

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO Y LA  
CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN POLIPROPILENO

LEONARDO BONILLA MARTINEZ COD 9903003  
LEONARDO CARMONA VASQUEZ COD 9703528

MONOGRAFÍA

ASESOR CARLOS RODRÍGUEZ

Ing. Mecánico, M.Sc.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS - CIPP  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

CORPORACIÓN UNIVERSITARIA TECNOLÓGICA DE BOLIVAR  
FACULTAD DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA  
AREA DE DISEÑO MECANICO  
CARTANENA BOLIVAR  
NOVIEMBRE DE 2003

## CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
1.DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS	6
1.1 EQUIPO DE MOLDEO POR INYECCIÓN	6
1.2 EQUIPO PARA LA RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN	7
1.3 EQUIPO PARA MEDIR ELONGACIÓN A LA MÁXIMA RESISTENCIA DE LA TENSIÓN	8
1.4 EQUIPO PARA MEDIR LA RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD RANURADO	9
1.41 IMPACTADOR IZOD	10
1.42 MICRÓMETRO ANÁLOGO	10
1.43 CUCHILLA RANURADORA	11
1.5 EQUIPO PARA MEDIR EL MODULO EN FLEXIÓN 1% SECANTE	11
1.6 EQUIPO PARA MEDIR IMPACTO GARDNER	12
1.61 IMPACTADOR GARDNER	13

1.7 SOFTWARE	13
1.8 EQUIPO AMBIENTAL	13
1.9 CUARTO DE ACONDICIONAMIENTO DE LAS PROBETAS	13
1.10 DESCRIPCIÓN DE LAS PROBETAS USADAS PARA LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA MECANICA	14
1.11 MICRÓMETRO DIGITAL	14
1.12 EQUIPO PARA PRUEBA DE ANÁLISIS TERMICO DSC	14
2. ENSAYOS DE LABORATORIO Y PRUEBAS MECANICAS	15
2.1 MODO DE OPERACIÓN DE LA MÁQUINA	15
2.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA INYECCIÓN DE LA PROBETA	16
2.3 TEMPERATURA DE MELT O DEL POLÍMERO FUNDIDO	17
2.4 TEMPERATURA DEL MOLDE	17
2.5 PRESIÓN Y POST-PRESIÓN DE INYECCIÓN	18
2.6 PRESIÓN DE LLENADO DEL BARRIL	18
2.7 VELOCIDAD DE GIRO DEL HUSILLO	19
2.8 ENSAYO DE RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN	19

2.9 ENSAYO DE ELONGACIÓN A LA MÁXIMA RESISTENCIA DE LA TENSIÓN	20
2.10 ENSAYO DE RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD RANURADO	20
2.11 ENSAYO DE MODULO EN FLEXIÓN 1% SECANTE	21
2.12 ENSAYO DE IMPACTO GARDNER	22
2.13 ENSAYO DE ANÁLISIS TERMICO DSC (Differential scanning calorimetry)	23
3. VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO, PROPIEDADES MECANICAS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACION	26
3.1 POLIPROPILENO	26
3.1.1.1 TACTICIDAD Y POLIPROPILENO	27
3.1.1.2 MORFOLOGÍA DEL POLIPROPILENO	28
3.1.1.3 CONFORMACIÓN MOLECULAR DE LA CADENA DEL POLIPROPILENO	29
3.1.1.4 FORMACIÓN ESPIRAL DE LA MOLÉCULA	
3.1.1.5 LAMELAS	29
3.1.1.6 ESFERULITAS	30

3.2 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN	31
3.3 TIPOS DE NUCLEACIÓN	33
3.4 LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DE MELT	34
3.5 LA ECUACIÓN GENERAL DE AVRAMI	37
3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS	45
3.6.1.1 MÉTODOS TERMO ANALÍTICOS	46
3.6.1.2 ANÁLISIS TÉRMICOS DIFERENCIALES Y CALORIMÉTRICOS	46
3.6.1.3 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN DSC	47
3.6.1.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS	49
3.7 PROPIEDADES MECANICAS EN LOS POLIMEROS	51
3.8 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE LOS POLÍMEROS	53
3.9 ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL MOLDE DE LA EXTRUSORA-INYECTORA	53
3.9.1.1 TENSIL A LA CEDENCIA	55
3.9.1.2 ELONGACION A LA CEDENCIA	56
3.9.1.3 MODULO DE FLEXION 1% SECANTE	57

3.9.1.4	IMPACTO IZOD (23°C)	58
3.9.1.5	IMPACTO GARDNER (-30°C)	59
3.10	ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL NOOZLE	60
3.10.1.1	TENSIL A LA CEDENCIA	62
3.10.1.2	ELONGACION A LA RESISTENCIA MAXIMA A LA CEDENCIA	62
3.10.1.3	MODULO DE FLEXION 1% SECANTE	63
3.10.1.4	3.10.1.4 IMPACTO IZOD RANURADO	64
3.10.1.5	IMPACTO GARDNER (-30°C)	65
3.11	ENSAYO DIFERENCIAL CALORIMETRICO DE BARRIDO	66
	ANALISIS DE RESULTADOS	68
	CONCLUSIONES	75
	RECOMENDACIONES	77
	BIBLIOGRAFÍA	80

## RESUMEN

Este estudio comprende la investigación, de los efectos de la velocidad de enfriamiento en la cinética de cristalización del polipropileno el cual es un polímero de gran uso en la industria en general.

Para la realización de este estudio se llevaron a cabo 2 tipos de ensayo: primeramente se realizaron pruebas de resistencia mecánica en laboratorio con grupos de probetas sometidas a diferentes velocidades de enfriamiento. Esto se logro al cambiar en un principio la temperatura de molde de una maquina extrusora-inyectora. Seguidamente se procedió a cambiar la temperatura del polímero fundido manteniendo la temperatura del molde constante. Esto con la finalidad de variar la velocidad de enfriamiento utilizando dos parámetros diferentes.

El segundo tipo de ensayo llevado a cabo consistió en una prueba termo analítica, realizado en un equipo de barrido diferencial calorimétrico conocido por sus siglas en ingles como DSC (differential scanning calorimetry) con el fin de observar características inherentes al polímero tales como las temperaturas de fusión y cristalización, además del grado de cristalinidad del polímero estudiado (polipropileno).

Finalmente se presentan conclusiones y recomendaciones que explican el comportamiento observado del polímero ante las pruebas anteriormente mencionadas.

## INTRODUCCIÓN

La cristalización de polímeros de cadena flexible es una fascinante rama de la física de polímeros. El paradigma central de todo estudio o teoría que tenga que ver con la cristalización de polímeros tiene que ver con el pliegue y el entrecruzamiento de las cadenas, descubierto por S  ller (1957). Las teorías sobre cristalización de polímeros surgen en gran parte de teorías desarrolladas anteriormente para cristalización de pequeñas moléculas.

Las teorías que han estado en uso por un lapso de aproximadamente 30 años son las llamadas de crecimiento de grano entre cuyos expositores-investigadores encontramos a Lauritzen y Hoffman (1960) Sadler, Gimer. Sin embargo, fenómenos importantes como engrosamiento de los cristales y fraccionamiento molecular no son tratados por las teorías existentes.

Además de citar las llamadas teorías de crecimiento, también expondremos algunos aspectos fundamentales sobre nucleación y la segunda ecuación general de Avrami que es utilizada para descubrir la cristalización de cualquier tipo de polímero.

Esta ecuación general de Avrami es aplicable a cualquier tipo de cristalización. No está restringido su utilización a los polímeros. Esta describe la evolución en el tiempo de la cristalinidad. Los primeros trabajos de investigación fueron conducidos por Evans, Kdnogoroff, Jonson & Mehl, y finalmente Avrami. Esta ecuacion es derivada asumiendo nucleaciones usuales a una rata constante de crecimiento y de nucleación.



Los análisis térmicos incluyen un grupo de métodos analíticos en el que una propiedad física de una sustancia es medida en función de la temperatura cuando la sustancia esta sujeta a un régimen de temperatura controlada.

DSC(differential scanning calorimeter) es la tecnica experimental mas usada permitida en cristalización isotérmica. En estudios no isotérmicos con DSC una muestra de polímero es cristalizada por enfriamiento de un estado amorfo bajo la influencia de un cambio en la línea de temperatura.

Se realizara un estudio acerca de como afecta la velocidad de enfriamiento y cinética de cristalización en el comportamiento mecánico del polipropileno, realizando pruebas mecánicas y térmico analíticas que nos permitan determinar dichos comportamientos basados en la teoría de física de polímeros.

Comenzaremos con describir cada uno de los equipos que se van a usar para realizar las diferentes pruebas mecánicas y termo analíticas, junto con una descripción de las probetas a usar. Luego se explicara cada una de las pruebas de resistencia mecánica las cuales nos permiten observar y poseer datos para analizar el comportamiento del polipropileno e información acerca de su estructura cristalina; en la que tabularemos y graficaremos dichos resultados.

Una vez obtenido dichos resultados analizaremos como influye el fenómeno de variación de la velocidad de enfriamiento y la cinética de cristalización en el comportamiento estructural y mecánico, basados en teoría de física de polímeros, pruebas de resistencia mecánica y pruebas termo analíticas (DSC).

Este estudio tiene gran importancia para entender la estructura y el comportamiento que pueden llegar a poseer los polímeros (polipropileno), como también el saber como alterar las propiedades y características de acuerdo a los requerimientos que se posean , esto es de vital importancia en el resultado final del producto el cual queremos elaborar ya que este podrá cumplir con las expectativas y las necesidades requeridas.

## 1. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

### 1.1 EQUIPO DE MOLDEO POR INYECCIÓN

El equipo usado para realizar las probetas de polipropileno, las cuales se usaron para los diversos ensayos de propiedades mecánicas del mismo fue una máquina de moldeo por inyección marca Arburg, modelo 221-75-350.

FIGURA 1. ARBURG 221-75-350.



PROPILCO

Las características de la inyectora son:

Modelo 221-75-350

Fuerza de cierre: 350 (kN)

Diámetro del husillo: 20 (mm)

Longitud del husillo: 25 (L/D)

Máx. Pres. de inyección: 2500 (bar)

Indicadores y control de operación: Mecánico

Tipo de molde :Multifuncional

Especificaciones del molde: ASTM

## 1.2 EQUIPO PARA LA RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN.

Se determina según la norma ASTM D 638.

Máquina universal de medida marca Instron modelo 4411 con una celda de carga con rango de 0 – 1000 lbf. Este equipo posee un software instalado en un PC y conectado a la máquina universal de medidas, el cual es capaz de determinar la máxima resistencia que soporta el material. Posee un extensómetro el cual es un equipo utilizado para la medición de la deformación de la probeta; este equipo está conectado a la máquina Universal de Medidas .

FIGURA 2. INSTRON 4411



## PROPILCO

### 1.3 EQUIPO PARA MEDIR ELONGACIÓN A LA MÁXIMA RESISTENCIA DE LA TENSIÓN.

Máquina universal de medida marca Instron modelo 4411 con una celda de carga con rango de 0 – 1000 lbf.

Posee un extensómetro con rango de 0 – 50% y con distancia inicial de 2 pulgadas, conectado a la máquina universal de medidas y mide la deformación de la zona recta de la probeta.

Este ensayo se realiza simultáneamente con el ensayo de Resistencia Máxima a la Tensión, por lo tanto, el software al determinar la Máxima Resistencia del material al estirarse, también determina el porcentaje de deformación en el que ocurre dicha Máxima Resistencia.

FIGURA 3. INSTRON 4411



PROPILCO

#### 1.4 EQUIPO PARA MEDIR LA RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD RANURADO

Es realizado según la norma ASTM D-256.

El equipo utilizado es un péndulo con un rango de medida de 0 - 2.00 pie\*lb.} Los resultados son reportados en lb\*pie/pulg. ya que la energía que mide el equipo es relacionado con el espesor de la probeta ensayada.

FIGURA 4. EQUIPO DE IMPACTO IZOD RANURADO



PROPILCO

#### 1.41 IMPACTADOR IZOD

Equipo de péndulo análogo utilizado para la medición de la energía en el análisis de Resistencia al Impacto Izod.

#### 1.42 MICRÓMETRO ANÁLOGO

Equipo con precisión de 0.001 pulgadas y utilizado para la medición de la profundidad de la ranura realizada a la probeta utilizada para el análisis de Resistencia al Impacto Izod.

#### 1.43 CUCHILLA RANURADORA

Equipo utilizado para realizar la ranura a la probeta de Impacto Izod.

#### 1.5 EQUIPO PARA MEDIR EL MODULO EN FLEXIÓN 1% SECANTE

El análisis es realizado según la norma de flexión ASTM D790.

El equipo utilizado en este análisis es la Máquina Universal de Medidas marca Instron modelo 1011., con celda de carga de rango de 0 - 100 Lbf. y accesorios apropiados para deformar la probeta de ensayo en flexión, es decir, soporte inferior de dos barras separadas 2 pulgadas y nariz móvil superior instalado en la celda de carga.

FIGURA 5. INSTRON 1011



PROPILCO



## 1.6 EQUIPO PARA MEDIR IMPACTO GARDNER

La norma utilizada para el este análisis es la ASTM D-5420

El equipo utilizado se compone de una base en donde se coloca la probeta a ensayar en forma horizontal y sobre la cual está colocado un cilindro guía con escala de longitud y un peso de masa conocida, para el caso del Polipropileno utilizado en este estudio el peso de la masa es de 8 lb.

FIGURA 6. EQUIPO PARA IMPACTO GARDNER



PROPILCO

#### 1.61 IMPACTADOR GARDNER

Equipo utilizado para el análisis de Resistencia al Impacto Gardner.

#### 1.7 SOFTWARE

El computador al cual están conectados las Máquinas Universal de Medidas tiene instalado un Software para el manejo de los equipo y para determinar los cálculos necesarios en los análisis de Modulo en Flexión 1% secante, Resistencia Máxima a la Tensión y Elongación en la Máxima Resistencia a la Tensión.

#### 1.8 EQUIPO AMBIENTAL

Equipo utilizado para acondicionar las probetas a  $-30^{\circ}\text{C}$  utilizadas en el análisis de Resistencia al Impacto Gardner, este equipo tiene una capacidad de control para garantizar  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.9 CUARTO DE ACONDICIONAMIENTO DE LAS PROBETAS

Las condiciones ambientales estándar a las que se deben someter las probetas es controlada en un cuarto con un sistema de aire acondicionado especial capaz de mantener  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y  $50 \pm 3\%$  de humedad relativa.

## 1.10 DESCRIPCIÓN DE LAS PROBETAS USADAS PARA LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA MECANICA

Las probetas que se usaron fueron probetas rectangulares tipo ASTM D-638 y ASTM-D-5420 (Impacto Gardner ). Las dimensiones de estas son :

- Largo sección recta o de análisis: 2.25" +/- 0.02" (pulgadas).
- Espesor: 0.13" +/- 0.02" (pulgadas).
- Largo total: 6.50" (pulgadas).
- Ancho de la sección recta: 0.50" +/- 0.02" (pulgadas).

La probeta circular para el impacto Gardner tiene un diámetro de 2.5" pulgadas, y un espesor 0.13" pulgadas.

## 1.11 MICRÓMETRO DIGITAL

Equipo con precisión de 0.0001 pulgadas, utilizado para la medición de las dimensiones de la probeta, conectado al computador que maneja las Máquinas Universal de Medidas

## 1.12 EQUIPO PARA PRUEBA DE ANÁLISIS TERMICO DSC

Perkin- Elmer  
Differential scanning Calorimeter  
DSC 7 Programa Isotérmico.

## 2. ENSAYOS DE LABORATORIO Y PRUEBAS MECANICAS

### 2.1 MODO DE OPERACIÓN DE LA MÁQUINA

Para la elaboración de las probetas de ensayo hay que seguir un cierto numero de pasos entre los que encontramos.

- Presión de inyección
- Post-Presión o Presión de sostenimiento
- Presión de retroceso o Presión de llenado
- Enfriamiento de la probeta
- Apertura y expulsión de la probetas
- Cierre del molde

La presión de inyección es la primer fase de inyección en la cual el llenado del molde se realiza aproximadamente en un 80% ; luego en la segunda fase de inyección la fase de Post-Presión o Presión de sostenimiento; se da el llenado del molde en un 100%, completando el llenado de este.

La tercera fase la fase de Presión de retroceso o Presión de llenado es aquella en la que el barril se llena para el nuevo ciclo de inyección, esta etapa se realiza en la etapa de enfriamiento de la probeta inyectada.

La cuarta fase; enfriamiento de la probeta; se da gracias a un sistema de circulación de agua el cual permite variar la temperatura del molde y con este variar la temperatura de la probeta.

La quinta fase; Apertura y expulsión de la probetas es la etapa en la cual el molde abre y expulsa la probetas inyectada.

La sexta y ultima fase es la fase de Cierre del molde; en la cual el molde cierra finalizando el ciclo de inyección dando inicio a un nuevo ciclo.

## 2.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA INYECCIÓN DE LA PROBETA

Las condiciones de operación se tomaron de acuerdo a la norma ASTM D-3641. Se realizaron 2 ensayos en el cual en el primero se mantuvo constante la temperatura del material fundido en 200°C y se vario la Temperatura del molde en diversos rangos de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C; en el segundo se mantuvo constante la temperatura del molde en 60°C y se vario la temperatura del **melt** en 190°C, 200°C, 210°C y 220°C.

- Temperatura de **Melt**

Primer ensayo: 200°C

Segundo ensayo: 190°C, 200°C, 210°C y 220°C.

- Temperatura del Molde

Primer ensayo: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C

Segundo ensayo: 60°C

- Presión Inyección 450 psi
- Post-Presión de Inyección 450 psi
- Presión de llenado 100 psi
- Velocidad de Inyección 10 mm/s
- Velocidad Giro del Husillo 400 rpm

Para los Tiempos de las etapas del ciclo de inyección obtuvimos un tiempo total de 49 segundos de la siguiente manera:

- Primera etapa de inyección 5 seg.
- Segunda etapa de inyección 15 seg.
- Enfriamiento de la probeta y llenado del barril 20 seg.
- Apertura del molde y expulsión de la probeta 5 seg.
- Cierre del molde 4 seg.

### 2.3 TEMPERATURA DE MELT O DEL POLÍMERO FUNDIDO

El ajuste de esta variable es estipulado por la norma y cuyo valor es determinado de acuerdo al flujo del polímero fundido (Melt Flow), este debe ser conocido en el producto previamente para poder ajustar la temperatura adecuada en la máquina inyectora. Para el ensayo numero 1 se dejó la temperatura del melt constante en 200°C, y luego en la segunda prueba se varió la temperatura del melt en 190°C, 200°C, 210°C y 220°C.

Para nuestro caso se usó polipropileno referencia 08C01T. Estos números indican primeramente el melt ; La letra "C" significa que es un copolímero de impacto y la letra I al final significa que contiene aditivos para trabajar a altas temperaturas.

-Melt Flow: 8 g/10min

-Tensile Yield Strength: 3300 Psi

-Flexural Modulus 1% Secant: 145000 Psi

-Notched Izod Impact Strength: 1.6 Ft\*Lb/In (23°C)

-Gardner Impact strength: 130 Lb\*In

-Heat Deflection Temperature (HDT) 85 °C

-Hardness: 76 R

-Yield Elongation: 9 %

### 2.4 TEMPERATURA DEL MOLDE

Esta variable es determinada por la norma ASTM . El control de temperatura del molde se realiza por medio de un equipo intercambiador de temperatura que utiliza agua como medio de transferencia de calor. Para el caso de nuestro estudio variamos los rangos de temperatura en 40°C, 50°C, 60°C, 70°C y 80°C para observar como el material altera su cristalización.

FIGURA 7. REGLOPAS 90S



PROPILCO

## 2.5 PRESIÓN Y POST-PRESIÓN DE INYECCIÓN

Estas variables deben ser iguales y es ajustada para garantizar un empaquetamiento adecuado de la probeta en el molde. La presión hidráulica necesaria para lograr el peso adecuado de la probeta es 450 psi

## 2.6 PRESIÓN DE LLENADO DEL BARRIL

Esta variable es determinada por la norma la cual debe ser ajustada en 100 psi.

## 2.7 VELOCIDAD DE GIRO DEL HUSILLO

Son las revoluciones que ejerce el husillo al momento de llenar el barril y es determinado por la norma en 400 rpm.

De acuerdo a lo anteriormente especificado se sacaron el grupo de probetas a las cuales se les realizaron las siguientes pruebas para determinar sus propiedades mecánicas.

## 2.8 ENSAYO DE RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN

La resistencia máxima a la tensión es la máxima resistencia que puede soportar el material al someterla a cargas axiales opuestas; al estirarse, para el caso de nuestra prueba en la que se uso Polipropileno se determina según la norma ASTM D 638.

El equipo estira la probeta a una velocidad constante (2 pulg. /min.) produciendo una deformación a la probeta, estipulado también en la norma. Este posee un software el cual es capaz de determinar la máxima resistencia que soporta el material elaborando simultáneamente un gráfico de Carga vs Deformación.

Los resultados son reportados por el software en Lbf./pulg.<sup>2</sup> (psi) ya que el resultado de fuerza que mide el equipo es relacionado con el área transversal de la probeta ensayada

Por medio de un gráfico Carga vs Deformación, podemos observar el comportamiento elástico del material; el material se comporta elásticamente, cuando las deformaciones causadas por la aplicación de cierta carga, desaparecen al quitar la carga.



Este comportamiento elástico, se presenta donde el esfuerzo y la deformación son proporcionales entre sí.

El material se comportara elásticamente y linealmente siempre que se le mantenga por debajo del limite de fluencia.

## 2.9 ENSAYO DE ELONGACIÓN A LA MÁXIMA RESISTENCIA DE LA TENSIÓN

Por medio de este ensayo vamos a medir la deformación porcentual que sufre el material al estirarse hasta el punto de máxima resistencia a la tensión.(Este mide la deformación de la zona recta de la probeta).

Este ensayo se realiza simultáneamente con el ensayo de Resistencia Máxima a la Tensión, es por esto que el software al mismo momento de determinar la Máxima Resistencia del material al estirarse, determina el porcentaje de deformación en el que ocurre dicha Máxima Resistencia utilizando la siguiente relación.

$$\text{Def.} = (D_f - D_o) / D_o * 100$$

Donde: Df es la Distancia final y Do es la Distancia inicial.

## 2.10 ENSAYO DE RESISTENCIA AL IMPACTO IZOD RANURADO

Por medio de este ensayo se busca encontrar la energía que absorbe el material previamente ranurado para que dicha ranura se propague al ser impactado con un golpe. Es realizado según la norma ASTM D-256.

La probeta se coloca en el equipo de tal forma que el péndulo al dejarse balancear golpea la probeta propagando la ranura, produciendo la fractura de la

probeta, el quipo mide la energía que absorbe el material para que la ranura se propague.

Los resultados son reportados en lb\*pie/pulg. ya que la energía que mide el equipo es relacionado con el espesor de la probeta ensayada.

## 2.11 ENSAYO DE MODULO EN FLEXIÓN 1% SECANTE

Por medio de este ensayo se quiere calcular o determinar modulo de la línea secante que corta la curva esfuerzo-deformación desde el origen hasta el 1% de deformación.

El análisis es realizado según las norma ASTM D-4101.

En este ensayo la probeta toma el comportamiento que toma una viga al momento de someterle una carga a flexión.

Para la determinación el valor de Módulo de Flexión 1% secante se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$Def = \frac{6 \times e \times a}{L^2} \quad e = \frac{0.01 \times L^2}{6 \times a} \quad m = \frac{lbf}{\frac{0.01 \times L^2}{6 \times a}} \quad m = \frac{lbf \times 6 \times a}{0.01 \times L^2}$$

$$Modulo(\sigma) = \frac{m \times L^3}{4 \times b \times a^2} \quad Modulo(\sigma) = \frac{\frac{lbf \times 6 \times a}{0.01 \times L^2} \times L^3}{4 \times b \times a^2} \quad Modulo(\sigma) = \frac{lbf \times 6 \times L}{0.01 \times 4 \times b \times a^2}$$

Donde:

Def : Deformación del material en flexión 1%

e : Desplazamiento en pulg. de la nariz superior para conseguir la deformación 1%

m : Pendiente de la recta secante entre el origen y el 1% Def.

L : Separación de los soportes inferiores

a : Espesor de la probeta

b : Ancho de la probeta

## 2.12 ENSAYO DE IMPACTO GARDNER

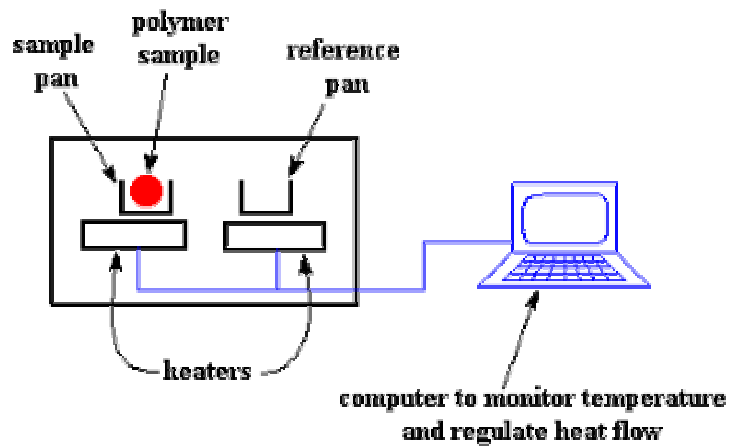
En este ensayo se pretende determinar la energía necesaria para romper el material con un impacto, el cual es realizado con la caída libre de una masa de peso conocido desde una altura conocida.

La norma utilizada para el este análisis es la ASTM D-5420

El valor de la altura, éste es multiplicado por la masa del peso obteniendo así el valor de energía.

## 2.13 ENSAYO DE ANÁLISIS TERMICO DSC (Differential scanning calorimetry)

FIGURA 8. REPRESENTACIÓN ESQUEMATICA DSC



### POLYMER PHYSICS

En el ensayo del DSC se colocó en uno de los platillos la muestra polimérica que en nuestro caso fue una muestra de 10mmg de polipropileno el otro es el platillo de referencia y se dejó al vacío. Cada platillo se apoyo sobre la parte superior de un calefactor. Los platillos se calentaron a una velocidad específica de 10 °C por minuto, en un primer barrido para borrar la historia térmica del polímero, esto incluye calentamiento y enfriamiento desde 30°C hasta regresar a esta misma condición inicial.

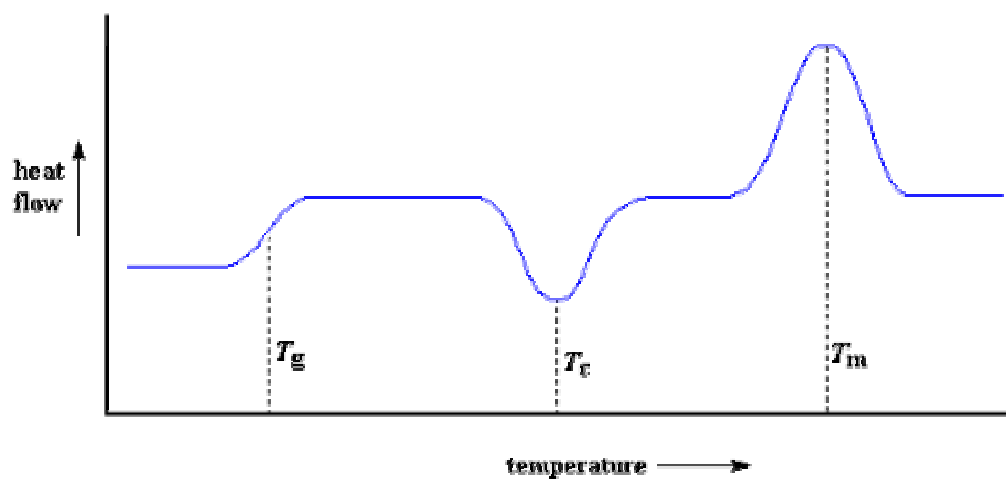
Luego si se procede con el calentamiento de la muestra y posterior enfriamiento a la misma rata de 10°C por minuto. Este barrido con el fin de obtener el termo grama que se dice es a los polímeros como la huella digital es a los humanos.

Lo que se hace en un ensayo de DSC, es medir cuánto calor adicional debe suministrarse , trazando una curva a medida que la temperatura se

incrementa. Sobre el eje x se grafica la temperatura y sobre el eje y la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores, a una dada temperatura.

El termograma que nos presenta el DSC presenta generalmente una curva de la siguiente forma, esta dependerá si el polímero presenta dominios amorfos, cristalinos o tanto cristalinos como amorfos, que para el caso del polipropileno presenta los dos dominios una parte cristalina y otra amorfa.

FIGURA 9. REPRESENTACIÓN TERMOGRAMA DSC



## POLYMER PHYSICS

Para el caso en que un polímero sea calentado por encima de su temperatura de transición vítrea, se encuentra en el termograma que no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido.

Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, decimos que ésta es una transición de segundo orden.

Luego se observa una depresión cuando el polímero alcanza su temperatura de cristalización.

La temperatura en el punto más bajo se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o  $T_c$ . También podemos medir el área de la depresión, lo cual nos dará la energía latente de cristalización del polímero. Como el polímero entrega calor cuando cristaliza, decimos que la cristalización es una transición exotérmica.

En el último trayecto encontramos un pico en que el polímero alcanza su temperatura de fusión. Cuando este alcanza la temperatura de fusión del polímero, o  $T_m$ , los cristales poliméricos comienzan a separarse (fundición); Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente.

Midiendo el área de este pico se obtiene el calor latente de fusión. Y obviamente, consideramos la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero,  $T_m$ . Puesto que hemos tenido que suministrar energía para que el polímero funda, decimos que la fusión es una transición endotérmica.

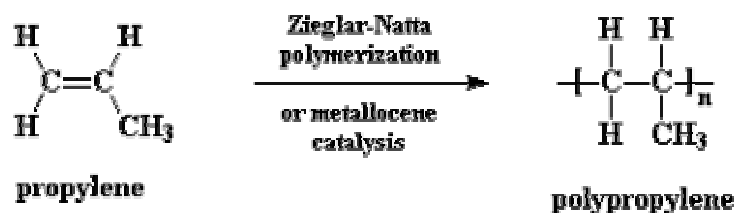
Las transiciones como la fusión y la cristalización, que tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

### 3. VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO, PROPIEDADES MECANICAS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACION

#### 3.1 POLIPROPILENO

El polipropileno estructuralmente es un polímero vinílico. En este uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo. El PP es un plástico rígido de alta cristalinidad y elevado punto de fusión, excelente resistencia química y de más baja densidad. Al adicionarle distintas cargas (talco, caucho, fibra de vidrio, etc.), se potencian sus propiedades. El polipropileno se puede hacer a partir del monómero propileno, por polimerización Ziegler- Natta y por polimerización catalizada por metallocenos.

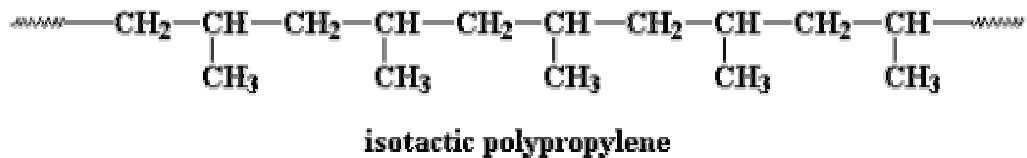
FIGURA 10. POLIMERIZACION CATALIZADA POR METALOCENOS



POLYMER PHYSICS

El polipropileno isotáctico.; todos los grupos metilos de la cadena están del mismo lado:

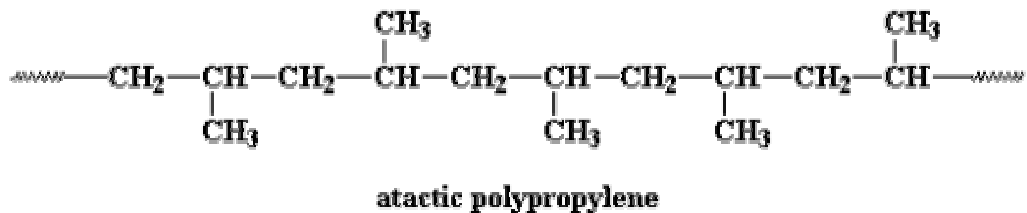
FIGURA 11. ESQUEMA POLIPROPILENO ISOTACTICO



## POLYMER PHYSICS

El polipropileno atáctico; significa que los grupos metilos están distribuidos al azar a ambos lados de la cadena:

FIGURA 12. ESQUEMA POLIPROPILENO ATACTICO



## POLYMER PHYSICS

### 3.1.1.1 TACTICIDAD Y POLIPROPILENO

El término tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.

En el año 1955 , Giulio Natta en Milán, utilizó para hacer polipropileno, los catalizadores que Karl Ziegler había desarrollado para el polietileno. Esos catalizadores, hechos a base de cloruro de titanio y tri-alkil-aluminio, acomodan a los monómeros de tal manera que todos los grupos metilos quedan colocados del mismo lado en la cadena.



En esta forma, Natta creó el polipropileno isotáctico, que tiene excelentes propiedades mecánicas. Hasta ese momento, con los procedimientos convencionales, sólo se había podido hacer polímeros atácticos, sin regularidad estructural.

El polipropileno atáctico es un material ceroso, con pésimas propiedades mecánicas.

Otros catalizadores permiten colocar los grupos alternadamente, formando polímeros que se llaman sindiotácticos, los cuales, como los isotácticos, tienen muy buenas propiedades.

### 3.1.1.2 MORFOLOGÍA DEL POLIPROPILENO

La morfología es el estudio científico de la estructura y forma de un material, sin importar su función. El estudio morfológico del PP incluye los siguientes temas: Conformación molecular de la cadena, formación espiral de la molécula, lamelas y esferulitas.

El polipropileno es un polímero extremadamente versátil y está disponible en muchos grados y también como un copolímero del etileno – propileno. Tiene la densidad mas baja de todos los termoplásticos ( del orden de 0.9 grs/cm<sup>3</sup> ) y esta combinado con la resistencia, la rigidez y la excelente resistencia química y a la fatiga, lo hacen atractivo en muchas situaciones.

Formación del polipropileno  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$  ( peso molecular = 420.78 grs ).

Las moléculas de polipropileno contienen entre 7000 y 18000 unidades monomeras.

### 3.1.1.3 CONFORMACIÓN MOLECULAR DE LA CADENA DEL POLIPROPILENO

Durante la polimerización del propileno se producen varios tipos de PP: Isotactico, atactico y sindiotactico. La tacticidad designa en este caso la ubicación estérica de los grupos laterales metilo (CH<sub>3</sub>), a lo largo de la cadena polimérica.

PP Isotactico: Estructura uniforme que favorece la formación de zonas cristalinas ( 60 y 70 % ), se funde cerca de 175 ° C. Gracias a la regularidad geométrica, el PP isotactico puede cristalizar.

PP Atactico: Ausencia de regularidad, incapacidad de cristalizar. Se lo considera como un elastomero ( mas baja temperatura de reblandamiento 74 ° C, menor densidad y mayor solubilidad a los solventes químicos).

En el PP comercial siempre hay entre 3 y 5 % de estructura atáctica.

El PP Sindiotactico, es el tipo que más cristalinidad posee y es el objetivo de la polimerización química del propileno.

### 3.1.1.4 FORMACIÓN ESPIRAL DE LA MOLÉCULA

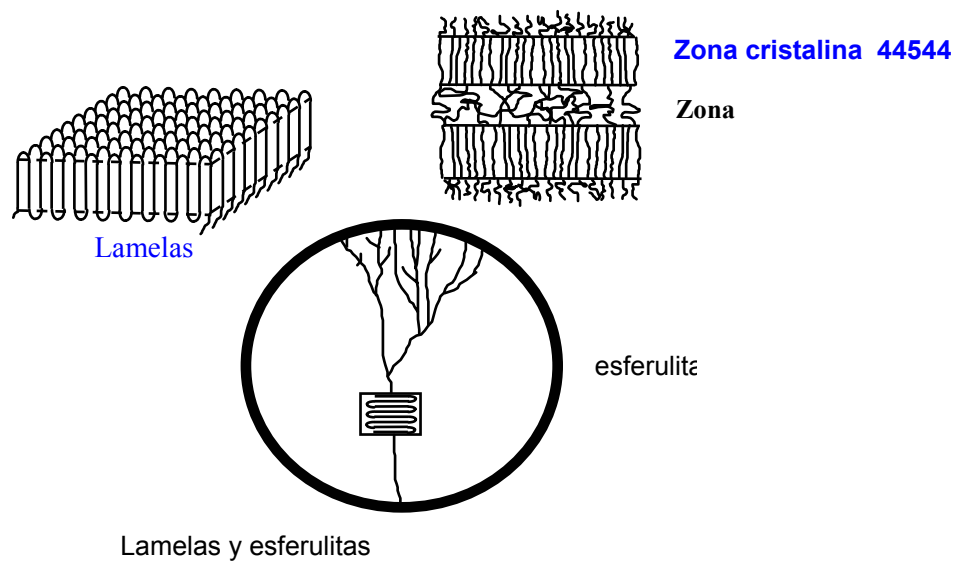
El PP isotáctico, tiene una configuración tetraédrica. Esto lleva a un crecimiento de la cadena en forma espiral durante el proceso de cristalización. Se dice teóricamente que es una conformación elíptica 2x3/1. Esto quiere decir que hay dos átomos a lo largo del eje cadena, por cada tres unidades de monómero, y esto se repite una vez en cada vuelta. A diferencia del polietileno (PE), que es 1x2/1 y de conformación zigzag.

### 3.1.1.5 LAMELAS

Cuando las espirales de PP se solidifican, estas cristalizan para formar lamelas, las cuales son las estructuras básicas de los cristales de PP. Las

lamelas se pueden organizar en tres formas: Monoclínica, trigonal y triclínica. Las lamelas son similares a ladrillos con su misma forma y dimensión. Así como la forma espiral de la molécula, es la base estructural de una lamela, la lamela es la estructura básica de una esferulita.

FIGURA 13. ESQUEMA LAMELAS

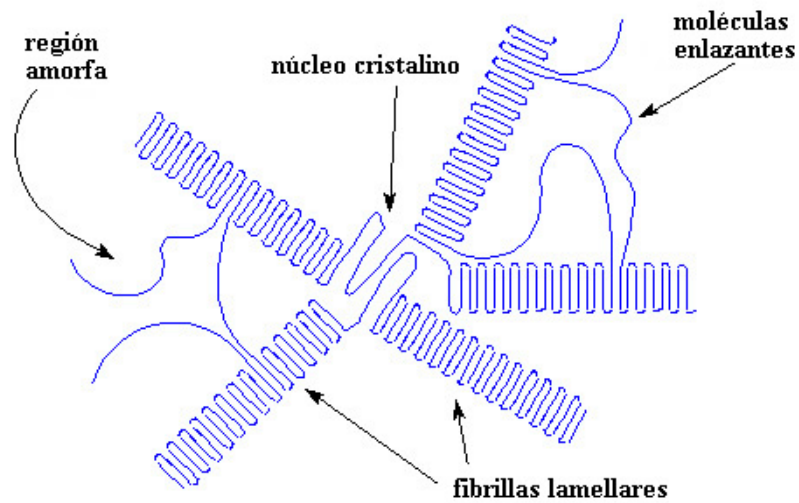


[http:// url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747](http://url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747)

### 3.1.1.6 ESFERULITAS

Las esferulitas son de diferentes tamaños, van de rangos de menos de una micra hasta más de cien micras, dependiendo de la densidad de nucleación y de la velocidad de enfriamiento del **melt**.

FIGURA 14. ESFERULITA



una esferulita polimérica cristalina

[http:// url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747](http://url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747)

### 3.2 CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

El fenómeno de la cristalización involucra tanto la difusión de las unidades cristalizables como la formación de cristales o nucleación. La difusión como tal, ocurre más rápidamente cuanto más elevada sea la temperatura por encima del **melting point temperature** ó temperatura de fundido.

En el proceso inverso cuando el polímero fundido (fluidizado) es enfriado, todos los movimientos de difusividad son literalmente congelados cuando el polímero alcanza temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea. Es en este momento cuando la molécula que se encontraba fundida alcanza la frontera o punto de cristalización, teniendo que formar un núcleo estable. Las condiciones para lograr esta estabilidad son explicadas por la teoría de nucleación.

En la cristalización el incremento de energía libre es debido a la contribución positiva de las energías de superficie,  $\sqrt{i} A_i$ , donde  $\sqrt{i}$  es la energía específica de superficie, la cual a temperaturas por debajo del punto de equilibrio de Melt, se opone de forma negativa a la contribución de la energía libre de cristalización,  $(\Delta g) (V_{\text{crystal}})$  donde  $\Delta g$  es el cambio específico en energía libre y  $(V_{\text{crystal}})$  es el volumen de un núcleo.

Expongamos un ejemplo para mayor claridad. En el caso de un cristal esférico el cambio en energía libre de cristalización es:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta g + (4\pi r^2) \tau$$

En ésta ecuación ( $r$ ) es el radio del cristal esférico y  $\tau$  es la energía libre específica de la superficie. El cambio o razón de cambio de la barrera de energía libre respecto al radio lo obtenemos derivando la energía libre de cristalización respecto a ( $r$ ) e igualándola a cero (0), obtendremos el valor del radio asociado con la barrera de energía libre.

$$\frac{\Delta G}{\partial r} = 4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \tau = 0$$

$$r = \frac{-2\tau}{\Delta g}$$

La dependencia en la temperatura. En esta ecuación recae en  $\Delta g$ , ya que

$$\Delta g = \frac{\Delta h^\circ \Delta t}{T^\circ_m}$$

donde  $\Delta h^\circ$  es el calor de fusión por unidad de volumen,  $T_m^\circ$  es la temperatura **Melt** de equilibrio (**equilibrium melting point**),  $\Delta t = T_m - T_c$ , es el grado de super enfriamiento, donde  $T_c$  es la temperatura de cristalización.

Entonces tenemos que  $\Delta g$  que es el cambio específico de energía libre por unidad de volumen en la cristalización. En esta ecuación ( $\Delta h^\circ$ ) y la ( $\Delta s^\circ$ ) entropía de fusión son independientes de la temperatura, lo cual es una buena aproximación para un intervalo de temperatura limitado cerca de la temperatura de Melt de equilibrio. Finalmente encontramos que  $r$  es;

$$r = \frac{2\sqrt{-\tau T_m^\circ}}{\Delta h^\circ \Delta t} = r = - \frac{2\sqrt{-\tau T_m^\circ}}{\Delta h^\circ (T_m - T_i)}$$

debemos mencionar que  $\Delta h^\circ$  es negativo. También debemos notar que el radio del núcleo crítico aumenta cuando disminuye el grado de super enfriamiento. Igualando y reemplazando tenemos:

$$\Delta G = \frac{4\pi(-2\tau T_m^\circ)^3}{3(\Delta h^\circ \Delta t)^3} \cdot \frac{\Delta h^\circ \Delta t}{T_m^\circ} + \frac{4\pi(-2\tau T_m^\circ)^2 \tau}{(\Delta h^\circ \Delta t)^2}$$

$$\Delta G = \frac{4\pi \tau^3 (T_m^\circ)^2}{(\Delta h^\circ)^2 \Delta t^2} \left[ -\frac{8}{3} + 4 \right] = \frac{16\pi \tau^3 (T_m^\circ)^2}{3(\Delta h^\circ)^2 \Delta t^2}$$

La nucleación ocurre más rápidamente a temperaturas bajas de cristalización, por el menor tamaño que presenta el núcleo y también por la menor barrera de energía libre asociada con el proceso. Esto se explica en las ecuaciones anteriores.

Entre más baja la temperatura de cristalización, más grande es el  $\Delta t$ , entonces más pequeño es ( $r$ ) radio y el radio menor, energía libre de cristalización  $\Delta G$ .

### 3.3 TIPOS DE NUCLEACIÓN

Diferentes tipos de nucleación son posibles. La nucleación primaria involucra la formación de 6 nuevas caras (cubos), mientras que la nucleación secundaria y terciaria comprenden formación de nuevas caras, cuatro y dos

respectivamente. La energía libre es mayor para la nucleación primaria que para la secundaria y terciaria.

La nucleación primaria homogénea ocurre muy infrecuentemente tanto los cálculos teóricos, como los experimentos muestran que son necesarios entre 50°k y 100°k de grado de superenfriamiento para conseguir una nucleación homogénea. La nucleación en todos los casos prácticos, o en la mayoría es heterogénea.

El crecimiento de cristales ocurre por nucleación secundaria y terciaria, el paso inicial es la formación de caras o núcleos secundarios seguidos por una serie de eventos de nucleación terciaria.

### 3.4 LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO DE MELT

La temperatura de equilibrio de **melt** es básica para la mayoría de todas las teorías de cristalización. El grado de superenfriamiento  $\Delta T$  es definido con referencia a  $T_m^\circ$  de acuerdo con la siguiente ecuación  $\Delta T = T_m^\circ - T_c$  donde  $T_c$  es la temperatura de cristalización.

La temperatura de equilibrio de **melt** se refiere normalmente a un cristal de espesor o grosor infinito. Los homopolímeros de intermedia o alta masa molar pueden desarrollar cristales de grosor o espesor prácticamente infinito.

La temperatura de equilibrio de **melt** que daremos a continuación se refiere a muestras de polímeros de infinita masa molecular, muestras de masa molecular, alta o intermedia muestran sólo una pequeña reducción en el valor del **melting Point** con respecto a polímeros de infinita masa molar. La temperatura de equilibrio de **melt** de polímeros con una baja masa molar bajará más significativamente.

TABLA 1 DATOS DE EQUILIBRIO DE MELT PARA CIERTOS POLIMEROS

Polymer	Tm° (k)	ΔS° (Jkmol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Δh° (kJmol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	CED (kJmol <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
PE	414,6	9,91(1)	4,11(1)	4,18
PTFE	600	5,69(1)	3,42(1)	3,35
PP	460,7	7,55(2)	2,31(3)	4,74
POM	457	10,70(2)	4,98(2)	5,23
PEO	342	8,43(3)	2,89(3)	4,88
PA6,6	553	10,2(12)	4,85(14)	11,7

Como podemos observar los polímeros con altas entalpías de fusión tienen altas temperaturas de fundido, este es el caso del PA6,6, que se debe a los fuertes enlaces secundarios (enlaces de hidrógeno entre grupos de amidas). En el caso del PTFE su alta temperatura de fundido (**Melt**) se debe a su baja entropía de fusión.

El punto de fundido **Melt** (Tm) de muestras con un espesor de cristales (Lc) bien definido puede ser medida utilizando la ecuación de Thompson –Gibbs.

$$T_m = T_m^\circ \left[ 1 - \frac{2\tau}{\Delta h^\circ \rho_c L_c} \right] \text{ donde } \rho_c \text{ es la densidad del cristal y } \Delta h^\circ \text{ es el calor}$$

de fusión por unidad de masa  $\tau$  es la energía libre específica de dobleces de superficie.

Datos para la entalpia ( $\Delta h$ ) y entropía ( $\Delta s$ ) de fusión puede ser obtenida para moléculas relativamente pequeñas (oligómeros) y el punto de equilibrio de **melt** es obtenida por extrapolación de  $\Delta h$  y  $\Delta s$  como función del grado de polimerización (x) cuando x tiende a infinito.

$$T_m^\circ = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\Delta h(x)}{\Delta s(x)}$$



Ecuación de Broadhurst, es la ecuación más conocida de este tipo:

$T_m = 414,3 \left[ \frac{x-1,5}{x+2,0} \right]$ ; (para Polietileno linear); x es el número de unidades repetidas.

El más estable de los cristales de un polímero con X unidades repetidas es aquel que no tiene dobleces o entrecruzamientos de las cadenas. Todas las cadenas del cristal estable deben estar completamente extendidas. **El melting Point** de este cristal se denota  $T_m(0, x)$ ; donde el cero indica que no hay dobleces de cadenas en la superficie del cristal.

El cambio en energía libre a la temperatura de equilibrio de Melt (**Equilibrium Melting Point Temperature**) es cero:

$$\Delta h [T_m(0, x)] - T_m(0, x) \cdot \Delta s [T_m(0, x)] = 0$$

Viendo la ecuación, es razonable de acuerdo a Hoffman (1975), asumir que  $\Delta h$  y  $\Delta s$  son constantes cerca del **Melting Point**; este razonamiento lleva a la siguiente expresión para el grosor  $L_c$  del cristal:

$$L_c > \frac{2\tau'_m(0, x)}{\Delta h [T_m(0, x)] \cdot [T_m(0, x) - T_c]}$$

Armitstead y Goldbeck – Wood argumentan que  $\Delta h$  y  $\Delta s$  no son realmente propiedades de volumen, pero si tienen efecto ambas, ( $\Delta h$  y  $\Delta s$ ) en los finales de cadena; entonces  $\Delta h$  y  $\Delta s$  varían con el espesor del cristal en la anterior ecuación. El factor de energía libre superficial ( $\tau'$ ) puede ser considerado como la contribución a la tensión en la superficie de los pliegues o dobletes de cadenas. La otra parte de energía libre debido a los pliegues de superficie es incluida en  $\Delta h [T_m(0, x)]$  y  $\Delta s [T_m(0, x)]$ .

Una aproximación diferente expuesta por Buckley y Kovass sostiene que los efectos de los finales de cadena (Chain – end effects) por sí solos llevan a la expresión.

$$\Delta g = \Delta h^\circ - T\Delta s^\circ - KT \cdot \frac{\ln(C_x)}{xv}$$

Donde  $\Delta h^\circ$  y  $\Delta s^\circ$  son cantidades referidas a masa molar infinita (es decir, propiedades de masa o volumen).  $C$  es una constante relacionada con la flexibilidad segmental y  $v$  es el volumen de las unidades repetidas. El tercer término de esta ecuación proviene de la entropía de localización debida al apareamiento en pares de los finales de cadena.

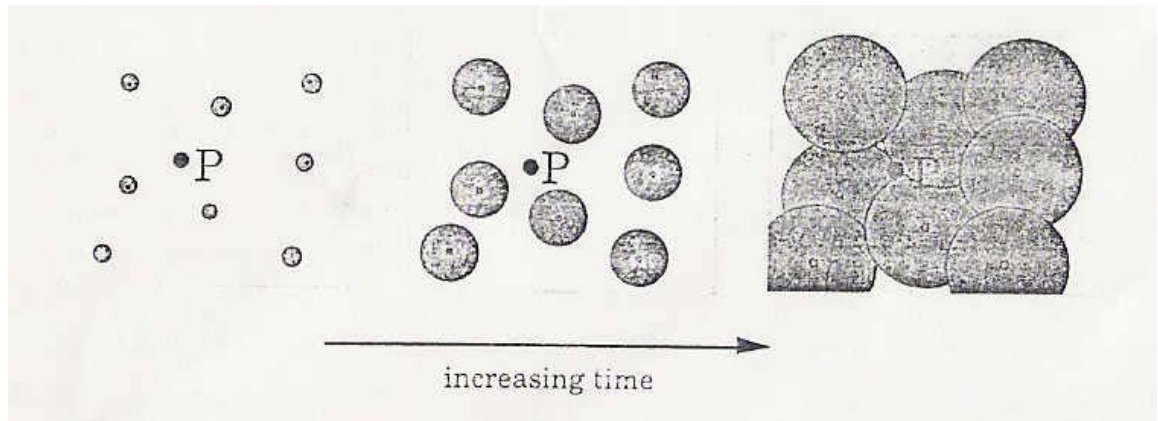
### 3.5 LA ECUACIÓN GENERAL DE AVRAMI

Esta ecuación es aplicable a cualquier tipo de cristalización. No está restringido su utilización a los polímeros. Esta describe la evolución en el tiempo de la cristalinidad. Los primeros trabajos de investigación fueron conducidos por Evans, Kdnogoroff, Jonson & Mehl, y finalmente Avrami. En las décadas de 1930 y 1940, Wunderlich (1978) sostuvo que sin el conocimiento microscópico del proceso de cristalización, la ecuación de Avrami derivada de experimentos macroscopicos y sus parámetros son sólo medios convenientes para representar datos empíricos sobre cristalización.

Sin embargo, el interés en la ecuación de Avrami ha sido renovado recientemente, ya que ésta es utilizada en el desarrollo de programas de simulación sobre moldeo por inyección que incluye simulaciones sobre solidificación de polímeros. La simple forma de la ecuación de Avrami la hace un modelo muy apropiado para la solidificación de polímeros.

La figura que presentamos a continuación ilustra el fundamento y mecánica del modelo.

FIGURA 15. ILUSTRACIÓN DE FUNDAMENTO DE CRECIMIENTO CIRCULAR DE CRISTALES Y MODELO FUNDAMENTAL DE AVRAMI



## POLYMER PHYSICS

Es asumido que la cristalización inicia aleatoriamente en distintos puntos o locaciones al mismo tiempo y se propaga desde los puntos de nucleación.

El problema del que se trata puede ser explicado como sigue: En el caso de gotas de lluvia que caen aleatoriamente sobre una superficie de agua y cada una crea una onda circular expansiva, ¿cuál es la probabilidad de que el número de ondas que pasan por un punto representativo “p”; en un tiempo (t) sea exactamente (“c”)? Este tipo de problemas quedo resuelto inicialmente por Poisson en 1837 y la ecuación resultante es llamada “Distribución de Poisson”.

$$P(c) = \frac{\exp(-E) E^c}{c!}; \text{ donde } E \text{ es el número promedio de ondas que pasan.}$$

La probabilidad de que ninguna onda pase por el punto P está dada por:  
 $P(0) = \text{Exp}(-E).$

Para ilustrar la ecuación general de Avrami, un caso particularmente simple es seleccionado: nucleación athermal seguida por crecimiento esférico libre en tres dimensiones.

Todos los núcleos son formados y empiezan a crecer en un tiempo  $T = 0$ . Los cristales esféricos crecen a una tasa constante  $\dot{r}$ , es un hecho establecido que la cristalización partiendo de un **Melt** relativamente puro ocurre a una tasa de crecimiento lineal constante.

Todos los núcleos dentro del radio  $\dot{r}t$  desde el punto P han formado ondas esféricas, las cuales pasan por el punto arbitrario "P" con el transcurrir del tiempo. El número promedio de fuentes de cristal (E) pasando por el punto "p" en estas condiciones es:

$$E(t) = \frac{4}{3} \pi (\dot{r}t)^3 g; \text{ donde } g \text{ es la concentración en volumen de los núcleos.}$$

$$g = \left( \frac{\text{cristales}}{\text{volumen referencia.}} \right)$$

La probabilidad  $P(0)$  es equivalente a la fracción de volumen  $(1-V_c)$  del polímetro que aún está en el estado fundido o derretido. Donde  $V_c$  es la fracción de volumen de material cristalino (ya cristalizado).

$$p(0) = 1 - v_c$$

De la combinación de las dos anteriores ecuaciones, obtenemos:

$$1 - V_c = \exp\left(-\frac{4}{3} \pi \dot{r}^3 g t^3\right) \text{ ec. (a1)}$$

La nucleación térmica es un caso más complejo. Los núcleos se forman a una tasa constante tanto en el tiempo como en el espacio, en forma similar a la lluvia común. A continuación analizaremos el caso del crecimiento tridimensional a una tasa lineal constante.

El número de ondas (dE) que pasan el punto arbitrario (P) para núcleos en el rango de cascarones esféricos entre los radios r y r+dr → [r, r + dr] está dado por:

$$dE = 4 \pi r^2 \left(t - \frac{r}{\dot{r}}\right) I^* dr$$

donde I\* es la densidad de nucleación  $\left(\frac{\# \text{núcleo}}{\text{m}^3 \cdot \text{Sg}}\right)$ .

El número total de ondas pasantes (E), es decir el número de núcleos que pasan el punto (p) al crecer es obtenido integrando: (dE) entre [0 y ṙ t]

$$E = \int_0^{\dot{r} t} 4 \pi r^2 I^* \left(t - \frac{r}{\dot{r}}\right) dr = \frac{\pi I^* \dot{r}^3}{3} t^4$$

$$E = \frac{\pi I^* \dot{r}^3}{3} t^4$$

Para el caso de P =(0), tenemos que:

$$1 - v_c = \text{Exp} \left(- \frac{\pi I^* \dot{r}^3}{3} t^4 \right)$$

La cristalización basada en diferentes tipos de nucleación y mecanismos de crecimiento puede ser descrita por la misma fórmula general, la ecuación general de Avrami:

$$1 - V_c = \text{Exp. } (-K t^n) \quad \text{ec(a2)}$$

Donde  $K$  y  $n$  son constantes típicas de la nucleación y los mecanismos de crecimiento.

La anterior ecuación puede ser expandida desarrollándola de la forma  $\text{Exp}(-Kt^n) \approx 1 - Kt^n + \dots - Kt^{n-1} + \dots$ , y para las etapas tempranas de la cristalización, donde hay una pequeña restricción debido a la Impegmentación; la llamada ecuación de Göler puede ser aplicada:

$$V_c = Kt^n$$

El exponente de Avrami ( $n$ ) se incrementa dependiendo del número de crecimiento dimensional en que se este dando la cristalización y el mecanismo de la misma.

**TABLA 2. EXPONENTES DE AVRAMI PARA DIFERENTES MECANISMOS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO**

Growth geom.	Athermal <sup>a</sup>	Thermal <sup>a</sup>	Thermal <sup>b</sup>
<b>Linear problem</b>			
Line	1	2	1
<b>Two-dimensional</b>			
Circular	2	3	2
<b>Three-dimensional</b>			
Spherical	3	4	5/2
Fibrillar	$\leq 1$	$\leq 2$	
Circular lamellar	$\leq 2$	$\leq 3$	
Solid sheaf	$\geq 5$	$\geq 6$	

## POLYMER PHYSICS

a → crecimiento libre;  $r = \text{constante}$

b → Difusión controlada;  $r \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$

Como vemos en la tabla para el caso del crecimiento con difusión controlada se reduce el valor del exponente en un factor de  $\frac{1}{2}$  comparado con el caso de crecimiento libre correspondiente.

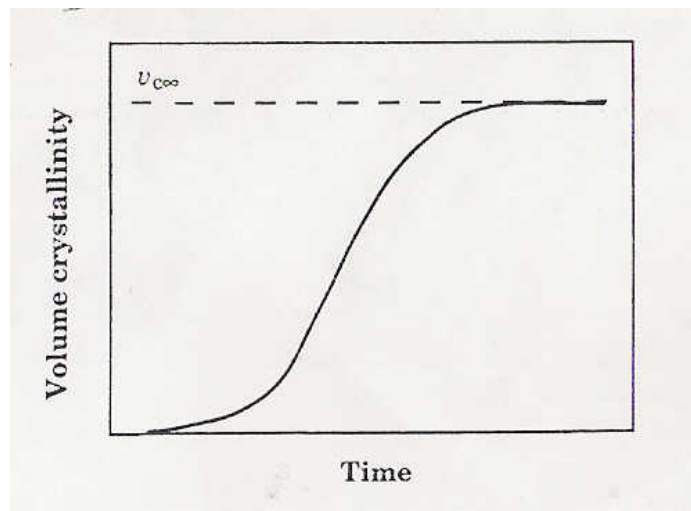
Hay algunas limitaciones y consideraciones especiales que debemos tener en cuenta al aplicar la ecuación de Avrami a polímeros:

1. Un polímero solidificado siempre alcanza solo el grado de semicristalino. La cristalinidad detrás del frente cristalino nunca es del 100%; esto es tomado en consideración para transformar la ecuación (a1) como sigue:

$$1 - \frac{V_c}{V_{c,\infty}} = \exp(-Kt^n) \quad (\text{a3})$$

Donde ( $V_{c,\infty}$ ) es el volumen de cristalinidad final alcanzando, es decir el volumen de cristalinidad que se tiene detrás del frente cristalino.

FIGURA 16. CRISTALINIDAD BAJO CONDICIONES ISOTERMICAS



## POLYMER PHYSICS

2. El volumen del sistema estudiado cambia durante la cristalización. Esto puede ser tomado en consideración realizando la siguiente modificación a la ecuación (a2)

$$1 - V_c = \text{Exp} \left\{ -K \left[ 1 - V_c \left( \frac{\rho_c - \rho_1}{\rho_1} \right) \right] t^n \right\}$$

Donde  $\rho_c$  es la densidad de fase del cristal y  $\rho_1$  es la densidad del polímero fundido o **Melt**.

3. La nucleación es rara vez totalmente atermal o totalmente termal; por el contrario lo más común es una combinación de ambas.
4. La cristalización siempre sigue dos etapas:
  - a) Cristalización primaria: Caracterizada por el crecimiento radial de esferulitas o axialitas.



- b) **Cristalización secundaria:** Esta consiste en un proceso lento de cristalización causado por el engrosamiento de los cristales, la formación de cristales subsidiarios o lamelas y el perfeccionamiento de los cristales.

La cristalización secundaria es lenta y la cristalización inicial rápida es normalmente dominada por la cristalización primaria.

Los datos sobre cinética de cristalización obtenidos por escaneo diferencial de calorimetría (DSC) y dilatometría, pueden ser analizados si los datos primarios son transformados en cifras de volumen de cristalinidad como función precisamente del tiempo de cristalización.

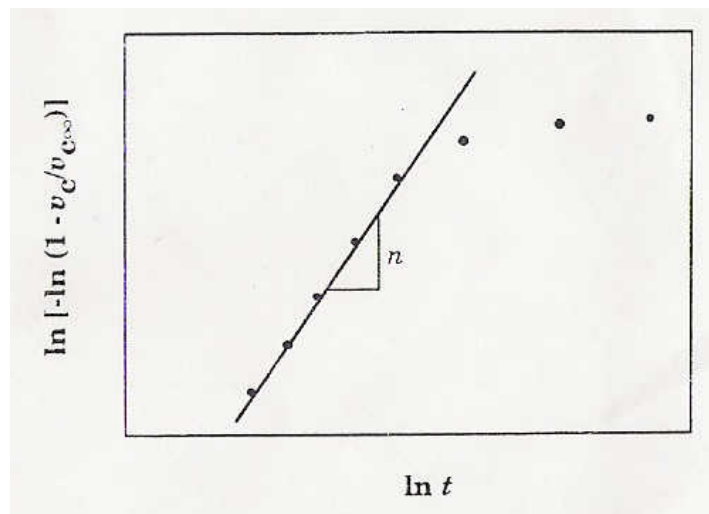
Las constantes en la ecuación de Avrami se obtienen tomando el doble logaritmo de la ecuación (a3).

$$\text{Ln} \left[ -\text{Ln} \left( 1 - \frac{V_c}{V_{c,\infty}} \right) \right] = \text{Ln} K + n \text{Ln} t$$

La cristalinidad obtenida en el DSC es frecuentemente dada en términos de masa de cristalinidad ( $W_c$ ) que puede ser convertida a fracción de volumen ( $V_c$ ) con la siguiente ecuación.

$$V_c = \frac{\frac{W_c}{\rho_c}}{\frac{W_c}{\rho_c} + \frac{(1-W_c)}{\rho_a}} = \frac{W_c}{W_c + \frac{\rho_c}{\rho_a}(1-W_c)}$$

FIGURA 17. PENDIENTE DE AVRAMI MOSTRANDO LA CRISTALIZACION



## POLYMER PHYSICS

La figura muestra una grafica típica de la ecuación de Avrami. La ecuación de Avrami representa datos a bajo grado de convergencia. El resultado de los datos arrojados por la ecuación de Avrami para altos datos de convergencia son pobres en cuanto a que no son acertados. El exponente de Avrami se obtiene de la pendiente de la parte inicial, lineal, de la curva.

### 3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DE POLÍMEROS

El análisis térmico incluye un grupo de métodos analíticos en el que una propiedad física de una sustancia es medida como función de la temperatura mientras que la sustancia es sometida a un régimen de temperatura controlada.

De esta manera el análisis térmico posee mediciones físicas y no estrictamente análisis químicos.

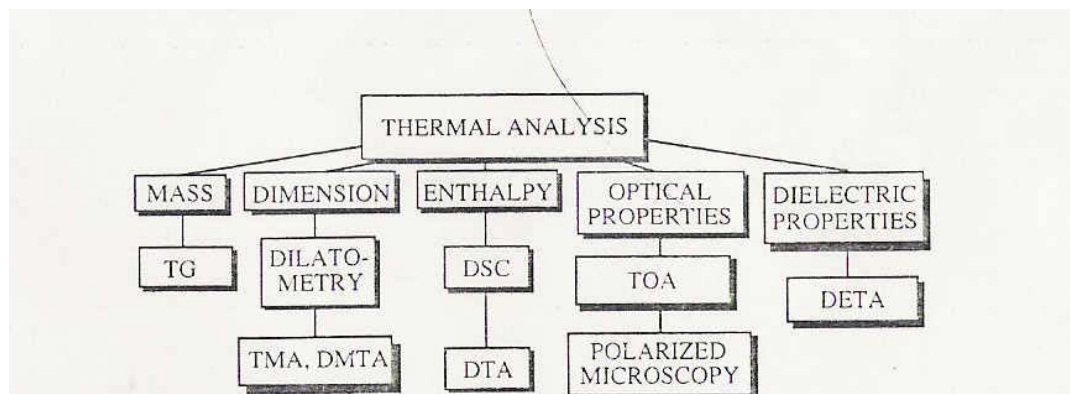
### 3.6.1.1 MÉTODOS TERMO ANALÍTICOS

Algo típico de estos métodos es que tan solo con una pequeña cantidad de muestras (unos pocos miligramos, para el caso de nuestro estudio fue de tan solo 10 miligramos) son requeridos para realizar el análisis.

El método calorimétrico registra procesos exotérmicos y endotérmicos, fusión, cristalización, fase de transición líquido- cristalino y reacciones químicas.

Con las transacciones de segundo orden encontramos la transacción cristalina (**glass transition**).

FIGURA 18. DIVERSOS ANÁLISIS TERMICOS



### POLYMER PHYSICS

#### 3.6.1.2 ANÁLISIS TÉRMICOS DIFERENCIALES Y CALORIMETRICOS

**DSC (Differential scanning calorimeter).**

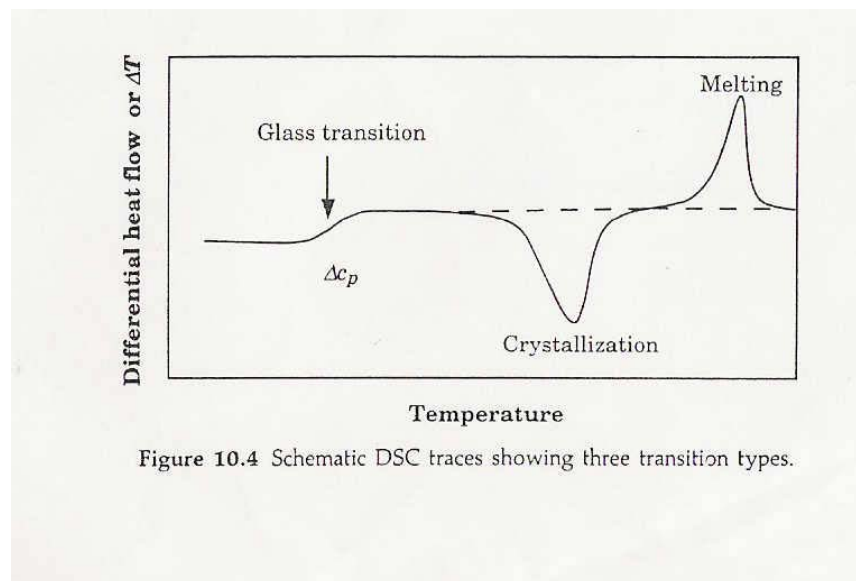
El primer DSC fue introducido por Watson, sin embargo se han hecho un número de adelantos en el desarrollo de este instrumento llegando a ser

controlado los análisis por computadoras las cuales procesan y muestran la información por medio de la ayuda de software.

### 3.6.1.3 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN DSC

En el DSC la temperatura del plato de la muestra es mantenida a la misma temperatura que la del plato de referencia, por medio de un ajuste continuo de un calentador. La muestra y la referencia son calentados individualmente. El software registra una señal proporcional a la diferencia entre el calor suministrado a la muestra y al referencia ( $dH/dt$ ).

FIGURA 19. TERMOGRAMA DE UN DSC MOSTRANDO 2 TIPOS DE TRANSICIONES



## POLYMER PHYSICS

La figura del termograma de un DSC de un polímero subenfriado semicristalino muestra que a bajas temperaturas la muestra y la referencia están a la misma temperatura.

Cuando la transición vítrea es alcanzada un incremento endotérmico del flujo de calor en la muestra es requerido para mantener a los dos platos a la misma temperatura. El cambio en el nivel de la curva es proporcional a  $\Delta c_p$ . El polímero cristaliza a las altas temperaturas y se da una energía exotérmica. El área bajo la curva del pico exotérmico es igual a la entalpía de cristalización.

A más altas temperaturas, aparece la fundición en la cual ocurre el proceso endotérmico.

El flujo de calor de la muestra es más alto que el de la referencia, este es el pico del termograma que apunta hacia arriba. El área bajo el pico endotérmico (**melt peak**) es proporcional a la entalpía de fundido.

Flujo de calor desarrollado en el DSC ( $dH/dt$ )

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - RC_s - \frac{d^2q}{dt^2};$$
 donde  $dq/dt$  es el diferencial de flujo de calor.

Esta ecuación puede integrarse para obtener el  $\Delta H$  de transición de primer orden.

$$q = -\Delta H$$

En el DSC la exactitud en la determinación de las entalpías de transición depende del nivel de cambio de entalpía en las regiones de temperatura de transición y en el control de la línea base.

### 3.6.1.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

- Polímeros Semicristalinos

El fundido de los cristales de los polímeros exhiben muchos instructivos de características de un comportamiento de falta de equilibrio.

Es conocido que los cristales de los polímeros de cadena flexible como el caso de polietileno son de forma de lamela con el eje de sus cadenas casi paralelo a la normal de la lamela. El espesor de la lamela es del orden de 10nm, correspondiente aproximadamente a 100 cadenas principales de átomos que es considerablemente menor que el total de la longitud típica de la cadena de polímeros.

Este hecho nos conduce al postulado que la macroconformación de cadenas debe ser cruzada o plegada.

La dimensión transversal ( $w$ ) es de 2 o 3 ordenes de magnitud más grande que el espesor de la lamela.

El punto de fusión de una lamela delgada está relacionada al espesor de la lamela ( $L_c$ ) de acuerdo a la ecuación de Thompson –Gibbs.

$$T_m = T_m^\circ \left( 1 - \frac{2\tau}{\Delta h^\circ L_c \rho_c} \right)$$

Donde  $T_m$  es el punto de fusión de un cristal de espesor infinito ;  $\tau$  es la energía liberada de la superficie de cruzamiento,  $\Delta h^\circ$  es el calor de fusión y  $\rho_c$  es la densidad del componente cristalino.

Por lo tanto estos factores, como también la masa molar, el grado de ramificación de la cadena y la rata de enfriamiento influyen en el espesor del cristal y por lo tanto en el punto de fusión.

La forma de la lamela de los cristales de los polímeros es la razón de reagrupamiento o reordenamiento ocurrido a temperaturas por debajo del punto de fusión.

El registro de la dependencia del punto de fusión con respecto a la rata de calentamiento de cristales individuales en polímeros puede ser presentada como sigue: a bajas ratas de calentamiento el engrosamiento del cristal ocurre mayores rangos que a altas ratas de calentamiento; que en este caso nos conduce a un grosor final mas elevado del cristal y a un más alto punto de fusión después de un lento calentamiento. El valor del punto de fusión obtenido altas ratas de calentamiento estará entonces más acorde con el punto de fusión de los cristales originales.

El extendimiento de las cadenas de los cristales son producidas por las altas presiones de cristalización a elevadas temperaturas.

El registro del incremento en el punto de fusión con incremento de la rata de calentamiento es debido al sobrecalentamiento, esto para cristales de cadenas extendidas.

Cristales de espesor intermedio muestran aproximadamente cero producción de entropía de fusión. El punto de fusión es casi independiente de la rata de calentamiento.

Polímeros en general funden arriba de un ancho de rango de temperatura, generalmente que cubre más de 30°C., esto es debido a su multicomponente naturaleza. Los polímeros siempre exhiben una distribución en la masa molar y ocasionalmente también en la secuencia de los monómeros (copolimeros).

Las diferentes especies moleculares cristalizan a diferentes temperaturas y esto nos conduce a una significativa variación en el espesor del cristal y en el punto de fusión.

Muestras de polímeros que han cristalizado primero bajo condiciones isotérmicas y luego han sido rápidamente enfriadas a bajas temperaturas, frecuentemente exhiben lo que denominan **bimodal meltin** en el cual poseen 2 picos de fusión uno mas alto que el otro, que para el caso de nuestro ensayo no aplica.

El pico de alta temperatura está asociado con la alta masa molar de las especies que han cristalizado bajo condiciones isotérmicas y el pico de baja temperatura es debido a la baja masa molar del componente capaz de cristalizar solo durante la subsiguiente fase de enfriamiento.

Numerosos polímeros poseen diferentes estructuras cristalinas. El contenido de componentes cristalinos (la cristalinidad) en polímeros semicristalinos es un factor de importancia que afecta las propiedades del material como el modulo, la permeabilidad, densidad entre otros.

La mayoría de investigaciones de cinética concuerdan que la temperatura depende de la rata de crecimiento en acuerdo con la teoría de cinética de Lauritzen y Hoffman.

### 3.7 PROPIEDADES MECANICAS EN LOS POLIMEROS

Los plásticos rígidos pueden soportar una gran tensión, pero no demasiada elongación antes de su ruptura. No hay una gran área bajo la curva. Decimos entonces que estos materiales son resistentes, pero no muy duros. Además, la pendiente de la recta es muy pronunciada, lo que significa que debe ejercerse una considerable fuerza para deformar un plástico rígido.



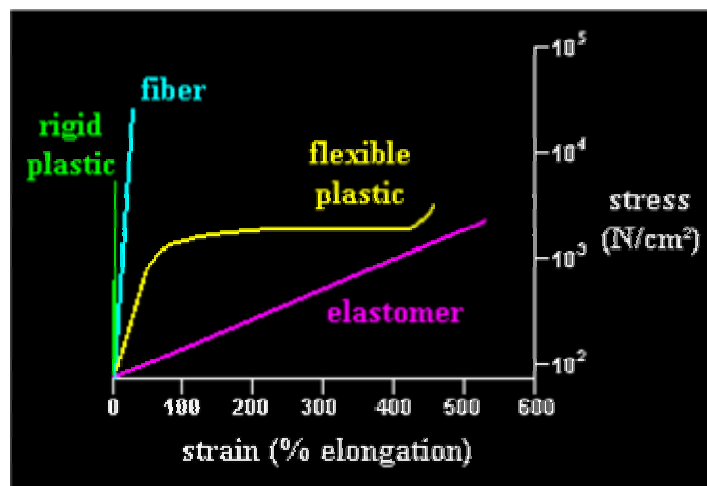
Resumiendo, los plásticos rígidos tienden a ser resistentes, soportan la deformación, pero no suelen ser duros, es decir, son quebradizos.

Los plásticos flexibles como el polipropileno difieren de los plásticos rígidos en el sentido que no soportan tan bien la deformación, pero tampoco tienden a la ruptura. El módulo inicial es elevado, o sea que resisten por un tiempo la deformación, pero si se ejerce demasiada tensión sobre este, finalmente se deformará.

Los plásticos flexibles pueden no ser tan resistentes como los rígidos, pero son mucho más duros. La siguiente grafica nos permite observar las diferencias en los comportamientos mecánicos que poseen los polímeros de acuerdo a las propiedades que estos posean.

El comportamiento tensión-estiramiento de los polímeros, se pueden modificar con el uso de aditivos denominados plastificantes.

FIGURA 21 ESFUERZO-DEFORMACION PARA DIFERENTES POLIMEROS



After Odian, George; *Principles of Polymerization*, 3rd ed., J. Wiley, New York, 1991, p.34.

PRINCIPIOS DE POLIMERIZACIÓN

### 3.8 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE LOS POLÍMEROS

El comportamiento mecánico de los polímeros está condicionado por diversos factores: básicamente:

- Estructura de las cadenas: grado de ramificación de las cadenas.
- Grado de cristalización.
- Grado de entrecruzamiento de las cadenas. El grado de entrecruzamiento podrá ser controlado por aditivos especiales conocidos como plastificantes (p. ej. azufre en el caucho).
- Naturaleza química de las unidades elementales del polímero. Dependiendo de esta naturaleza pueden formarse o no enlaces tipo puente de hidrógeno entre las cadenas.
- Distribución del tamaño de las cadenas: esta distribución viene caracterizada por dos parámetros: peso molecular medio y polidispersidad .
- La temperatura a la que esté expuesto. La forma de dependencia va a depender de las características microscópicas que este posea.

### 3.9 ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL MOLDE DE LA EXTRUSORA-INYECTORA

Luego de haber inyectado las probetas variando la temperatura del molde en valores de 80°C, 70°C, 60°C, 50°C y 40°C se sometieron a los ensayos para observar sus propiedades mecánicas.

TABLA 3. ENSAYO CON VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL MOLDE Y TEMPERATURA DEL FUNDIDO (NOOZLE) CONSTANTE

Grupo de Probetas 1	Und.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra STD	Muestra 3	Muestra 3
TEMPERATURA DEL MOLDE	°C	40	50	60	70	80
Temperatura de Fundido	°C	200	200	200	200	200
Velocidad de Inyección	mm/s	10	10	10	10	10
Velocidad Giro del Husillo	rpm	400	400	400	400	400
Presión y Post-Presión de Inyección	Psi	450	450	450	450	450
Presión de llenado del barril	Psi	100	100	100	100	100
Acondicionamiento	°C	23	23	23	23	23

Muestra: Esta conformada por un grupo de 5 probetas para cada una de las diferentes temperaturas.

Muestra Estándar (STD): Probeta estandarizada por la norma ASTM.

TABLA 4. RESULTADO DE ENSAYOS DE RESISTENCIA MECANICA

GRUPO DE PROBETAS 1	Und.	Muestra 1	Muestra 2	Muestra STD	Muestra 3	Muestra 4
TEMPERATURA DEL MOLDE	°C	40	50	60	70	80
Modulo en Flexión 1% sec.	psi	122435	125260	127571	125734	120996
Impacto Izod (23 °C)	lb*ft/in	2,1	2,3	2,3	1,9	1,7
Impacto Gardner (-30°C)	lb*in	243	233	237	231	220
Tensil a la Cedencia	psi	2966	2980	3001	2944	2936
Elong. A la Cedencia	%	9,1	8,9	8,2	8,1	7,6

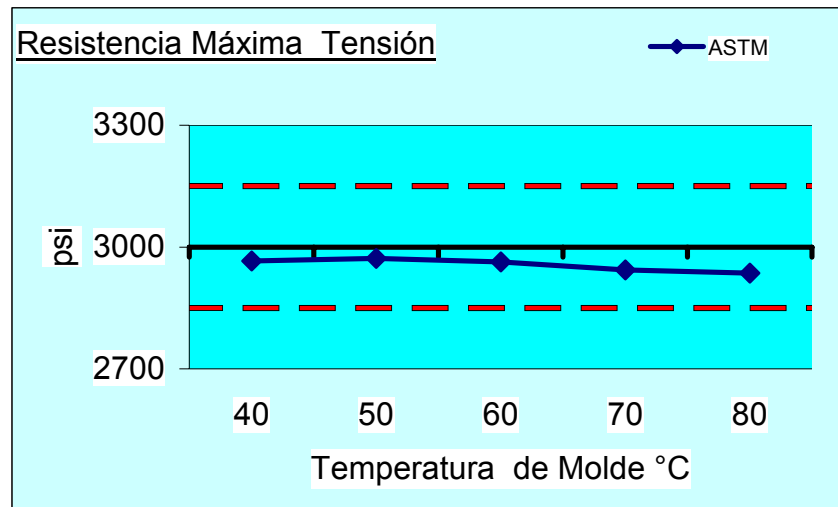
### 3.9.1.1 TENSIL A LA CEDENCIA

El mayor valor de resistencia a la tensión se obtuvo en las probetas inyectadas en el molde a una temperatura de 60°C; por encima y por debajo de esta temperatura se vio que a medida que la temperatura del molde se alejaba de 60°C el valor de resistencia a la tensión bajaba. Como se puede ver en la Tabla 4.0 el valor de la resistencia a la tensión para la temperatura del molde a 40°C es de 2966 psi, menor en 14 psi que el valor de resistencia para la temperatura de 50°C que fue de 2980 psi.

Como ya se dijo el máximo valor que se obtuvo se presentó a 60°C de temperatura del molde siendo este de 3001 psi, por encima de 60°C vemos que el valor de 70°C de temperatura de molde fue de 2944 psi, menor este que los obtenidos para 40°C en 22psi y 50°C en 36 psi. El valor de tensil a la cedencia para el molde a 80°C fue de 2936 psi siendo este el menor de todos los encontrados.

Es importante observar que el valor de tensil a la cedencia para 80°C y 40°C fueron de 2936 y 2966 psi respectivamente, comparación interesante puesto que estos son los extremos del intervalo de temperaturas ensayadas.

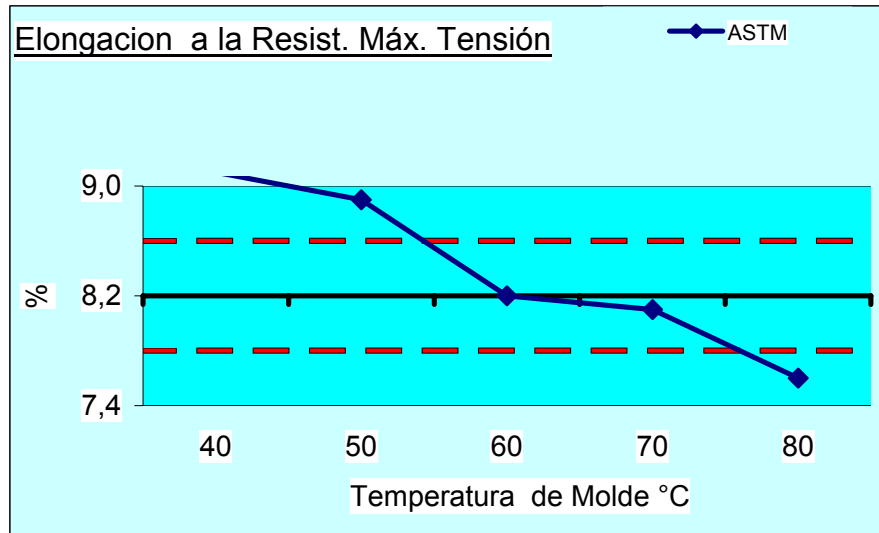
FIGURA 22. ENSAYO DE RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN



### 3.9.1.2 ELONGACION A LA CEDENCIA

Para este ensayo se tiene una variación total en la elongación de las probetas sometidas a pruebas de tensión del 1.5%. El mayor porcentaje de elongación se presentó en las probetas inyectadas en el molde a una temperatura de 40°C con un valor del 9.1%. En el caso de la temperatura del molde de 80°C se obtuvo un valor de elongación del 7.6%.

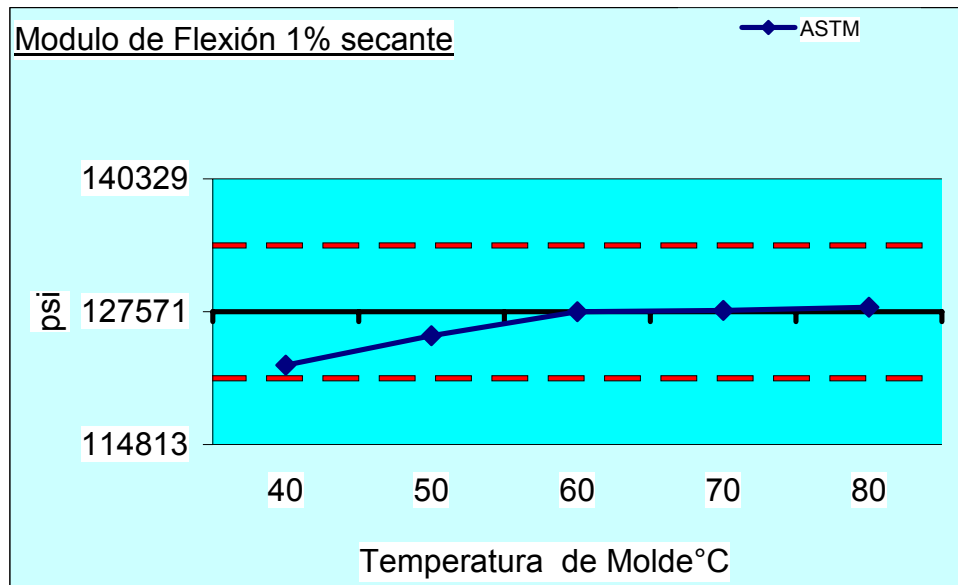
FIGURA 23. ENSAYO DE ELONGACION A LA RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN



### 3.9.1.3 MODULO DE FLEXION 1% SECANTE

En este caso se observa una variación que al igual que en el caso de resistencia a la tensión presenta su máximo valor para la temperatura del molde de 60°C decreciendo desde este punto a ambos lados del intervalo de variación de temperatura. Se observa que se presenta un mayor valor para la temperatura del molde a 40°C siendo este valor de 122435 psi comparado con la temperatura del molde a 80°C con un valor de 120996 psi.

FIGURA 24. ENSAYO DE MODULO DE FLEXION 1% SECANTE

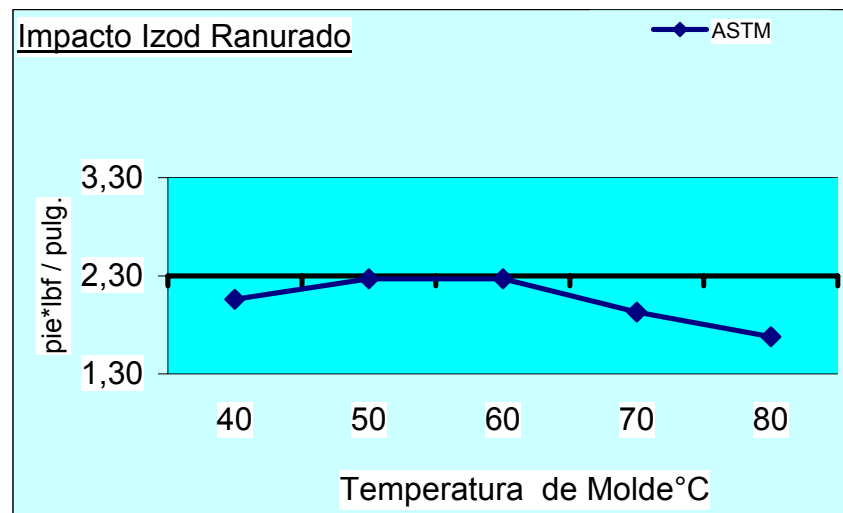


#### 3.9.1.4 IMPACTO IZOD (23°C)

Este ensayo presenta su máximo valor a temperatura de molde de 60°. Se observa una variación de los valores similar al obtenido en los anteriores ensayos .

Se observa que a cada lado de esta temperatura en las correspondientes a 50°C y a 70°C se obtienen valores izod de 2.3 y 1.9 (Lb.ft/in) respectivamente. Para las temperaturas del extremo del intervalo de prueba a 40°C y 80°C resultaron valores de 2.1 y 1.7 (Lb.ft/in).

FIGURA 25. ENSAYO DE IMPACTO IZOD RANURADO

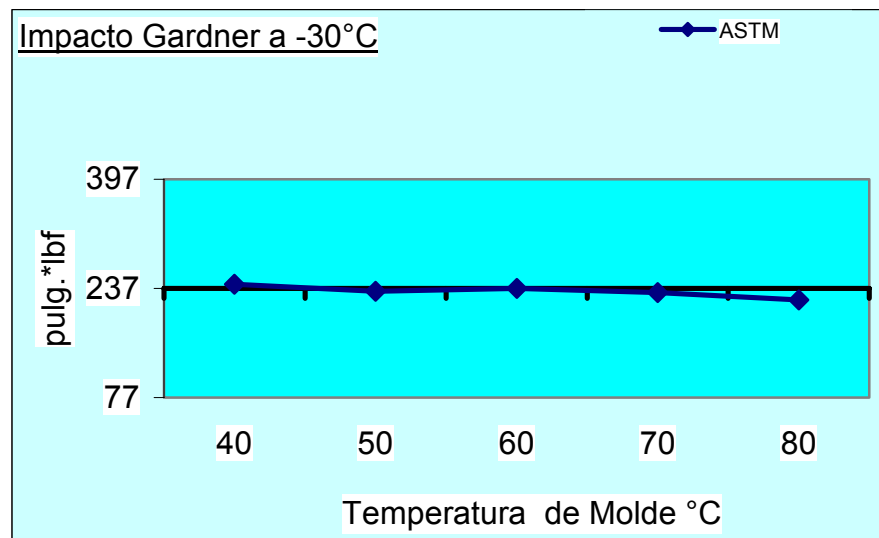


### 3.9.1.5 IMPACTO GARDNER (-30°C)

Este fue el único caso entre los ensayos en donde se presentó el valor máximo en uno de los extremos del intervalo de temperaturas de prueba y se observó un decremento hasta el otro extremo del intervalo. El máximo valor de 243 Lb/in se presentó en probetas inyectadas a temperatura de molde de 40°C, el valor de prueba de impacto Gardner fue decreciendo como se observa con valores de 233 (Lb/in), 237 (Lb/in), 231 (Lb/in) y 220 (Lb/in) para respectivas temperaturas de molde de (50, 60, 70 y 80) °C.



FIGURA 26. ENSAYO DE IMPACTO GARDNER



### 3.10 ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL NOOZLE

En este ensayo de variación de temperatura de fundido, lo más importante a tener en cuenta es que en la temperatura de **melt** a 190°C las probetas salieron incompletas ya que el fundido no se alcanzaba a esparcir completamente en el molde.

TABLA 5. ENSAYO CON VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL FUNDIDO (NOOZLE) TEMPERATURA DEL MOLDE CONSTANTE

GRUPO DE PROBETAS 2	Und.	Muestra 1	Muestra STD	Muestra 2	Muestra3
TEMPERATURA DE FUNDIDO	°C	190	200	210	220
Temperatura del Molde	°C	60	60	60	60
Velocidad de Inyección	mm/s	10	10	10	10
Velocidad Giro del Husillo	rpm	400	400	400	400
Presión y Post-Presión de Inyección	Psi	450	450	450	450
Presión de llenado del barril	Psi	100	100	100	100
Acondicionamiento	°C	23	23	23	23

Muestra: Esta conformada por un grupo de 5 probetas para cada una de las diferentes temperaturas.

Muestra Estándar (STD): Probeta estandarizada por la norma ASTM.

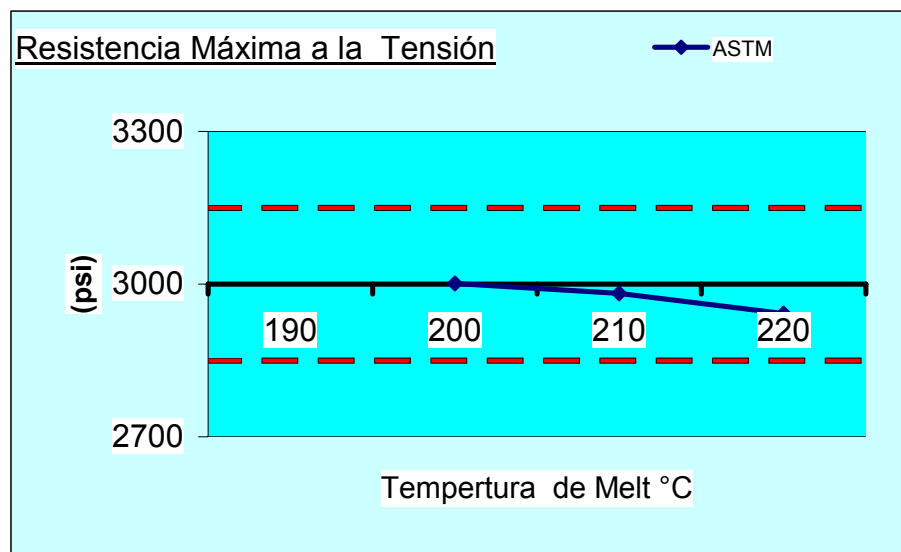
TABLA 6. RESULTADO DE ENSAYOS DE RESISTENCIA MECANICA

GRUPO DE PROBETAS 2	Und.	Muestra 1	Muestra STD	Muestra 2	Muestra 3
TEMPERATURA DE MELT	°C	190	200	210	220
Modulo en Flexión 1% sec.	psi		127571	125367	123298
Impacto Izod (23 °C)	Lb*ft/in	La probeta salió incompleta	2,3	2,4	2,4
Impacto Gardner (-30°C)	lb*in		237	237	239
Tensil a la Cedencia	psi		3001	2982	2942
Elong. A la Cedencia	%		8,2	8,3	8.6

### 3.10.1.1 TENSIL A LA CEDENCIA

Para este ensayo se presento un aumento en el valor de la resistencia a la tensión en valores de 3001, 2982 y 2942 (psi), para respectivas temperaturas de fundido de 200°C, 210°C y 220°C.

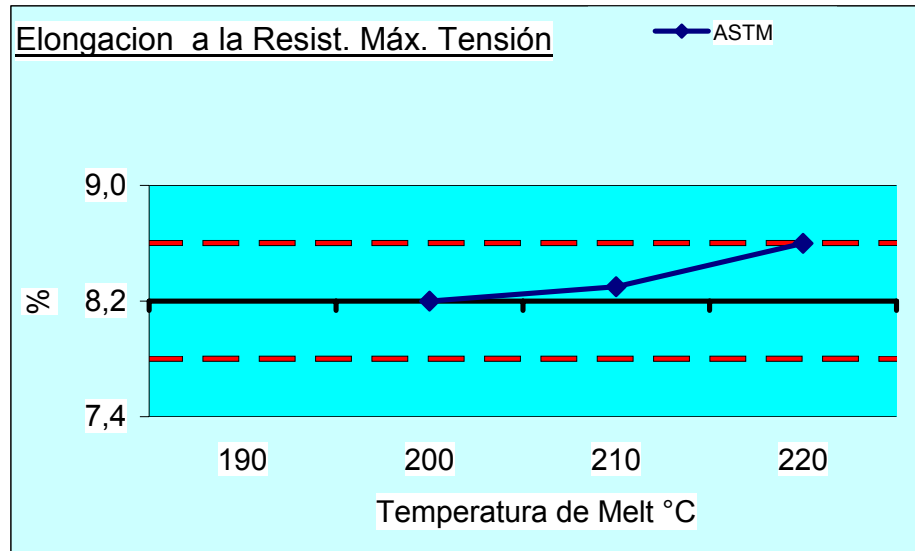
FIGURA 27. ENSAYO DE RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN



### 3.10.1.2 ELONGACION A LA RESISTENCIA MAXIMA A LA CEDENCIA

En esta prueba el mayor valor se obtuvo a la temperatura de **melt** de 220°C con un 8.6% y fue decreciendo en valores de 8.3% y 8.2% para respectivas temperaturas de **melt** de 210°C y 200°C.

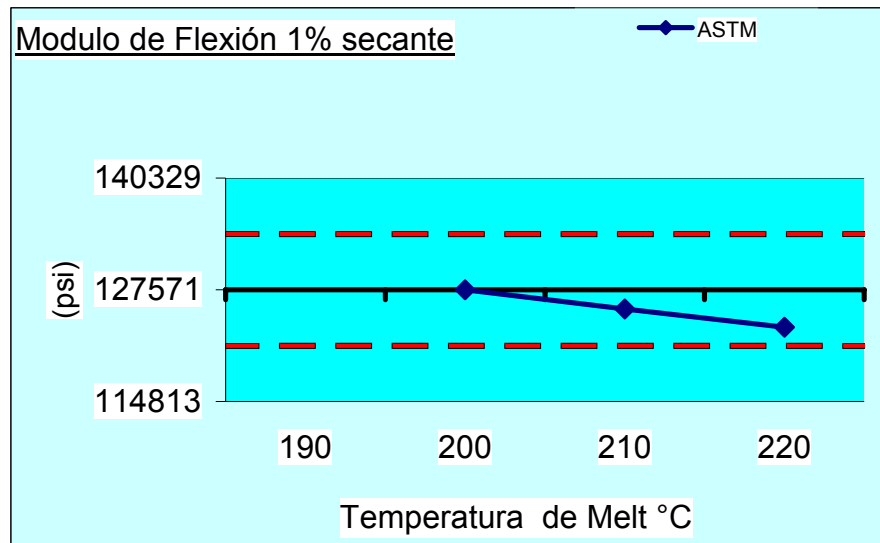
FIGURA 28. ENSAYO DE ELONGACION A LA RESISTENCIA MÁXIMA A LA TENSIÓN



### 3.10.1.3 MODULO DE FLEXION 1% SECANTE

En est caso se obtuvo el mayor valor (127571 psi) en la temperatura de 200°C y en las subsiguientes temperaturas de 210°C y 200°C se presentaron valores de 125367psi y 123298 psi respectivamente.

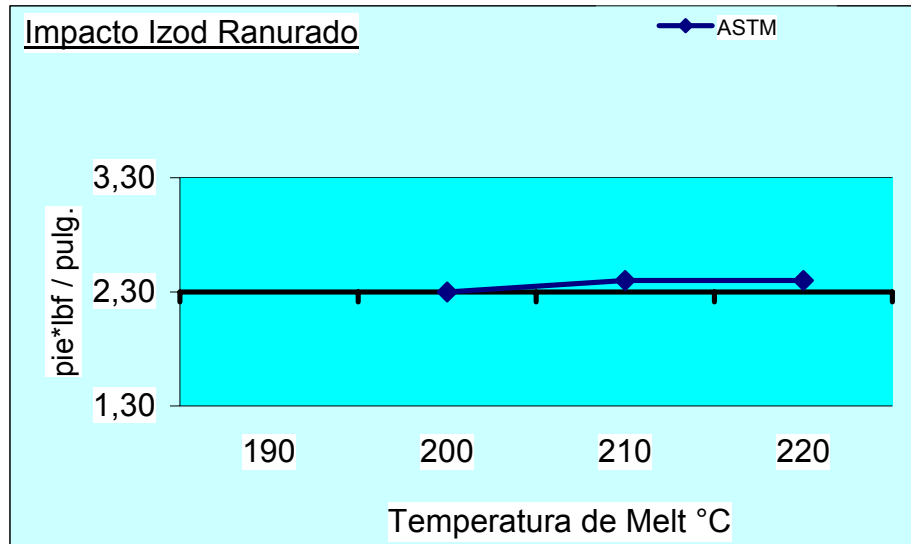
FIGURA 29. ENSAYO MODULO DE FLEXION 1% SECANTE



#### 3.10.1.4 IMPACTO IZOD RANURADO

El mayor valor de resistencia para el valor de impacto izod ranurado se obtuvo a una temperatura de melt o fundido de 220°C con valor de 2.4 (Lb.ft/in); en las temperaturas subsiguientes de 210°C y 200°C se obtuvieron valores de 2.4 (Lb.ft/in) y 2.3(Lb.ft/in) lo cual muestra una disminución gradual del valor de la resistencia al impacto con la disminución de la temperatura de fundido.

FIGURA 30. ENSAYO DE IMPACTO IZOD RANURADO

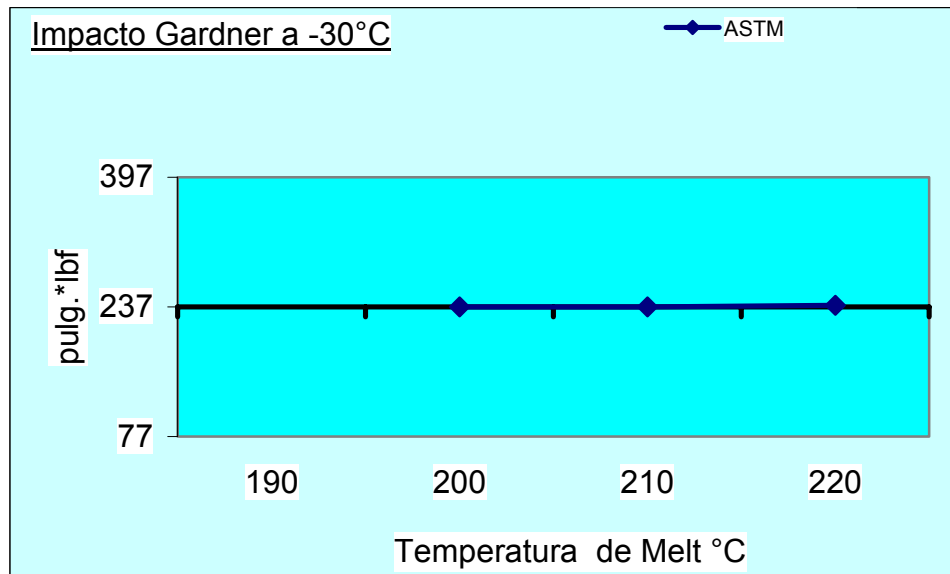


### 3.10.1.5 IMPACTO GARDNER (-30°C)

Los resultados obtenidos en este ensayo fueron: para las probetas inyectadas a una temperatura de fundido de 220°C, 239 Lb/in; para la temperatura de 210°C, 237 Lb/in y para la temperatura de 200°C 237 Lb/in.

Es importante observar la falta de tendencia a una variación estable con el cambio de temperatura de fundido para esta prueba ya que el máximo valor se presentó en el extremo de intervalo de mayor temperatura de fundido y se mantuvo constante a un valor menor con la disminución de las temperaturas de **melt**.

FIGURA 31. ENSAYO DE IMPACTO GARDNER



### 3.11 ENSAYO DIFERENCIAL CALORIMETRICO DE BARRIDO

En este caso se examinaron en el aparato de monitoreo de diferencial calorimetrico dos muestras tomadas de las probetas inyectadas con temperatura de **melt** de 200°C y temperaturas de molde 80°C y 40°C, ya que estos son los valores extremos del intervalo de temperaturas en el molde de la extrusora.

En el barrido realizado a la probeta inyectada a temperatura de molde de 40°C se obtuvo un DeltaH el cual fue arrojado por el software del DSC con valor de 56.202 J/g el cual corresponde a la entalpía de fusión para esta muestra. Con este valor se halló el porcentaje de cristalinidad presenta en dicha muestra. Esto se realizó dividiendo dicho valor de entalpía de fusión entre un valor de entalpía de fusión igual a 193.1 el cual pertenece a un polipropileno 100% cristalino (según teoría).

$$\% \text{cristalinidad} = (56.202 \text{ J/g}) / (193.1 \text{ J/g})$$

$$\% \text{cristalinidad} = 0.2910 * 100$$

$$\% \text{cristalinidad} = 29.10\%$$

Para el barrido de escaneo diferencial calorimétrico realizado a la muestra de la probeta inyectada a temperatura de molde de 80°C se obtuvo una entalpía de fusión  $\Delta H$  igual a 82.3 J/g, de igual manera con este valor se halló el porcentaje de cristalinidad dividiendo dicho valor entre el valor teórico de 193.1 J/g para un polipropileno 100% cristalino.

$$\% \text{cristalinidad} = (82.3 \text{ J/g}) / (193.1 \text{ J/g})$$

$$\% \text{cristalinidad} = 0.4262 * 100$$

$$\% \text{cristalinidad} = 42.62\%$$



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### ENSAYO TERMOANALITICO DE MONITOREO DIFERENCIAL DE CALORIMETRIA

De acuerdo con los resultados arrojados por el ensayo calorimetrico la mayor cristalinidad se obtuvo en las probetas enfriadas a mas bajas velocidades, ya que el porcentaje de cristalinidad obtenido para las probetas inyectadas a temperatura de molde de 80°C fue del 42.62%, lo que indica que estas son mas cristalinas comparadas con las probetas inyectadas a temperatura de molde de 40°C cuyo porcentaje de cristalinidad fue del 29.10%.

En el caso del ensayo de variación de temperatura de **melt** siguiendo los parámetros de variación en las propiedades mecánicas de acuerdo al grado de cristalinidad las probetas mas cristalinas fueron las inyectadas con temperatura de **melt** de 200°C. Esto nos lleva a concluir que inequívocamente a mayor velocidad de enfriamiento disminuye el grado de cristalinidad para el caso del polipropileno. Esto tiene incidencia directa en las propiedades mecánicas del polímero, que a continuación discutiremos para el caso de cada ensayo, hecho que se debe tener en cuenta en el momento de elaborar productos a base de este polímero.

### ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL MOLDE

La conclusión fundamental que produce este ensayo es que las probetas mas cristalinas fueron las que tuvieron un enfriamiento en el molde a una temperatura

de 80°C y las menos cristalinas las de enfriamiento en el molde a una temperatura de 40°C. La cristalinidad de las probetas fue decreciendo con la disminución de la temperatura en el molde.

Este hecho se hace evidente si observamos los porcentajes de elongación a la cedencia de las probetas inyectadas a diferentes temperaturas de molde.

Elong. A la Cedencia	%	9,1	8,9	8,2	8,1	7,6
Temperatura del Molde	°C	40	50	60	70	80

Observando la tabla y basados en teoría de polímeros observamos que las probetas que más elongan son las menos cristalinas y más amorfas (siendo la menos cristalina la inyectada a temperatura en el molde de 40°C) por lo cual estas son más flexibles que las más cristalinas (temperatura molde 80°C) las cuales se pueden considerar más rígidas.

Observando los resultados de las demás pruebas mecánicas la prueba de porcentaje de elongación a la cedencia es la más confiable para diferenciar e identificar la cristalinidad de las diferentes probetas.

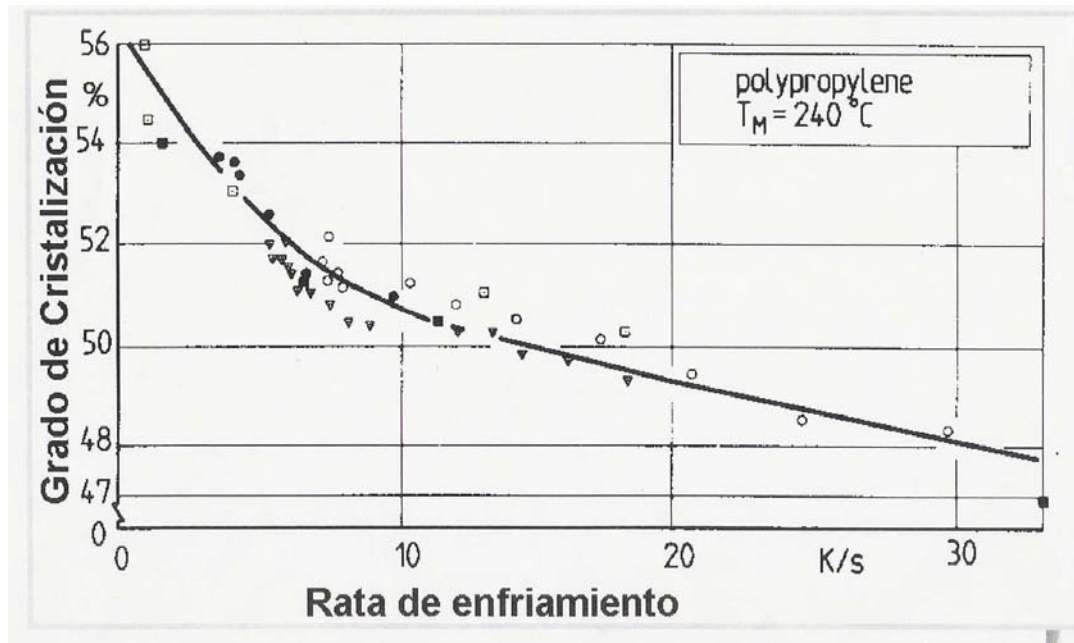
Haciendo un análisis de la resistencia a la tensión que se obtuvo para las probetas inyectadas a diferentes temperaturas de molde acompañadas de nuestra prueba patrón la cual es el porcentaje de elongación a la cedencia, tenemos que:

Tensil a la Cedencia	psi	2966	2980	3001	2944	2936
Elong. A la Cedencia	%	9,1	8,9	8,2	8,1	7,6
Modulo en Flexión 1% sec.	psi	122435	125260	127571	125734	120996
Temperatura del Molde	°C	40	50	60	70	80

Se observan 2 tendencias de variación en el valor del ensayo para esta propiedad mecánica a cada lado del valor de 60°C el cual es el central o medio del intervalo de variación de temperaturas en el molde. Tomando los valores arrojados de resistencia mecánica haciendo desde la temperatura de 60°C hasta la temperatura de 40°C se aprecia una tendencia a la disminución de la resistencia a la tensión con la reducción en el porcentaje de cristalinidad de las probetas lo cual concuerda con la teoría de polímeros.

En el caso de las probetas inyectadas a temperaturas de 70°C y 80°C vemos una tendencia opuesta que muestra una reducción en la resistencia a la tensión con el aumento de la cristalinidad, siendo este un comportamiento anormal atribuible al choque térmico que sufre la probeta al salir del molde a temperaturas excesivamente altas con respecto a la temperatura de ambiente de trabajo, en el que se encuentra la máquina. Se observa que cuanto mayor es el choque térmico mayor es la disminución en el tensil a la cedencia.

FIGURA 32. GRADO DE CRISTALIZACION VS VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO PARA POLIPROPILENO



Para el caso de modulo de flexión 1% secante para esta propiedad se presenta claramente una tendencia al aumento del modulo de flexión con el aumento de la cristalinidad en las probetas esto se hace evidente observando los valores que arrojó la prueba mecánica para esta propiedad en las temperaturas de molde de  $40^\circ\text{C}$  a  $70^\circ\text{C}$ .

Al igual que en el caso del tensil a la cedencia se observa un comportamiento atípico en los valores obtenidos para modulo de flexión en las temperaturas de molde de  $70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ ; mucho mas marcado en este ultimo. Esto nuevamente atribuible al choque térmico que sufre la probeta al salir del molde con temperaturas en este ultimo bastante mas altas que la temperatura ambiente.

Modulo en Flexión 1% sec.	psi	122435	125260	127571	125734	120996
Temperatura del Molde	°C	40	50	60	70	80

Para el caso de la resistencia al impacto Izod (23°C) vemos una tendencia al aumento de los valores arrojados por esta prueba cuando disminuye el grado de cristalinidad en las probetas; sin embargo el mayor valor para la prueba se presenta a las temperaturas de 50°C (2.3 Lb.ft/in) y 60°C (2.3 Lb.ft/in). A pesar de esto vemos que para el caso de las probetas inyectadas a temperatura de molde de 40°C con un valor de 2.1 Lb.ft/in presentan mayor valor que las inyectadas a temperatura de molde de 70°C con 1.9 Lb.ft/in y las de 80°C con 1.7 Lb.ft/in, esto ratifica el crecimiento de la resistencia al impacto con la disminución del grado de cristalinidad.

Estos resultados coinciden con la teoría de física de polímeros convencional que sostiene que a menor cristalinidad mayor es la capacidad de absorción de energía de impacto (resiliencia) de los polímeros debido su mayor flexibilidad.

En las pruebas de impacto Gardner observamos los resultados y tenemos que a menor grado de cristalinidad mayor es la resistencia al impacto de las probetas. Esto lo ratifica el hecho de que para las probetas inyectadas a temperatura de molde de 40°C el valor de la resistencia al impacto obtenido fue de 243 Lb.in, este valor decreció para las probetas inyectadas a 50°C a un valor de 233 Lb.in. Luego observamos un incremento para la temperatura de molde de 60°C con un valor de resistencia al impacto de 237 Lb.in, lo que se aprecia después es una disminución paulatina de la resistencia al impacto con el aumento de la cristalinidad.

Impacto Gardner (-30°C)	lb*in	243	233	237	231	220
Temperatura del Molde	°C	40	50	60	70	80

Para la temperatura de molde de 70°C y 80°C corresponden valores de 231Lb.in y 220 Lb.in respectivamente.

Es importante destacar que las propiedades mecánicas que más reflejan el menor o mayor grado de cristalinidad del polímero en nuestro caso son el porcentaje de elongación a la cedencia como anteriormente se había comentado y las pruebas de impacto.

En la temperatura de molde de 60°C se presentaron los mayores valores para las pruebas de resistencia a la tensión, modulo de flexión 1% secante e impacto Izod, esto puede obedecer a la existencia de condiciones de inyección que permitan una mejor formación de la probeta, que no necesariamente estén ligadas a la velocidad de enfriamiento de las mismas.

Es importante destacar que la norma ASTM tiene por temperatura estándar de molde para inyección de probetas para ensayos de propiedades mecánicas un valor de 60°C.

#### ENSAYO DE VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL MELT

En el ensayo realizado con variación de temperatura en el melt tenemos que la mayor velocidad de enfriamiento se da en la temperatura de fundido de 220°C, esto debido a que el tiempo de enfriamiento para las probetas siempre es el mismo sin importar la variación en la temperatura del fundido, entonces cuanto mayor sea el delta de temperatura entre el fundido y el molde mayor será la rata de enfriamiento.

Para el caso del tensil a la cedencia se observa una tendencia a la disminución del valor de la resistencia a la tensión con la reducción del grado de cristalinidad del polímero, es decir que a mayor velocidad de enfriamiento menor es la resistencia a la tensión en el polímero, esto es lo mismo que decir que el tensil a la cedencia es mayor cuando aumenta el grado de cristalinidad del polímero.

En el modulo de flexión 1% secante se presenta un tipo de comportamiento similar al de los valores de tensil a la cedencia. Esto consiste en un aumento secuencial del modulo de flexión con el grado de cristalinidad del polímero.

Analizando el porcentaje de elongación a la cedencia se observa que cuanto menos cristalino es el polímero mayor es el valor de esta propiedad esto debido a la mayor flexibilidad de los polímeros amorfos.

Esto es igual que decir que la elongación a la cedencia disminuye con el aumento de la cristalinidad, entonces el polímero cuanto mas cristalino es se aprecia que es mas rígido y menos flexible.

El comportamiento observado en las pruebas de impacto tanto Izod como Gardner fue muy similar observando en ambos casos una tendencia al aumento de la resistencia al impacto con la disminución de la cristalinidad; esto a pesar de que es menos significativa la variación de estas pruebas para las diferentes temperaturas de fundido. A mayor velocidad de enfriamiento mayor es la resistencia al impacto.

## CONCLUSIONES

En forma general basados en nuestra practica encontramos que a menor velocidad de enfriamiento mayor es el grado de cristalinidad que alcanzan los polímeros. Con el aumento de la cristalinidad del polímero estos se tornan mas rígidos y menos flexibles, es decir aumentan sus valores de; resistencia a la tensión, y modulo de flexión y disminuyen el porcentaje de elongación y su resistencia al impacto.

A mayor velocidad de enfriamiento menor es el grado de cristalinidad alcanzado por el polímero. Cuando disminuye el grado de cristalinidad disminuyen la resistencia a la tensión y el modulo de flexión de los polímeros, mientras aumentan su resistencia al impacto y su porcentaje de elongación a la cadencia.

Sin embargo el comportamiento del polipropileno como familia de polímeros puede variar dependiendo de la subclase especifica con la que se trabaje y los diferentes aditivos que se utilicen.

Para el caso de este estudio se utilizo un coopolimero de alto impacto (08C01T), cuyas características fueron mencionadas en el segundo capitulo. Esta clase de polímeros tienden a presentar un bajo porcentaje de cristalinidad y debido al contenido de agentes como el etileno muestran fluctuaciones aparentemente anormales en ciertas propiedades mecánicas debido a la forma en que se presentan los dobleces de las cadenas.

Para el caso del producto estudiado como ya se dijo presenta un aditivo para trabajo a altas temperaturas el cual dependiendo de los parámetros del proceso de inyección puede incidir en las propiedades mecánicas finales del producto.



De acuerdo a lo observado este aditivo muestra una tendencia a hacer decrecer la resistencia a la tensión del polipropileno cuando este se fuerza a permanecer espacios prolongados de tiempo a altas temperaturas.

Esto apunta a que con estos aditivos los productos deben ser inyectados preferiblemente a temperatura de molde de 60°C o inferiores. Permanecer demasiado tiempo en temperaturas elevadas afecta las propiedades mecánicas de este producto específicamente.

Es importante observar que los mayores márgenes de variación en el tensil a la cedencia se aproximan al 10%.

En conclusión observamos las propiedades mecánicas características o asociadas con los diferentes grados de cristalinidad; acompañadas para algunos parámetros de inyección (Alta temperatura en el molde), de los efectos de un aditivo para trabajo a altas temperaturas.

Otro factor al que es atribuible la falta de tendencia estable al crecimiento o decrecimiento de alguna propiedades mecánicas de acuerdo con el grado de cristalinidad es el efecto de choque térmico al que son sometidas las probetas que salen del molde a altas temperaturas en comparación con la temperatura ambiente de trabajo que se tenga.

## RECOMENDACIONES

Según el estudio llevado a cabo y las conclusiones anteriormente mencionadas es pertinente el tener en cuenta ciertas recomendaciones las cuales nos ayudaran a mejorar el resultado de nuestro estudio aumentando la veracidad y confiabilidad del mismo.

Es recomendable el aumentar el espacio muestral de probetas, incrementando el numero de ejemplares para realización de pruebas mecánicas de cinco (5) las cuales fueron usadas en nuestro estudio a diez (10) probetas para cada caso de variación de temperatura, ya que al usar una población mas amplia en nuestro espacio muestral ampliaremos la posibilidad de obtener datos que sean mas acordes a la realidad.

Con el fin de establecer una curvas de velocidad de enfriamiento para cada caso de variación de condiciones ya sea en el molde o en el fundido las cuales nos ayuden a tener una mejor comprensión de los ensayos, es recomendable el implementar un sistema de monitoreo de temperatura en un punto representativo de la superficie del molde de la extrusora, que permita observar la variación de la misma en el tiempo.

Para la modificación de la estructura de los polimeros se recomienda según la teoría el uso de catalizadores y agentes nucleantes que permitan variar características tales como el grado de cristalinidad.

Como conclusión fundamental que refleja el objetivo del estudio es recomendable el realizar un estudio de la variación de la velocidad de enfriamiento y la cinética de cristalización a productos los cuales van a cumplir exigencias requeridas según su futuro uso y aplicación para asegurar la confiabilidad de estos.

Para el caso del estudio del escaneo diferencial de calorimetría es recomendable hacer barridos a muestras de las probetas inyectadas con diferentes temperaturas tanto de melt como de molde, observando que datos revelan la historia térmica de los mismos.

Esto es variaciones en las áreas bajo la curva de los picos endotérmicos y exotérmicos para observar los cambios en el porcentaje de cristalinidad.

Además para determinar fehacientemente los efectos de la velocidad de enfriamiento sobre la cinética de cristalización es conveniente realizar barridos en donde se utilicen diferentes tasas de enfriamiento con el fin de observar las posibles variaciones que presente en el termograma: desplazamiento de las temperaturas de fusión y cristalización, cambios en el porcentaje final de cristalinidad.

Con el fin de realizar un estudio más exacto y profundo se deben llevar a cabo ensayos en el DSC los cuales permitan junto con la teoría de polímeros hallar los exponentes ( $n$  y  $k$ ) por medio del doble logaritmo de la ecuación (ec a3) del capítulo 3 de la ecuación de Avrami (ec a2), esto con el fin de hallar el porcentaje de cristalinidad con la ecuación general de dicho autor, ya que estos exponentes son representativos de la nucleación y crecimiento de grano de cada material.

Es importante establecer un paralelo para investigaciones futuras entre el comportamiento de los polímeros vírgenes ante las diferentes velocidades de enfriamiento comparados con polímeros que contengan aditivos sometidos a los mismos ensayos, esto con el fin de establecer patrones de comportamiento de una amplia gama de productos con la máxima información posible para aplicaciones de la industria.

## BIBLIOGRAFIA

[http:// url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747](http://url?sa=U&start=10&q=http://www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm&e=747)

Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimen by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight (Gardner Impact), norma ASTM D-5420-98<sup>a</sup>

Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials, norma ASTM D-3641-97

Polypropilene Injection and Extrusion Materials, norma ASTM D-4101-00

### POLYMER PHYSICS

ULF W GEDDE. Associate Professor of Polymer technology, Royal Institute of technology, Stockolm Sweden.

Editorial Chapman & may

Published by Chapman & may 2-6 Boundary Row,

London SE1 8 HN, UK

Tensile Properties of Plastics, norma ASTM D-638-01