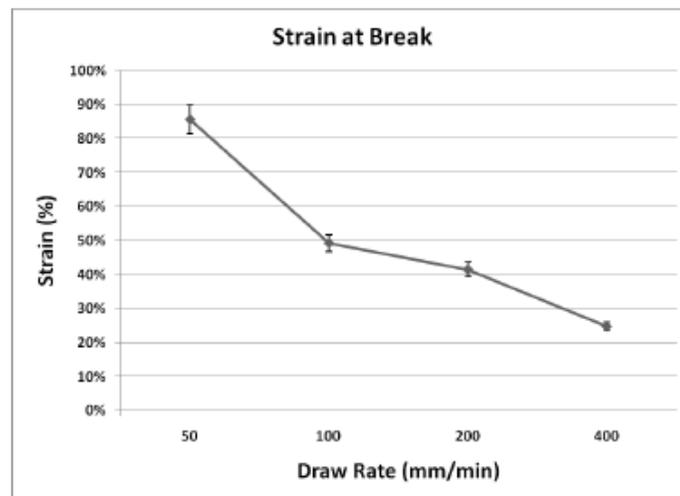


Figura 19. Efecto de la velocidad de deformación en la elongación a la rotura (Tomado de la referencia [21])

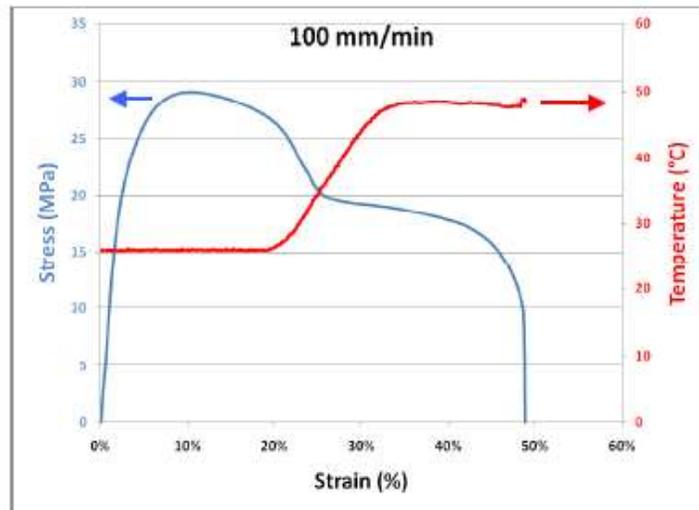


Figura 20. Aumento de temperatura en comparación con la curva de esfuerzo - deformación durante la prueba ASTM D638. (Tomado de la referencia [21]).

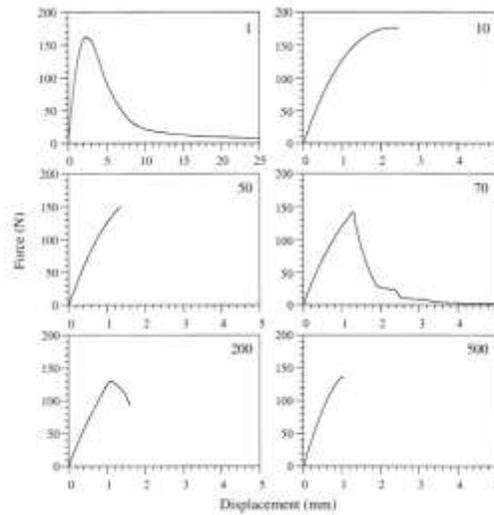


Figura 21. Comparación de las curvas típicas de esfuerzo deformación para una polipropileno isotáctico sometido a diferentes velocidades de deformación (mm/min). (Tomado de la referencia [34]).

4. EXPERIMENTACION

4.1 MATERIALES.

Las resinas en polvo de polipropileno homopolímero usadas en este estudio fueron aportadas por la empresa PROPILCO S.A, las cuales son producidas a través del proceso UNIPOL® usando catalizadores tipo Ziegler-Natta [35].

Todas las formulaciones fueron “*peletizadas*”¹ con un paquete de aditivos estabilizadores estándar (1000 ppm irganox 1010, 800 ppm irgafos 168 y 500 ppm de estearato de calcio) en una extrusora monohusillo Welex de 2 pul de diámetro y con una relación L/D de 24, usando una temperatura de fundido de 230°C.

El craqueo se realizó usando peróxido 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane y la relación de craqueo se calculó usando la ecuación (2), esto es, dividiendo el índice fluidez final obtenido entre el melt low inicial de partida.

Finalmente, para estudiar el efecto de los nucleantes en la variabilidad de la prueba de la elongación a la rotura del polipropileno homopolímero se usó el HPN 68L de Milliken (aditivo hipernucleante) y el talco Cimpact de Luzenac (aditivo convencional), ambos suministrados por la empresa PROPILCO S.A.

El HPN 68L es una sal de cis-endo-bicyclo(2.2.1)heptano 2,3-carboxylato de disodio cuya característica principal es el de tener una morfología isotrópica. Este aditivo tiene otros componentes que previenen la aglomeración de las partículas, las cuales su tamaño está definido como $D_{95} < 10 \mu\text{m}$; mientras que el talco tiene calidad para ser usado como nucleante en el polipropileno y su morfología es de tipo plaqueta [17].

¹ La palabra peletizado es utilizada a nivel industrial y se refiere a la extrusión del polvo de polipropileno con aditivos para transformarlos en gránulos llamados pellets.

4.2 CARACTERIZACION

El porcentaje de material soluble en xileno (%Xs), fue medido de acuerdo a la norma ASTM D5492-10 [13]; mientras que para medir el índice de fluidez se usó la norma ASTM D1238-10 [11] con una carga de 2.16Kg y 230°C.

Las pruebas de elongación a la rotura se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D638-10, usando una máquina universal Instron Modelo 3345, con una velocidad de deformación de 50mm/min; esta velocidad fue modificada en la segunda etapa de la experimentación a 25 y 100 mm/min. Estas dos velocidades fueron elegidas con el fin de tener un valor por debajo y un valor por encima del solicitado en la norma.

Las probetas usadas de acuerdo a la norma ASTM D638-10 eran tipo I, las cuales fueron producidas por el proceso de inyección de acuerdo a la norma ASTM D 4101-11 [32] usando una inyectora Arburg 370C 800 250.

Para la determinación de la temperatura de fusión, la temperatura de cristalización y el porcentaje de cristalinidad se usó la técnica de Calorimétrica Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) marca DSC Q1000 de TA INSTRUMENTS. Cada corrida consta de tres ciclos, en el primero se realiza la estabilización de la temperatura a 40°C, para posterior aumento hasta los 230°C a razón de 20°C/min y finalmente estabilizar a 230°C por 5 min, esto para borrar la memoria térmica del material. En el segundo ciclo se pasa de 230°C a 10°C a razón de 10°C/min y se posteriormente se estabiliza en 0°C por 5 min, para identificar los picos asociados a la cristalinidad. Para el último ciclo se aumenta de 0°C a 230°C a razón de 10°C/min, para fundir los cristales anteriormente formados. La norma referencia fue la ASTM 3417-99 [36].

El porcentaje de cristalinidad fue calculado de acuerdo a la siguiente expresión [31]:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o} \times 100 \quad (3)$$

Donde ΔH_f es la entalpía de fusión que se calcula como el área bajo la curva de la curva de flujo de calor vs temperatura (Figura 22); y ΔH_o es la entalpía de fusión para un polipropileno 100% homopolímero que para nuestro caso se tomará como 164.96 J/gr.

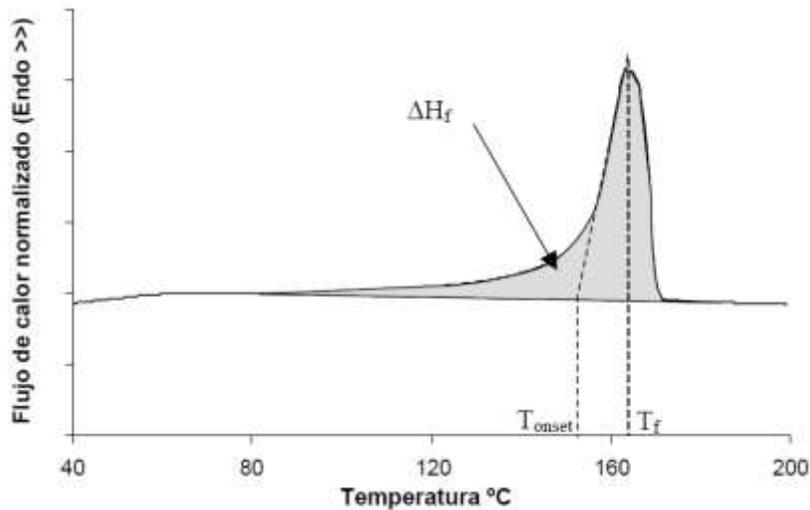


Figura 22. Entalpía de fusión mostrada como el área sombreada.

El PDI se calculó a partir del valor de G_c mediante la ecuación $PDI = 10^5/G_c$ y donde G_c se halla experimentalmente a través de la intersección de las curvas del módulo elástico $G'(w)$ y el módulo de pérdida $G''(w)$ halladas experimentalmente con un reómetro rotacional, que en nuestro caso fue el modelo AR G2 de TA INSTRUMENTS. La temperatura usada fue de 190°C.

4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Este estudio no utiliza el método científico (donde se estudian las relaciones fundamentales para predecir el comportamiento de variables), sino el método empírico (en donde mediante experimentación se miden los efectos de los factores) para formular las condiciones y recomendaciones finales.

Las variables a considerar en el diseño de experimentos son [37]:

Variables de respuesta o dependiente:

Esta es la variable que se busca ser evaluada o controlada.

Para este caso, se tomará como variable de respuesta la desviación estándar de los errores calculados a partir de los datos individuales de elongación a la rotura y que denominaremos como DEER. Esta variable nos permitirá medir la variación de la prueba de elongación a la rotura.

Este error se calculará usando la fórmula:

$$Error = \frac{(x_i - X)^2}{X^2} \quad (4)$$

Donde x_i es el valor puntual de cada prueba de elongación a la rotura y X es el valor promedio de elongación a la rotura de la misma prueba.

Factores de Ruido:

Son factores que no se están estudiando dentro del experimento y que pueden estar variando dentro del mismo.

En este caso se consideran factores de ruido, el “*peletizado*” del material, el error propio del ensayo de la norma ASTM D638-10 y las condiciones de inyección de las probetas.

Factores constantes o invariantes:

Son aquellos factores que no cambian durante la investigación y que no son importantes para el investigador.

El diseño de experimentos se realizó de manera sistemática, en tres etapas:

La primera etapa evalúa el efecto del peso molecular (analizado a través del índice de fluidez), el grado de isotacticidad (evaluado con los solubles en xileno) y la distribución de peso molecular (correlacionado con el PDI); en la elongación a la rotura y el DEER.

La segunda etapa evalúa el efecto del craqueo de un polipropileno de alta cristalinidad en la elongación a la rotura y el DEER.

Y Finalmente la tercera etapa evalúa el uso de HPN 68L y Talco como aditivos nucleantes en la elongación a la rotura y el DEER.

En la segunda etapa, se analizó adicionalmente el efecto de la velocidad de deformación y velocidad de inyección sobre la prueba de elongación a la rotura con tres niveles de craqueo diferentes; para ello se ejecutó un diseño de experimentos por bloques de cuadrados latinos.

Este diseño es útil para determinar los efectos de mayor cuantía dentro de una investigación, pero no tiene en cuenta posibles interacciones entre estos efectos, por lo que investigaciones posteriores deben realizarse con tal fin.

El análisis de la varianza usado en un cuadrado latino utiliza las siguientes ecuaciones [38]:

$$SS_T = SC_E + SS_{TRT} + SS_{RENGLONES} + SS_{COLUMNAS} \quad (5)$$

$$\text{Suma de cuadrados renglones} = SS_{RENGLONES} = \frac{\sum(\text{suma de la fila})^2}{p} - \frac{(\sum Xi)^2}{p^2} \quad (6)$$

$$\text{Suma de cuadrados columnas} = SS_{COLUMNAS} = \frac{\sum(\text{suma de la columna})^2}{p} - \frac{(\sum Xi)^2}{p^2} \quad (7)$$

$$\text{Suma de cuadrados tratamientos} = SS_{TRT} = \frac{\sum(\text{suma del TRTi})^2}{p} - \frac{(\sum Xi)^2}{p^2} \quad (8)$$

$$\text{Suma de cuadrados total} = SS_T = \sum(Xi)^2 - \frac{(\sum Xi)^2}{p^2} \quad (9)$$

Con los respectivos grados de libertad

$$P^2 - 1 = p-1 + p-1 + p-1 + (p-2)(p-1) \quad (10)$$

La media de cuadrados está determinada por la suma de cuadrados divididos por los respectivos grados de libertad:

Suma de cuadrados medios entre tratamientos:

$$MS_{TRATAMIENTOS} = \frac{SS_{TRT}}{P-1} \quad (11)$$

Suma de cuadrados medios entre renglones:

$$MS_{RENGLONES} = \frac{SS_{RENGLONES}}{P-1} \quad (12)$$

Suma de cuadrados medios entre columnas:

$$MS_{COLUMNAS} = \frac{SS_{COLUMNAS}}{P-1} \quad (13)$$

Suma de cuadrados medios del error:

$$MS_E = \frac{SS_E}{(P-2)(P-1)} \quad (14)$$

Prueba de hipótesis

Las pruebas de hipótesis siempre se hacen en relación a la igualdad en las medias de los tratamientos, donde intervienen otras dos fuentes de variación extrañas que son los renglones y las columnas.

Las pruebas de hipótesis a probar serán:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_p$$

$$H_1 = \mu_i \neq \mu_j \text{ para al menos un par } (i,j).$$

El estadístico apropiado para probar que no hay diferencia entre las medias de los tratamientos es:

$$F_0 = \frac{MS_{\text{TRATAMIENTOS}}}{MS_E} \tag{15}$$

La cual tiene una distribución $F_{\alpha, (p-1), (p-2)(p-1)}$, (valor obtenido de las tablas de la distribución F) si la hipótesis nula es verdadera. Por lo tanto, la hipótesis nula se rechazará si: $F_0 > F_{\alpha, (p-1), (p-2)(p-1)}$.

Donde α es el nivel de significancia. Probabilidad de error tipo 1 (Rechazar hipótesis verdadera. Detectar una diferencia cuando esta no existe).

En nuestro caso empleamos un grado de significancia de 0,05.

La Tabla 1 resume el análisis de la varianza para el diseño de cuadrado latino:

Tabla 1. Análisis de Varianza

FUENTE DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	MEDIAS DE CUADRADOS	Fo
Tratamientos (letras latinas)	SS _{TRT}	P-1	MS _{TRATAMIENTOS}	Fo
Renglones	SS _{REGLONES}	P-1	MS _{REGLONES}	
Columnas	SS _{COLUMNAS}	P-1	MS _{COLUMNAS}	
Error	SS _E	(P-2)(P-1)	MS _E	
Total	SS _T	P2-1		

5. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, el diseño de experimentos se realizó de manera sistemática, en tres etapas; en la primera de ellas se evaluó el efecto de los principales parámetros de diseño de una resina de polipropileno entre los que están el peso molecular (analizado a través del índice de fluidez), el grado de isotacticidad (evaluado con los solubles en xileno) y la distribución de peso molecular (correlacionado con el PDI); en el valor promedio de la elongación a la rotura y el DEER; la segunda etapa evalúa el efecto del craqueo y la tercera etapa considera el uso de aditivos nucleantes en esta mismas propiedades.

5.1 EFECTO DE LOS SOLUBLES EN XILENO EN LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EN EL DEER.

Las Gráficas 1 y 2, muestran la relación encontrada entre los solubles en xileno y el valor promedio de la elongación a la rotura y el DEER respectivamente; En el primer caso, se observa un comportamiento lineal, donde a mayor contenido de solubles en xileno se logra una mayor elongación a la rotura. Esto obedece a cuando se tiene menor tacticidad, igualmente se tiene un menor tamaño de cristales, esto se demuestra fácilmente a través de la temperatura de fusión medida por DSC (Gráfica 3) ya que a menor tamaño de cristal también se debe observar una menor temperatura de fusión [10].

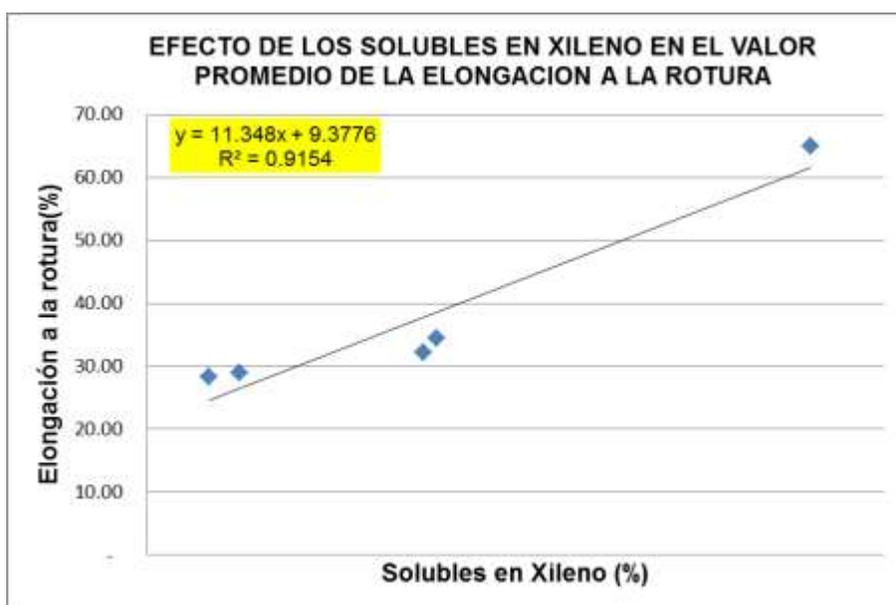
Esto es de esperarse puesto que el grado de tacticidad es aquel que representa una mayor influencia respecto al polimorfismo y cristalinidad en el polipropileno; es así como a menores índices de tacticidad, se incrementa el contenido de la fase gamma- γ y se disminuye los cristales tipo alfa- α [10].

En el segundo caso (Gráfica 2) aparentemente existe un máximo de error en un intervalo de solubles en xileno, esto es, a solubles en xileno bajos y solubles en xileno altos, la variabilidad del ensayo de elongación a la rotura será menor. El valor de $R^2 = 0.9831$ sugiere una muy buena correlación cuadrática entre el DEER y los solubles en xileno.

Las Gráficas 4 y Gráficas 5 muestran el efecto del índice de fluidez sobre la elongación a la rotura y el DEER.

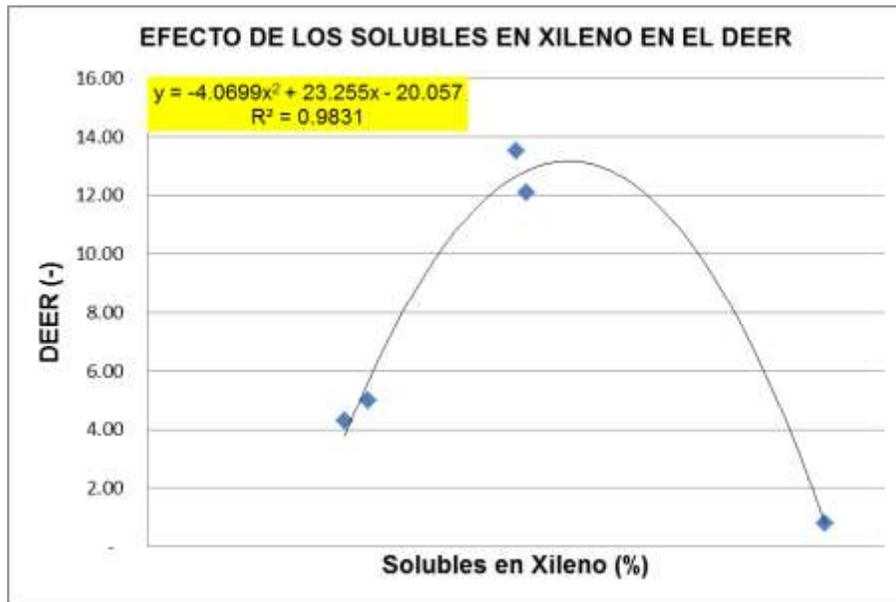
Se observa una nueva dependencia lineal en ambos casos donde a mayor índice de fluidez menor elongación a la rotura pero mayor DEER.

Gráfica 1. Efecto de los solubles en Xileno en la elongación a la rotura².

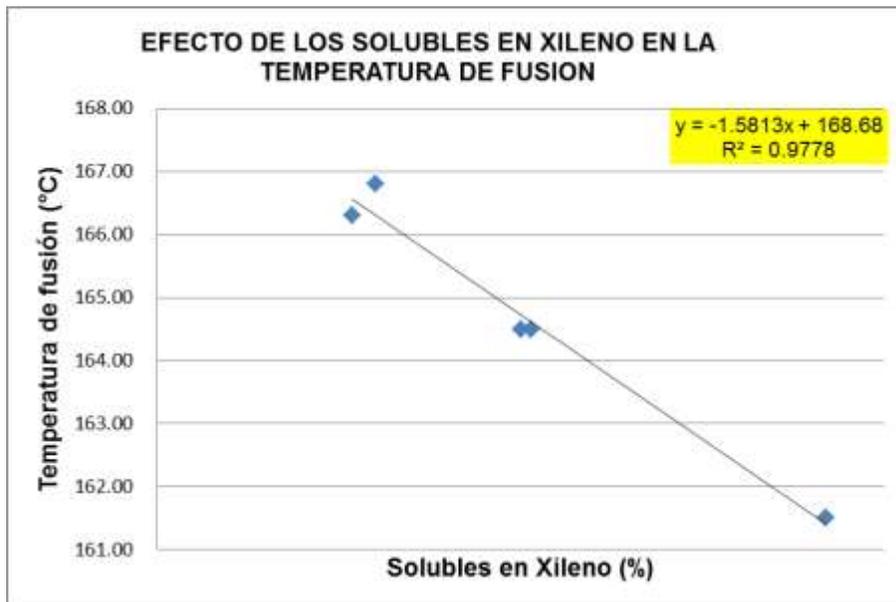


² Los valores de la escala del eje horizontal no se muestran para mantener la confidencialidad exigida por PROPILCO S.A.

Gráfica 2. Efecto de los solubles en Xileno en el DEER³.



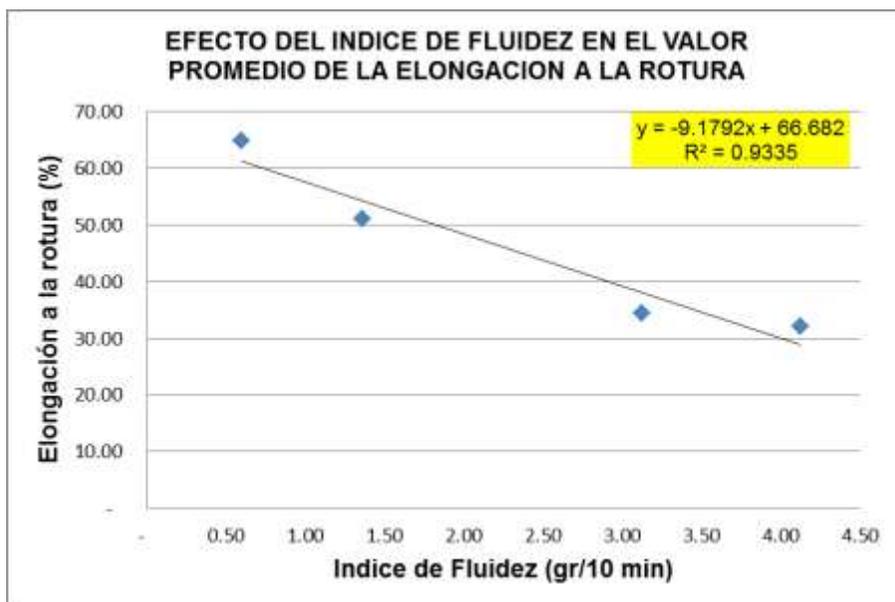
Gráfica 3. Efecto de los solubles en Xileno en la temperatura de fusión⁴.



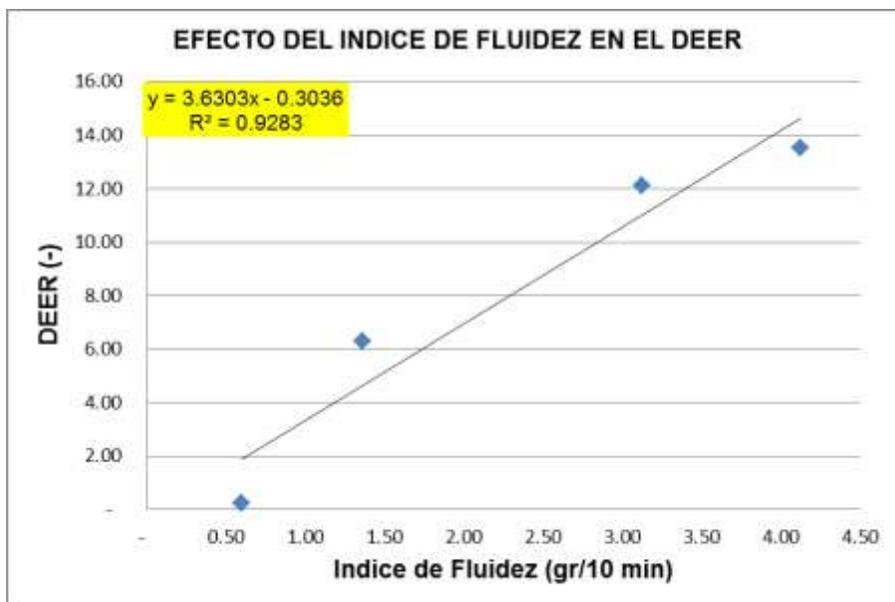
^{3 4} Los valores de la escala del eje horizontal no se muestran para mantener la confidencialidad exigida por PROPILCO S.A.

⁴ Los valores de la escala del eje horizontal no se muestran para mantener la confidencialidad exigida por PROPILCO S.A.

Gráfica 4. Efecto del índice de fluidez en el valor promedio de la elongación a la rotura.



Gráfica 5. Efecto del índice de fluidez en el DEER.



Si observamos las Gráficas 1 y 4, vemos una muy buena correlación lineal entre la elongación a la rotura y el índice de fluidez, si asumimos el mismo comportamiento respecto al PDI podemos describir el porcentaje promedio como una función lineal que suma el aporte de cada variable fundamental como sigue:

$$\%ERC = a * Xs + b * IF + c * PDI \quad (16)$$

Donde $\%ERC$ es el porcentaje de elongación a la rotura promedio; a , b y c son constantes; Xs son los solubles en Xileno, IF es el índice de Fluidez, PDI es el índice de polidispersidad.

Para el cálculo de a , b y c se utilizó el Solver de Excel, donde se buscó minimizar el error resultante al comparar los datos de elongación a la rotura promedio reales, con los calculados con la ecuación (16).

Los resultados de esta evaluación nos arrojó la ecuación:

$$\%ERC = 8.26 * Xs - 1.04 * IF + 6.5 * PDI \quad (17)$$

Nótese que concuerda con lo encontrado experimentalmente donde la elongación a la rotura aumenta con los solubles en xileno y disminuye con el aumento del índice de fluidez (peso molecular más bajo), así mismo se deduce que la elongación a la rotura aumenta también con el aumento del PDI, esto es, con distribuciones de peso molecular más amplias. Cabe anotar que esta ecuación es válida solo en el intervalo de índices de fluidez y solubles en xileno analizados, ya que los valores de a , b y c cambian de acuerdo con la información suministrada en

Solver. La Gráfica 6 muestra la buena correlación de R^2 obtenida al comparar la elongación promedio real obtenida con la calculada.

Un análisis similar fue ejecutado para el DEER pero teniendo en cuenta una relación cuadrática entre esta variable y los solubles en xileno, y una relación lineal con el índice de fluidez y el PDI como sigue:

$$DEER = d * Xs^2 + e * Xs + f * IF + g * PDI \quad (18)$$

El resultado al evaluar esta ecuación a través del Solver de Excel fue:

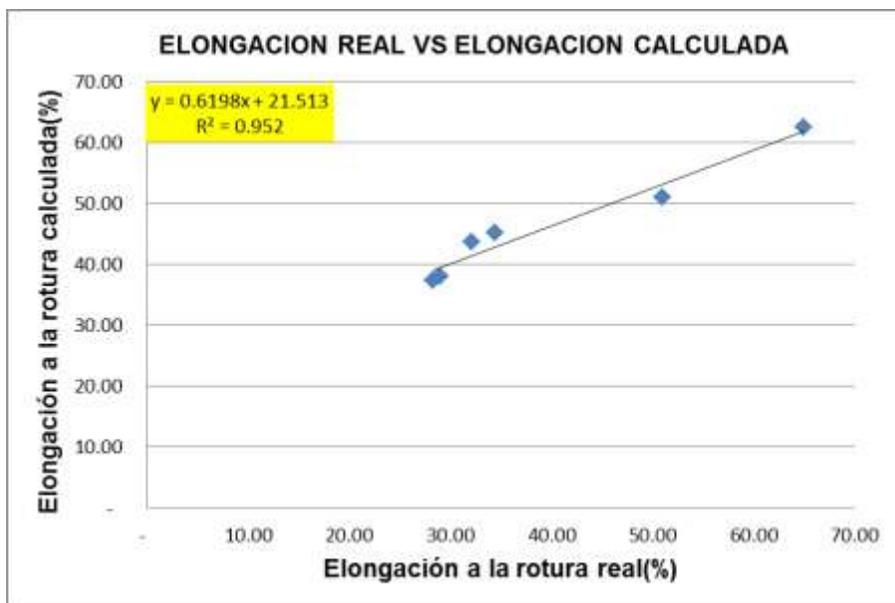
$$DEER = -2.77 * Xs^2 + 14.89 * Xs + 2.67 * IF - 4.06 * PDI \quad (19)$$

Por medio de esta relación se puede observar que el DEER disminuye con el aumento del PDI, de nuevo esta ecuación solo es válida para el intervalo de solubles en xileno e índice de fluidez estudiados. La Gráfica 7, muestra que se logró una correlación incluso mejor que la obtenida en el caso de la elongación a la rotura.

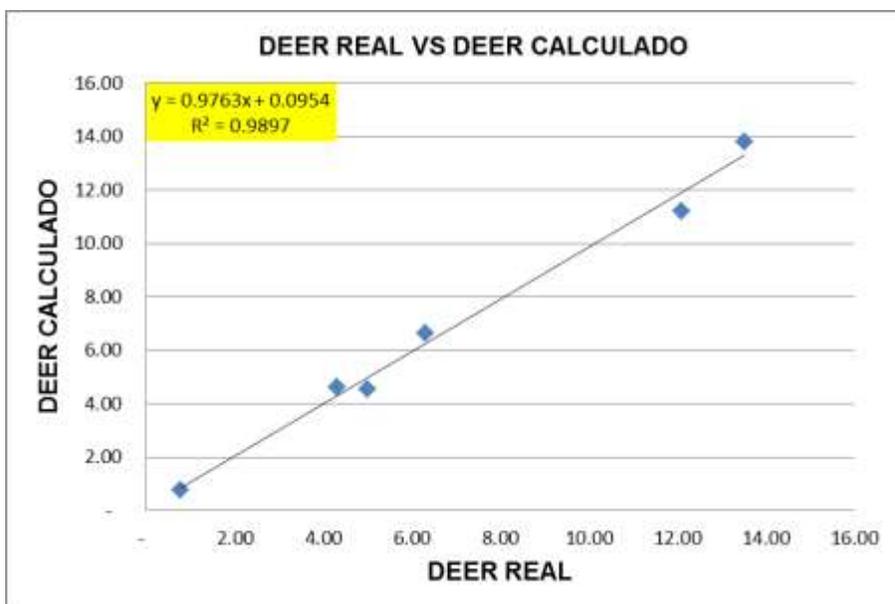
Finalmente, las Gráficas 8 y 9 muestran la relación que existe entre el porcentaje de cristalinidad calculado de acuerdo a la ecuación (3), con la elongación a la rotura y el DEER respectivamente; se observa una muy buena correlación en ambos casos siendo mejor la elongación a la rotura, esto gracias a que la cristalinidad es el resultado final que se tiene al combinar la isotacticidad, el peso molecular y la distribución de peso molecular de un polipropileno homopolímero.

También se observa como el DEER (Gráfica 9) tiene un comportamiento muy similar al obtenido en la Gráfica 2, lo que demuestra la alta dependencia de este a los solubles en xileno del material.

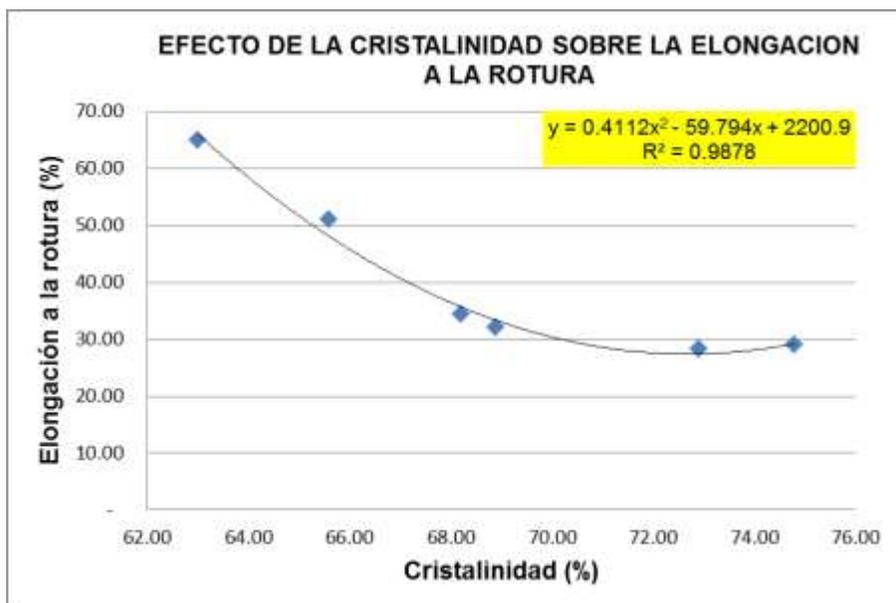
Gráfica 6. Comparación entre la elongación promedio real y la elongación calculada.



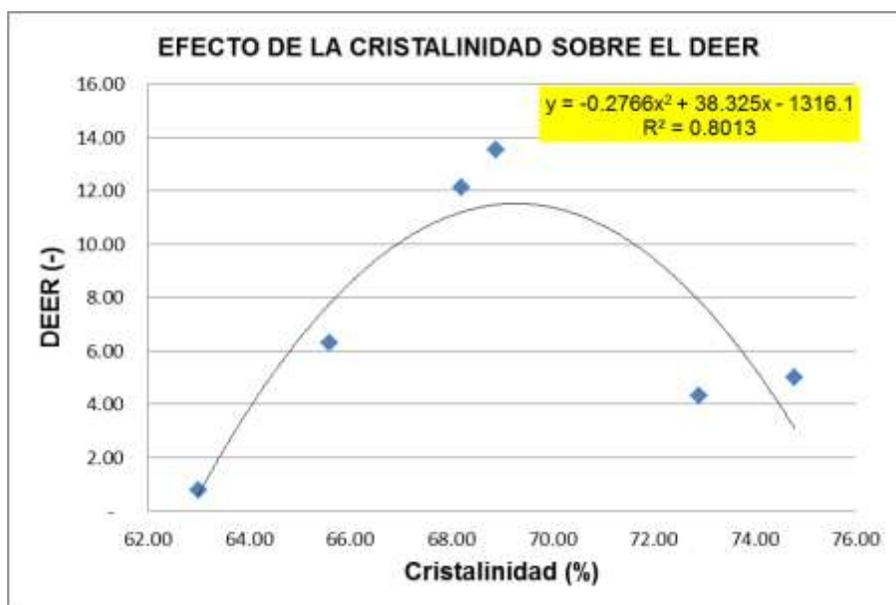
Gráfica 7. Comparación entre el DEER real y el DEER calculado.



Gráfica 8. Efecto de la cristalinidad sobre la elongación a la rotura.



Gráfica 9. Efecto de la cristalinidad sobre el DEER.



5.2 EFECTO DE LA RELACIÓN DE CRAQUEO EN LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EN EL DEER.

Para realizar este estudio se tomó una muestra de polipropileno homopolímero de alta cristalinidad de melt flow 3,3 gr/10 min y se adiciono peróxido obteniendo los datos mostrados en las Gráficas 10 y 11 donde se muestra la dependencia de la elongación a la rotura y del DEER de la relación de craqueo.

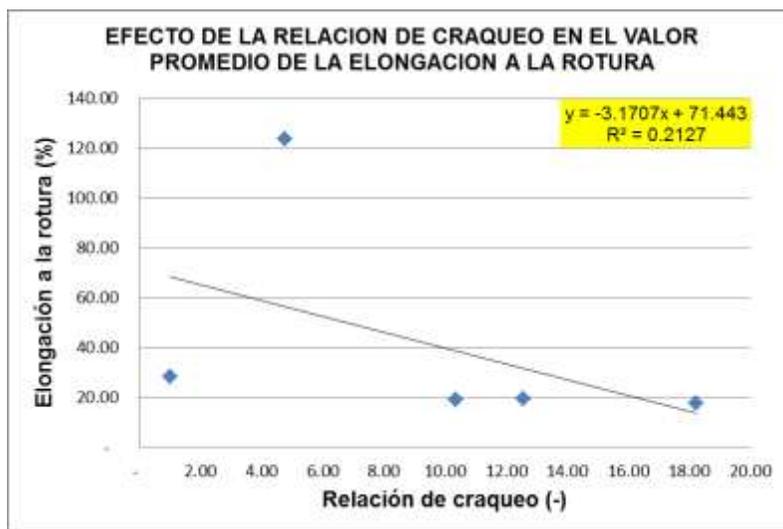
Al igual que en los estudios realizados por Salazar y Rodriguez [7] y por Azizi & Ghamesi [30] ya referenciados en este trabajo, se encontró un punto en el cual la elongación a la rotura fue máxima, (para nuestro caso en una relación de craqueo de 4.77) confirmando la preferencia del peróxido para atacar las cadenas largas con bajas dosis de este aditivo.

Valores de relación de craqueo más alta arrojo como resultado el obtener un producto quebradizo disminuyendo del 28% de elongación promedio a la rotura a menos del 20% y manteniendo este valor constante; es decir la elongación a la rotura no siguió cambiando con el aumento en la relación de craqueo.

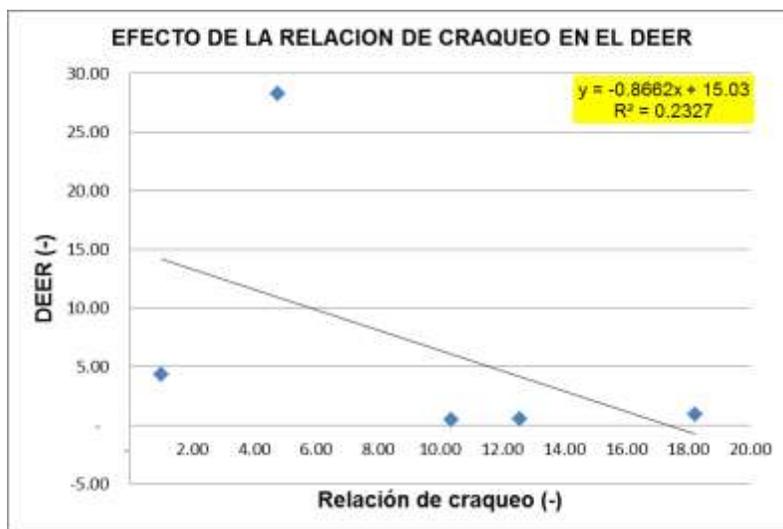
En cuanto al DEER; en la Gráfica 11 se aprecia que no existe un error grande en este valor pero producto más de la fragilidad del material que de la variabilidad de la prueba en si (Foto 1); salvo en el caso de una relación de craqueo de 4.77 veces donde se observó que aunque existe alta variabilidad en la prueba, hay una tendencia a valores altos de elongación a la rotura (Foto 2).

Esta confirmación es clave cuando se trata del diseño de resinas de polipropileno homopolímero ya que es una herramienta útil para entrar en aplicaciones donde una alta elongación a la rotura es requerida.

Gráfica 10. Efecto de la relación de craqueo en la elongación a la rotura.



Gráfica 11. Efecto de la relación de craqueo en el DEER



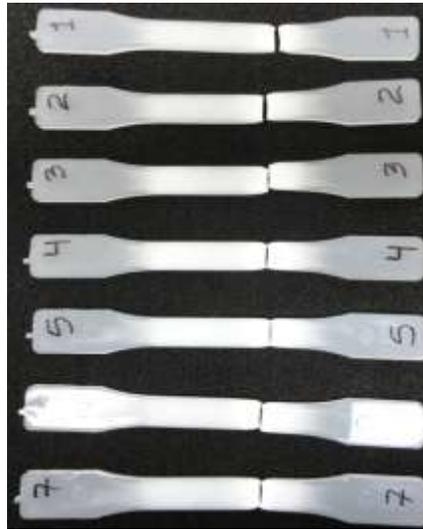


Foto 1. Prueba de elongación a la rotura de un polipropileno homopolímero craqueado 10.3 veces donde se muestra la fragilidad del polipropileno de alta cristalinidad.

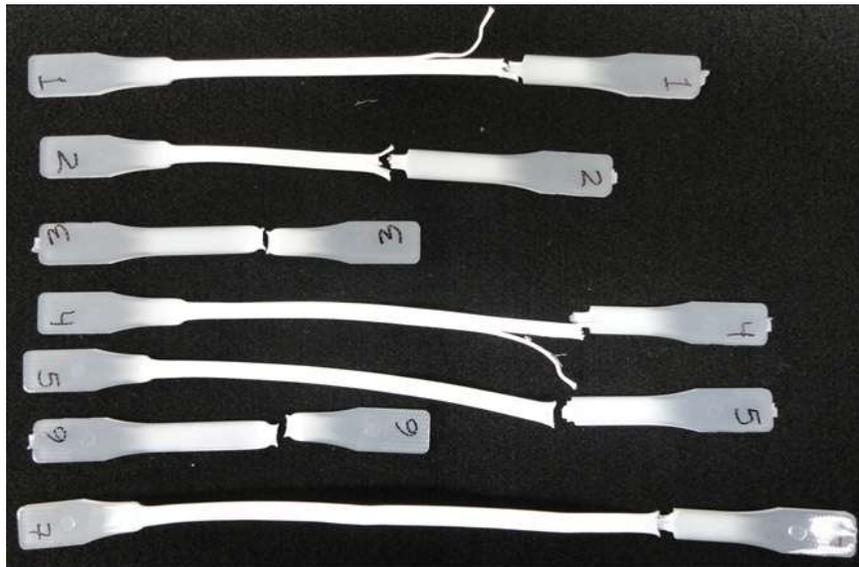


Foto 2. Prueba de elongación a la rotura de un polipropileno homopolímero craqueado 4.77 veces, donde se muestra que a este valor se obtuvieron valores altos de elongación y de variabilidad del ensayo.

Es importante mencionar que el efecto del peróxido, donde se tienen datos a la rotura muy bajos fue observado bajo condiciones estandarizadas; con el fin de estudiar si este valor puede ser mejorado con la velocidad de inyección o con la velocidad de deformación, se realizó un diseño de experimentos de cuadrados latinos donde se evaluó 3 niveles de relaciones de craqueo (1.00(sin craquear), 4.77 y 10.37 veces) variando la velocidad de inyección para la fabricación de las probetas en 5.8, 11.5 y 17.8 mm/seg; y la velocidad de deformación en la prueba de elongación en 25 , 50 y 100 mm/min.

El diseño resultante en este caso es mostrado en la Tabla 2:

Tabla 2. Diseño de Cuadrado latino para estudiar el efecto de la relación de craqueo teniendo en consideración la velocidad de inyección de la probeta y la velocidad de deformación en la prueba de elongación a la rotura.

Velocidad de deformación mm/min	Velocidad de inyección (mm/seg)			Nivel de Craqueo
	Lenta 5.8 (L)	Estándar 11.5 (E)	Rápida 17.8 (R)	
1 (25)	A	B	C	A (1.00)
2(50)	B	C	A	B (4.77)
3 (100)	C	A	B	C (10.37)

Los nueve ensayos resultantes fueron:

1LA	1EB	1RC
2LB	2EC	2RA
3LC	3EA	3RB

Luego el cuadrado latino teniendo en cuenta que la variable respuesta es la elongación a la rotura promedio, será (Tabla 3):

Tabla 3. Diseño de Cuadrado latino #1 con valores para estudiar el efecto de la relación de craqueo teniendo en consideración la velocidad de inyección y la velocidad de deformación.

Velocidad de deformación mm/min	Velocidad de inyección (mm/seg)			Nivel de Craqueo
	Lenta 5.8 (L)	Estándar 11.5 (E)	Rápida 17.8 (R)	
1 (25)	A=363.00	B=278.50	C=182.40	A (1.00)
2(50)	B=184.57	C=19.00	A=38.14	B (4.77)
3 (100)	C=19.86	A=19.14	B=24.00	C (10.37)

La prueba de hipótesis en este caso es:

Ho: No existe diferencia en las relaciones de craqueo utilizadas teniendo en cuenta la velocidad de inyección y la velocidad de deformación.

$$P=3$$

Aplicando las ecuaciones (5) a (15) el análisis de varianza quedara como (Tabla 4):

Tabla 4. Análisis de Varianza Cuadrado latino #1.

FUENTE DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	MEDIAS DE CUADRADOS	Fo
Relación de craqueo	12,774.35	2.00	6,387.17	14.99
Velocidad de deformación	105,461.91	2.00	52,730.96	123.72
Velocidad de inyección	19,172.26	2.00	9,586.13	22.49
Error	852.46	2.00	426.23	
Total	138,260.98			

El valor de $F_{0,05,2,2}$, de acuerdo a la tabla de distribución F es 19.00

Luego se acepta la hipótesis nula ya que $F_o < F_{\alpha,(p-1),(p-2)(p-1)}$.

Conclusión en este caso será: no existe diferencia significativa en la elongación a la rotura promedio de las 3 relaciones de craqueo usadas

teniendo en cuenta la velocidad de inyección y la velocidad de deformación usados para este ensayo.

Cabe anotar que aunque algunos autores como Anderson y Mcean argumentan que la estadística no puede ser usada para el análisis de las demás variables acá estudiadas debido a que la restricción de la aleatorización solo se efectuó para los tratamientos (letras latinas) [39], al comparar el valor de F_0 de cada una de las variables estudiadas (ver Tabla 4) con el valor $F_{\alpha,(p-1),(p-2)(p-1)}$, es claro la gran dependencia que la elongación a la rotura tiene con respecto a la velocidad de deformación ($F_0 = 123.72$); se tiene que a menores velocidades de deformación se tienen elongaciones más altas.

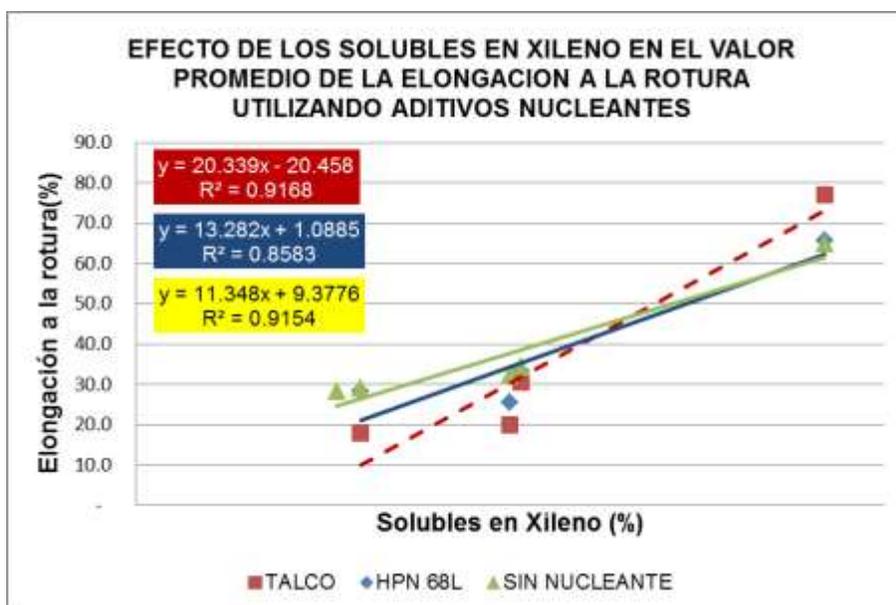
En cuanto a la velocidad de inyección no es posible sacar una conclusión con este cuadrado latino ya que el valor de $F_0 = 22.24$, estuvo muy cerca del valor de $F_{\alpha,(p-1),(p-2)(p-1)} = 19.00$

5.3 EFECTO DEL USO DE ADITIVOS NUCLEANTES SOBRE EL VALOR PROMEDIO DE LA ELONGACIÓN A LA ROTURA Y EL DEER.

Las Gráficas 12 y 13 comparan los datos de elongación a la rotura y DEER en función de los solubles en xileno utilizando talco y HPN 68L como aditivos nucleantes; se observa una pérdida en la elongación a la rotura con ambos nucleantes y más con el talco a bajos porcentajes de solubles en xileno; a altos porcentajes de solubles en xileno se aprecia que el efecto del nucleante es menor, aunque hay una tendencia incluso a que el usar talco se tenga un mejor comportamiento, esto puede ser producto de la gran variabilidad observada por este aditivo nucleante (Gráfica 13).

Lo que llama la atención de este estudio es que el comportamiento del DEER (Gráfica 13) cambia totalmente con respecto a los solubles en xileno, más aún, al usar HPN68L el DEER tiene una dependencia lineal pero con la ventaja que la variación es muy pequeña, lo que trae una solución en el diseño de resinas de polipropileno, donde el usar este aditivo ayuda a tener una baja variabilidad en la prueba de elongación a la rotura de acuerdo a la norma ASTM D-638 en niveles intermedios de solubles en xileno sin afectar el valor promedio de esta prueba en sí.

Gráfica 12. Efecto de los solubles en xileno en el valor promedio de la elongación a la rotura utilizando aditivos nucleantes⁵.



⁵ Los valores de la escala del eje horizontal no se muestran para mantener la confidencialidad exigida por PROPILCO S.A.

Gráfica 13. Efecto de los solubles en xileno en el DEER utilizando aditivos nucleantes⁶.



⁶ Los valores de la escala del eje horizontal no se muestran para mantener la confidencialidad exigida por PROPILCO S.A.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante este proyecto se pudo comprobar la hipótesis enunciada en la justificación acerca de la factibilidad de modelar el comportamiento de la elongación a la rotura y su variabilidad de un polipropileno homopolímero en función de los parámetros de diseño utilizados para este tipo de materiales.

Estos modelos, tanto el de la elongación a la rotura como el del DEER se ajustaron a las observaciones experimentales encontradas con respecto a los solubles en xileno y el índice de fluidez.

En el caso de la elongación a la rotura se encontró dependencia lineal en todos los casos con respecto a los solubles en xileno, índice de fluidez y PDI; la ecuación encontrada mostró que los datos calculados tienen un valor de R^2 de 0.952 al compararlos con los datos reales, además correspondió a lo observado y a lo teórico; a mayores solubles en xileno mayor elongación y a mayor índice de fluidez menor elongación. En el caso del PDI aunque no se tienen datos experimentales con esta variable, igualmente se observó lo esperado en la teoría, esto es a mayor PDI mayor elongación a la rotura.

Por otro lado, el DEER mostró una dependencia cuadrática con respecto a los solubles en xileno; y lineal con respecto al índice de fluidez y al PDI; la ecuación encontrada mostró que los datos calculados tienen un valor de R^2 de 0.9878 al compararlos con los datos reales, (incluso mejor relación que los encontrados para la elongación a la rotura).

Igualmente se encontró una excelente correlación cuadrática ($R^2 = 0.9878$) entre el % de cristalinidad y la elongación a la rotura, como quiera que la cristalinidad es el resultado y depende de los parámetros fundamentales que involucran la producción de un polipropileno homopolímero. Para el caso del DEER, se

encontró una correlación de $R^2 = 0.8013$ que aunque no es la mejor, si comprueba la dependencia de esta variable con los solubles en xileno.

La segunda parte de la experimentación, mostró que craquear un polipropileno homopolímero no es bueno si se trata de mantener valores altos de elongación a la rotura, salvo se utilicen cantidades bajas de peróxido, donde las ventajas resaltan incluso por encima de lo conseguido con solubles en xileno altos.

Finalmente, el uso de los aditivos nucleantes evaluados en este trabajo, también va en detrimento de la elongación a la rotura de un polipropileno homopolímero, sin embargo, resultados promisorios fueron observados, en el sentido que el HPN68L puede llegar a ser una alternativa para bajar la variabilidad de esta prueba en los solubles de xileno intermedios, sin sacrificar fuertemente la elongación a la rotura. Se recomienda estudiar más a fondo este aditivo para su uso en aplicaciones donde se requiere una baja variabilidad en la prueba de elongación a la rotura.

También se recomienda para un proyecto complementario ampliar el rango de índice de fluidez acá estudiado, que se limitó a valores bajos y que son usados principalmente en procesos de extrusión, con el fin de incluir polipropilenos homopolímeros de inyección y de esta forma validar los modelos o dependencias de las variables estudiadas con la elongación a la rotura y el DEER a índices de fluidez mayores.

Como proyecto de Doctorado, se recomienda comparar la mecánica de la fractura de un polipropileno homopolímero convencional, uno ligeramente craqueado y uno que use HPN68L, con el fin de establecer cuál de ellos pudiera ofrecer ventajas en aplicaciones donde una alta resistencia a la rotura es requerida.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] «ASTM D 638-10, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,»
- [2] M. E. o. M. Andrea Latado, «Modeling of end- use properties of poly(propylene/ethylene) resins,» *Polymer Testing*, pp. 419-439, 2001.
- [3] A. Salazar y M. Tamara, «Fracture behaviour of controlled-rheology ethylene–propylene block copolymers,» *Polymer International*, vol. 60, nº 5, pp. 765-771, 2011.
- [4] N. Dowling, «Mechanical Behaviour of Materials,» de *fracture of cracked Members*, Pearson Prentice Hall, 2007, pp. 312-379.
- [5] E. Santarelli y P. Frontini, «Teoría del eslabón más debil como mecanismo de fractura del polipropileno.,» *Jornadas SAM 2000- IV Coloquio latinoamericano de fractura y Fatiga*, pp. 607-614, 2000.
- [6] E. Santarelli y P. Frontini, «Parámetro de Alinealidad para la determinación del Kic en Polipropileno,» *Anales SAM 1999*, 1999.
- [7] A. Salazar y J. Rodriguez, «Relating Fracture Behaviour to Spherulite size in Controlled-Rheology Polypropylenes,» *Polymer Engineering and Science*, pp. 805-813, 2012.
- [8] T. Parentau, G. Ausias, Y. Grohens y P. Pilvin, «Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity.,» *Polymer*, nº 53, pp. 5873-5884, 2012.
- [9] G. A, Polypropylene: An A-Z Reference, Germany. Edited by J. Karger-Kocsis

Pag 135-141: Kluwer Publishers, 1999.

- [10] F. van der Burgt., *Cristallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects*, Eindhoven, the Netherlands.: Printed by the University Press Facilities, 2002.
- [11] «ASTM D1238 - 10 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer».
- [12] CHEN JIANFENG, LI YIN, XIAONIU YANG Y ENLE ZHOU., «Relating the molecular structure and crystallization behavior of polypropylene,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 44, pp. 1749-1754, 2004.
- [13] «ASTM D5492 - 10 Standard Test Method for Determination of Xylene Solubles in Propylene Plastics».
- [14] J. kucerova, *Nucleating and clarifying agents for polymers*, Zlin- Republica-Checa : Univerzita Tomase Bati ve Zline, 2008.
- [15] N. Kawamoto, M. Fukushima y T. Yukino, «Superior Polypropylene Resins Formulations through Use of High-Performance Nucleating Agents,» de *ANTEC. ANNUAL CONFERENCE OF THE SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS.* , Boston, Massachusetts, USA, 2005.
- [16] M. Raab, J. Scudla y J. Kolarik, «The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene,» *European Polymer Journal*, nº 40, p. 1317–1323, 2004.
- [17] D. Byelov, P. Panine, K. Remerie y D. Byelov, «Crystallization under shear in isotactic polypropylene containing nucleators,» *Polymer*, vol. 49, p. 3076–3083, 2008.

- [18] R. Janssen, Master Thesis, Deformation and Failure in semi-crystalline Polymer Systems, Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2002.
- [19] «Polymer Study,»
<http://www.d.umn.edu/~rlindex1/ENGR2110/Polymer%20study.ppt>.
- [20] J. J. Sanchez Mora, Comportamiento térmico y mecánico del Poli (Etilén Tereftalato)(PET) Modificado con resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A, Tesis Doctoral Universidad de Cataluya, 2003.
- [21] M. Jafferji, D. Schmidt y E. Reynaud, «Infrared Thermography applied to the tensile testing of Plastics,» *ANTEC*, pp. 1719-1723, 2010.
- [22] D. Tscharnuter, M. Jerabek, Z. Major y G. Pinter, «Irreversible deformation of isotactic polypropylene in the pre-yield regime,» *European Polymer Journal*, pp. 990-995, 2001.
- [23] J. Kotec, «Deformation and fracture of Polimeric Materials,» Institute of Macromolecular Chemistry ASCR, [En línea]. Available:
<http://www.imc.cas.cz/unesco/index.html>.
- [24] I. Narisawua, «Crazing and shear yielding in Polypropylene,»
Polypropylene:An A-Z Reference, pp. 125-127, 1999.
- [25] A. Dasari , J. Rohrmann y R. Misra, «Microestructural evolution during tensile deformation of polypropylenes,» *Material Science and Engineering*, vol. A351, pp. 200-213, 2003.
- [26] P. Poelt, «Tensile test in the environmental scanning electron microscope (ESEM). part I; Polypropylene homopolymers,» *Polymer*, nº 51, pp. 3203-3212, 2010.

- [27] A. Pawlak y A. Galeski, «Cavitation during Tensile deformation of Polypropylene,» *Macromolecules*, nº 41, pp. 2839-2851, 2008.
- [28] P. Doshev, «Fracture Characteristics and deformation behaviour of heterophasic ethylene-propylene copolymers as a function of the dispersed phase composition,» *Polymer*, nº 46, pp. 9411-9422, 2005.
- [29] M. L. Masposh, D. Loaeza, A. B. Martinez y D. Arencón , «Determinación de las curvas tensión - deformación verdaderas en polimeros,» *Anales de la mecánica de la fractura*, vol. 2, nº 30, pp. 495-500, 2013.
- [30] H. Azizi y I. Ghasemi, «Reactive Extrusion of Polypropylene: Production of controlled-rheology polypropylene by peroxide-promoted degradation.,» *Polymer testing*, vol. 23, nº 2, pp. 137-143, 2004.
- [31] J. Gámez, Relación estructura-propiedades en placas y láminas de polipropileno y copolímeros de bloque etileno-propileno obtenidas por diferentes procesos de transformación, Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ciencias, 2006.
- [32] «ASTM D4101-11, Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials.».
- [33] M. Fujiyama, Polypropylene: An A-Z Reference, 519-526: J Karger-Kocsis, 1999.
- [34] R. Gensler, C. Plummer, C. Grein y H. Kausch, «Influence of the loading rate on the fracture resistance of isotactic polypropylene and impact modified isotactic polypropylene,» *Polymer*, nº 41, p. 3809–3819, 2000.
- [35] DOW, «UNIPOL™ Polypropylene Process Technology - Simply above the rest,» [En línea]. Available: <http://www.dow.com/unipol/>.

- [36] «ASTM D3417-99 Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)».
- [37] J. P. Bustamante Torres, Un modelo para la prediccion y el control de la contraccion de un articulo inyectado basado en el diseño de experimentos, Medellín: Departamento de Ingeniería de Producción EAFIT, 2002.
- [38] D. C. Montgomery, «Diseño y análisis de Experimentos,» Mexico, Editorial Limusa, 2004.
- [39] [<http://es.scribd.com/doc/14590572/32/PROBLEMAS-RESUELTOS>].