

**EFFECTOS DEL PROCESO DE MOLDEO POR EXTRUSION SOPLADO EN LA
CRISTALIZACIÓN DEL POLIPROPILENO**

Oscar Francisco Delgado Neira

**Universidad de los Andes
Departamento de Ingeniería Mecánica
Bogotá, Colombia**

2004

**EFFECTOS DEL PROCESO DE MOLDEO POR EXTRUSION SOPLADO EN LA
CRISTALIZACIÓN DEL POLIPROPILENO**

Oscar Francisco Delgado Neira

Trabajo para optar al título de Maestría en Ingeniería Mecánica

Asesores:

Dr. Ing. Carlos Francisco Rodríguez

Dr. Ing. Jorge Alberto Medina

Universidad de los Andes

Departamento de Ingeniería Mecánica

Bogotá, Colombia

2004

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Fenómeno de Cristalización.....	3
1.1.1 Nucleación y crecimiento.....	4
1.1.2.1 Influencia en las propiedades.....	5
1.2 Factores que afectan la cristalinidad.....	6
1.2.1 Tasa de enfriamiento	6
1.2.2 Cristalización inducida por flujo	7
1.2.3 Cristalización inducida por Esfuerzo	7
1.2.4 Memoria cristalina	9
1.3 Modelos Matemáticos.....	10
1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	12
2. EXPERIMENTACIÓN	14
2.1 Materiales	14
2.2 Equipos.....	14
2.3 Procedimiento.....	14
2.3.1 Montaje Experimental.....	15
2.3.2 Búsqueda de la ventana operativa para el PP.....	19
2.3.3 Evaluación del efecto de cambios en variables de proceso sobre la cristalinidad del PP.....	21
2.3.4 Determinación de tasas de enfriamiento.....	23
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	24
3.1 Ventana Operativa.....	24
3.2 Efectos de los factores.....	25
3.2.1 Efectos principales.....	26
3.2.2 Efectos de Interacción.....	27
3.2.3 Análisis de Varianza.....	27
3.3 Modelo Matemático.....	29
4. CONCLUSIONES	33
5. REFERENCIAS	34

TABLA DE FIGURAS

- Figura 1.** **pag. 3**
Evolución del crecimiento esferulítico desde un cristal de cadena plegada hasta una esferulita completamente desarrollada.
- Figura 2.** **pag. 7**
Efecto de la tasa de enfriamiento sobre el grado de cristalinidad obtenido en el polipropileno.
- Figura 3.** **pag. 8**
Efecto predicho del esfuerzo sobre las tasas de cristalización del PP.
- Figura 4.** **pag. 9**
Cambio en la temperatura de fusión en el equilibrio debida a la aplicación de esfuerzo para el PP.
- Figura 5.** **pag. 11**
Curva de Avrami, mostrando la cristalinidad relativa del PP a 140°C, a diferentes tasas de corte.
- Figura 6.** **pag. 13**
Termograma DSC, mostrando las transiciones térmicas de los polímeros.
- Figura 7.** **pag. 15**
Equipo de extrusión soplado Plastomac PTM -5.
- Figura 8.** **pag. 16**
PLC Siemens Simatic S7-200 CPU 226, y panel táctil TP070.
- Figura 9.** **pag. 18**
Instrumentación del molde de soplado mediante termopares tipo J.
- Figura 10.** **pag. 19**
Sistema de adquisición de datos (sensores de temperatura y presión).
- Figura 11.** **pag. 31**
Superficie de respuesta del modelo.
- Figura 12.** **pag. 31**
Curvas de nivel de la superficie de respuesta del modelo.
- Figura 13.** **pag. 32**
Efectos principales de los factores.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. matriz de diseño experimental	23
Tabla 2. Niveles y factores del experimento (ventana operativa).....	24
Tabla 3. Factores fijos del experimento.....	25
Tabla 4. Resultados del Experimento.....	26
Tabla 5. Efectos Promedio.....	28
Tabla 6. Análisis de Varianza.....	29
Tabla 7. variables y coeficientes del modelo matemático del proceso....	30

INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los productos poliméricos se encuentran fuertemente relacionadas con la morfología y estructura resultantes de la historia térmica y mecánica a la cual se somete el material durante el proceso de manufactura. La habilidad para modelar estos procesos y predecir sus resultados, es esencial para el ajuste y control de los mismos y para mejorar la calidad de los productos. En el caso particular del moldeo por extrusión soplado, la estructura se afecta por las condiciones especiales de temperatura, flujo y presión a las cuales se somete el plástico durante la extrusión de la preforma, y su posterior inflado y solidificación en el molde. El propósito de esta investigación, es indagar sobre el efecto que tienen los cambios en los parámetros del proceso de extrusión soplado, sobre los niveles de cristalinidad logrados en envases de polipropileno. Tal exploración del efecto de las condiciones de proceso, permitirá predecir las ventanas de operación del material, ampliar las mismas y optimizar las propiedades del producto final.

OBJETIVOS

- Investigar el efecto de los cambios en los parámetros del proceso de extrusión soplado sobre los niveles de cristalinidad obtenidos en la manufactura de envases de polipropileno.
- Obtener un modelo matemático del proceso, que permita predecir y optimizar su respuesta.

1. MARCO TEÓRICO

A continuación se realizará una explicación sobre el fenómeno de cristalización en materiales poliméricos y su influencia en las propiedades físicas de los mismos. Adicionalmente se hará especial énfasis en los factores de proceso que poseen efectos sobre la cinética de cristalización y en algunos modelos matemáticos que los describen.

1.1 Fenómeno de Cristalización

A temperaturas relativamente altas en un fundido polimérico, las moléculas poseen suficiente energía cinética para moverse independientemente. Cuando la temperatura disminuye, la energía cinética y el movimiento molecular disminuyen consecuentemente y las fuerzas intermoleculares tienden a alinear las moléculas para producir arreglos uniformes. Si tales fuerzas son suficientemente fuertes, el polímero cristalizará, formando regiones de ordenamiento molecular repetitivo en su estado sólido [1].

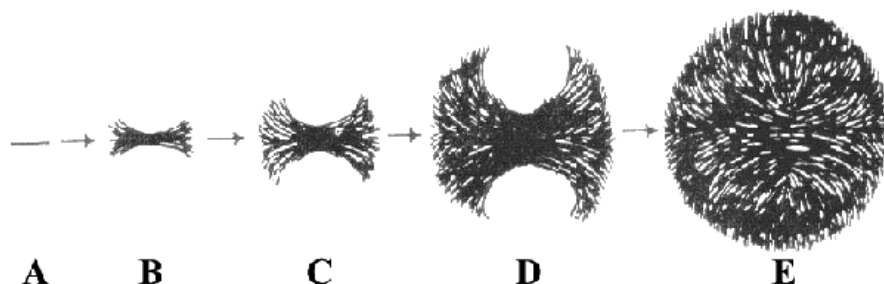


Figura 1. Evolución del crecimiento esferulítico desde un cristal de cadena plegada hasta una esferulita completamente desarrollada. [2]

La cristalización de un polímero fundido ocurre mediante procesos de nucleación y crecimiento. Se generan núcleos alrededor de los cuales las moléculas se toman ordenadas y alineadas, en capas formadas por pliegues de cadenas conocidos como lamelas. Subsiguiente a la nucleación, y durante la etapa de crecimiento, los núcleos crecen hacia fuera en forma más o menos esférica mediante un

continuo alineamiento de segmentos adicionales de cadena molecular, formando estructuras conocidas como *esferulitas* [1] [7]. Las diferentes etapas del proceso de cristalización, desde un cristal simple de cadenas plegadas hasta una esferulita completamente desarrollada, se pueden visualizar en la Figura 1.

1.1.1 Nucleación y crecimiento

La nucleación homogénea, también llamada nucleación esporádica, es la que ocurre en un fundido isotérmico no esforzado cuya temperatura es menor a la temperatura de fusión en el equilibrio. La nueva fase aparecerá en el medio de la fase líquida, expandiéndose hasta su completa solidificación. La nucleación heterogénea, desarrolla el crecimiento de cristales en superficies preexistentes tales como partículas de polvo, impurezas, superficies del molde o sobre cristales incompletamente fundidos. La barrera energética para la nucleación heterogénea es mucho menor que para la nucleación homogénea, por lo tanto, cuando la temperatura de cristalización es cercana a la temperatura de fusión del polímero, la nucleación heterogénea domina el proceso. La nucleación homogénea ocurre muy infrecuentemente, los cálculos teóricos y los experimentos dicen que es necesario un nivel de subenfriamiento de 50 a 100K para conseguir tal tipo de nucleación, y tales condiciones no son muy comunes en el caso práctico del procesamiento de polímeros. El mecanismo y la velocidad de nucleación son de gran importancia en la determinación de las cinéticas de cristalización y las morfologías resultantes [2] [8].

La tasa de cristalización es la velocidad de transformación de fase amorfa a cristalina, y es controlada por la existencia de barreras energéticas que retardan el acercamiento a la condición de equilibrio. La energía de activación representa tal barrera. La tasa de crecimiento de cristales es principalmente una función de la temperatura de cristalización, aunque esta tasa se puede considerar constante bajo condiciones isotérmicas. El tamaño de las esferulitas es grande cuando la cristalización toma lugar cerca a la temperatura de fusión, ya que se

forman pocos núcleos, debido a que la fuerza motriz para su formación (el nivel de subenfriamiento, $\Delta T = T_{\text{fusión}} - T_{\text{cristalización}}$) es baja; sin embargo, una vez formados, los núcleos crecen fácilmente. En contraste, cuando la cristalización ocurre cerca de la temperatura de transición vítrea, se observa un gran número de esferulitas pequeñas, los núcleos se forman fácilmente (nivel de subenfriamiento alto), pero no crecen debido a que la tasa de difusión es baja a bajas temperaturas [2] [8]. La cristalización termina cuando las moléculas poliméricas en la fase amorfa pierden su movilidad, restringiendo una mayor cristalización. La pérdida de movilidad se puede deber tanto a la disminución de la temperatura, como a el incremento de la fase cristalina (los cristales se superponen unos sobre otros, restringiendo su crecimiento). La cinética de cristalización se modela matemáticamente mediante la ecuación de Avrami, la cual será expuesta en el capítulo 1.3.

1.1.2 Influencia en las propiedades

Para los polímeros semicristalinos, el grado de cristalinidad puede tener una influencia significativa sobre sus propiedades mecánicas ya que este afecta la extensión de los enlaces secundarios intermoleculares. Tales enlaces se dan extensamente en las regiones cristalinas, las cuales se encuentran más empaquetadas y organizadas en arreglos paralelos, mientras que en las regiones amorfas, este tipo de enlaces es menos probable debido a la desalineación de las cadenas [4]. Ninguna propiedad fundamental posee una mayor influencia en las propiedades físicas de los polímeros como el grado de cristalinidad, teniendo un efecto directo sobre las siguientes propiedades [14]:

- Rigidez y módulo elástico
- Tenacidad
- Densidad
- Punto de fusión
- Claridad óptica

- Barrera a gases
- Fluencia lenta (creep)
- Estabilidad dimensional
- Desempeño a alta temperatura
- Resistencia a solventes
- Resistencia a condiciones ambientales

1.2 Factores que afectan la cristalinidad

El balance entre los componentes cristalinos y amorfos es una función de la química del polímero, así como del procesamiento (tasas de enfriamiento, historia térmica y mecánica) utilizado para generar el producto final. Concerniente a la química del polímero, varios factores pueden afectar las tasas de cristalización, una vez este es enfriado desde su estado fundido. Estos factores incluyen:

- Forma de las cadenas poliméricas (configuración, conformación)
- Peso molecular promedio
- Distribución de peso molecular
- Aditivos presentes (pigmentos, antioxidantes, catalizadores)
- Agentes nucleantes
- Agentes plastificantes
- Presencia de material reciclado

En cuanto a parámetros relacionados con el procesamiento, aspectos como la tasa de enfriamiento, y la imposición de un flujo o de un campo de esfuerzos, han demostrado tener efectos considerables en la cristalización de polímeros semicristalinos. A continuación se describen algunos de estos aspectos de una manera primordialmente cualitativa. Las referencias enunciadas otorgarán mayor profundidad cuantitativa de los fenómenos descritos.

1.2.1 Tasa de enfriamiento [3]

El efecto general que se ha observado, es que se obtienen mayores grados de cristalinidad a menores tasas de enfriamiento. Lo anterior se debe a que el polímero posee más tiempo para generar su estructura cristalina, alineando y movilizandocadenas por el proceso de difusión. Cuando el enfriamiento es rápido la tendencia es hacia la obtención de una estructura más amorfa. La Figura 2 muestra el efecto de la tasa de enfriamiento sobre los niveles de cristalinidad obtenidos en el PP.

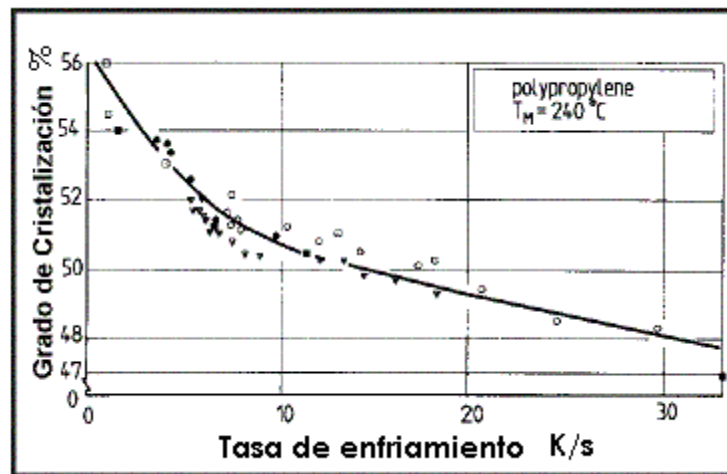


Figura 2. Efecto de la tasa de enfriamiento sobre el grado de cristalinidad obtenido en el polipropileno [13]

1.2.2 Cristalización inducida por flujo [5]

Bajo la imposición de flujo, el fundido acumula deformaciones elásticas y plásticas debido a su naturaleza viscoelástica. Las moléculas se extienden y se orientan en la dirección de flujo. El efecto neto del flujo es por tanto una mayor temperatura de fusión, debido al cambio de entropía del fundido orientado con respecto al no orientado. Tal reducción de la entropía debido al flujo, eleva la temperatura de fusión en el equilibrio. Por lo tanto el flujo tiene un efecto equivalente al del subenfriamiento, acelerando el proceso de cristalización. El flujo elongacional ha

demostrado ser más efectivo que el flujo cortante para causar orientación y extensión de las cadenas poliméricas. Por lo tanto, en el proceso de extrusión soplado, el mayor efecto de la cristalización inducida por flujo se verá en el momento del soplado de la preforma, y no durante el flujo del material dentro del tornillo de extrusión, caracterizado por un flujo del tipo cortante.

1.2.3 Cristalización inducida por Esfuerzo [6]

La cristalización inducida por esfuerzo se genera al someter al polímero a una tasa de cortante superior a la tasa de cortante crítica. Se causa por una reducción en la entropía durante la orientación de las macromoléculas poliméricas bajo la acción de un campo de esfuerzos. Como en el caso de la cristalización inducida por flujo, se puede llegar a obtener un polímero superenfriado a temperaturas por encima de la temperatura de fusión en el equilibrio (temperatura de fusión del polímero no esforzado), promoviendo por tanto, la cristalización del material. Al disminuir la entropía conformacional, debido al realineamiento y orientación de las cadenas poliméricas, la energía libre del sistema aumenta, y el corrimiento hacia arriba de la curva de energía libre sube la temperatura de fusión del equilibrio. Lo anterior incrementa la fuerza motriz para la cristalización (el grado de subenfriamiento).

La figura 3 muestra el efecto en la cinética de cristalización del PP, a diferentes niveles de esfuerzo. La constante de tasa de cristalización, es un parámetro indicativo de la velocidad a la cual ocurre la reacción, se observa que la aplicación de mayores esfuerzos acelera el proceso. La figura 4 muestra la elevación del punto de fusión en el equilibrio del PP, al ser aplicados diferentes niveles de esfuerzo a condiciones isotérmicas [17].

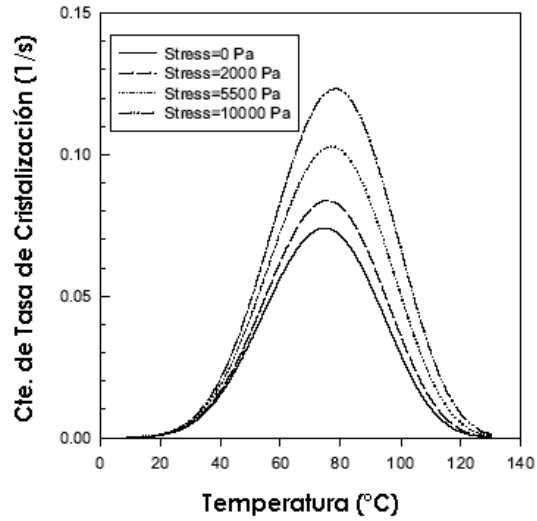


Figura 3. Efecto predicho del esfuerzo sobre las tasas de cristalización del PP [17]

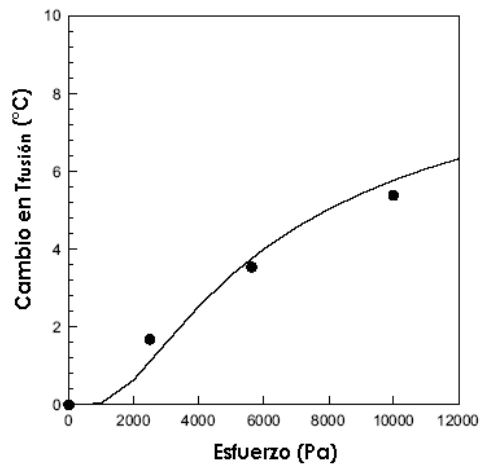


Figura 4. Cambio en la temperatura de fusión en el equilibrio debida a la aplicación de esfuerzo para el PP. [17]

1.2.4 Memoria cristalina [2]

La memoria cristalina se refiere a la agrupación de moléculas que retienen su estructura cristalina debido a una insuficiente temperatura o a un tiempo insuficiente a la temperatura de fusión. Si estas se mantienen a la temperatura de cristalización, pueden actuar como núcleos, ya que poseen el tamaño crítico adecuado. En la práctica, la memoria cristalina puede borrarse fundiendo el

polímero a una temperatura suficientemente alta por un cierto periodo de tiempo. La deformación mecánica a la cual se someten los polímeros durante su procesamiento puede también contribuir a una orientación molecular que favorece e incrementa la tasa de nucleación, y consiguientemente las tasas de cristalización. Una vez más, una temperatura y tiempo de fusión adecuados erradicarán las trazas de estructuras cristalinas y orientadas, que pudieran actuar como núcleos de cristalización durante el enfriamiento.

1.3 Modelos Matemáticos

El método más común para describir la cinética de cristalización isotérmica es la ecuación de Avrami [2]:

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

Donde k es la constante de tasa de cristalización isotérmica, n el exponente de Avrami, t el tiempo y χ es la fracción efectiva de material cristalizado:

$$\chi = \frac{X}{X_\infty} \quad (2)$$

Donde X_∞ es la fracción másica cristalizada al final de la reacción, y en donde X es la fracción cristalizada en el tiempo t .

Tanto k como n son constantes típicas de una morfología cristalina dada y del tipo de nucleación a una condición particular de cristalización.

Alternativamente, la ecuación (1) puede escribirse en su forma logarítmica:

$$\ln[-\ln(1-\chi(t))] = \ln k + n \ln(t) \quad (3)$$

Basados en la ecuación (3), los parámetros k y n pueden ser calculados mediante una regresión lineal del gráfico del doble logaritmo de $\ln[-\ln(1-X(t))]$ contra $\ln(t)$, donde k se toma como el valor antilogarítmico del intercepto en el eje de las ordenadas, y n es simplemente la pendiente. La figura 5 muestra una curva de Avrami típica para el PP a 140°C, en donde la regresión lineal resulta en un valor de $n = 3$ [10]. También ilustra el hecho de que se logran mayores tasas de cristalización al aplicar mayores esfuerzos cortantes.

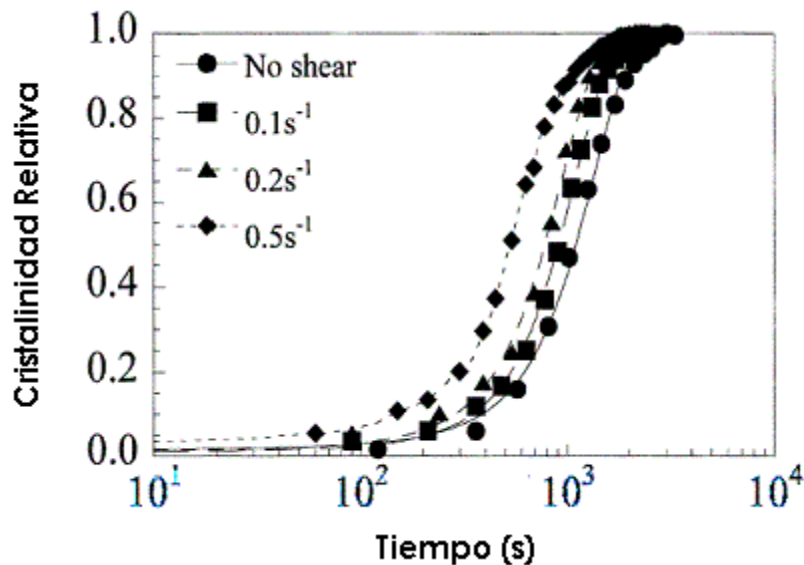


Figura 5. Curva de Avrami, mostrando la cristalinidad relativa del PP a 140°C, a diferentes tasas de corte. Tomada de [10]

Sin embargo, durante el procesamiento de cualquier polímero cristizable, este fenómeno nunca ocurre a una temperatura constante. Por el contrario, el polímero se enfría desde el estado fundido hasta el estado sólido, a cierta tasa determinada por las condiciones de proceso. La estructura resultante se debe a la cristalización no isotérmica que toma lugar sobre el rango total de temperaturas entre la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea del polímero.

Asumiendo un proceso isocinético (tasa de cristalización constante), la ecuación de Avrami se modifica a:

$$\ln\left(1 - \frac{X}{X_{\infty}}\right) = -\left[\int_0^t K(T(t))dt\right]^n \quad (4)$$

En donde:

$$K(T) = [k(T)]^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Con las constantes k y n correspondientes a la ecuación de Avrami para el caso isotérmico.

La tasa de nucleación, la tasa de crecimiento y la morfología de crecimiento son esenciales para un entendimiento pleno de la cristalización. Sin embargo, el grado de transformación de fase de los polímeros desde la fase amorfa hacia la cristalina es en general el único parámetro disponible para el análisis de este fenómeno. La observación directa de los procesos de crecimiento esferulítico mejora la situación ya que la tasa de nucleación y /o la tasa de crecimiento se pueden observar directamente. La observación sin embargo se ve limitada solo para cristalización muy lenta. Cuando se habla de condición isocinética, se asume que la cinética característica del cambio de fase permanece, siendo la misma durante la cristalización [16].

La utilización de este tipo de modelos matemáticos en un proceso tan complejo como el de moldeo por extrusión soplado (estados transitorios, campos de esfuerzos variables, temperaturas variables) resulta complicado, ya que es difícil tener en cuenta todos los parámetros que poseen influencia sobre el proceso de cristalización. En este punto radica la importancia del diseño de experimentos, como herramienta para plantear modelos de control basados en datos empíricos, mas que en modelos matemáticos teóricos.

1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por su sigla en inglés, Differential Scanning Calorimetry), permite realizar un seguimiento de las distintas transiciones térmicas a las que se ve sometido un polímero durante su calentamiento y enfriamiento.

Entre las transiciones térmicas relevantes se encuentran los fenómenos de fusión, cristalización y transición vítrea. Los dos primeros se conocen como transiciones de primer grado ya que envuelven un calor latente o entalpía de reacción (la fusión es un proceso endotérmico, la cristalización es de naturaleza exotérmica). La transición vítrea es considerada como una transición de segundo orden ya que solo representa cambios en la capacidad calorífica, mas no implica un calor latente o entalpía de reacción relacionada. La figura 6 muestra un termograma DSC típico, ilustrando las tres transiciones térmicas mencionadas anteriormente.

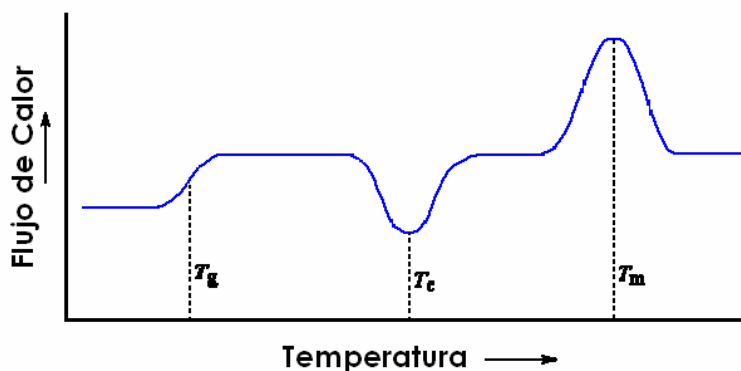


Figura 6. Termograma DSC, mostrando las transiciones térmicas de los polímeros. (T_g: transición vítrea, T_c: cristalización, T_m: Fusión)

El DSC también permite conocer qué porcentaje de un polímero corresponde a una estructura cristalina, es decir, su grado de cristalinidad. El procedimiento se basa en medir el área del pico endotérmico correspondiente a la fusión del

polímero (unidades de $(J)(K)/(s)(g)$), dividirla entre la tasa de calentamiento a la que fue sometida la muestra (unidades de $(K)/(s)$) para así obtener unidades de energía por unidad de masa (J/g). El anterior procedimiento permite calcular el calor necesario para fundir el material por unidad de masa de la muestra, este valor se compara con el valor de entalpía de fusión para el polímero en su versión 100% cristalina obteniendo así el grado de cristalinidad del polímero analizado [3]. En esta investigación se utilizó como parámetro de calibración para la obtención del grado de cristalinidad, un valor de entalpía de fusión de 193.1 J/g, correspondiente al PP isotáctico.

2. EXPERIMENTACIÓN

2.1 Materiales

Fueron utilizadas dos referencias de polipropileno grado soplado, el cual fue suministrado por la empresa Propilco. La referencia 01H41, la cual corresponde a un PP homopolímero, y la referencia 02R01CA-1, la cual corresponde a un copolímero random de propileno etileno, el cual contiene aditivos clarificantes y antiestáticos. Ambas formulaciones fueron recomendadas por el fabricante para el proceso de moldeo por extrusión soplado.

2.2 Equipos

La figura 7 muestra la máquina de extrusión soplado Plastomac PTM-5, con capacidad de soplado de botellas de hasta 1 litro de capacidad. El equipo posee un tornillo de extrusión con una relación L/D de 20:1, adecuado para el

procesamiento de poliolefinas. La máquina se modernizó e instrumentó dentro del montaje experimental para esta investigación.

Se utilizó un calorímetro de barrido diferencial DSC TA Instruments 2910, con el fin de evaluar el grado de cristalinidad obtenido en las botellas producidas mediante el proceso de extrusión soplado.

2.3 Procedimiento

La investigación se llevó a cabo en tres etapas a saber:

1. Montaje experimental.
2. Búsqueda de la ventana operativa para el PP.
3. Evaluación del efecto de cambios en variables de proceso sobre la cristalinidad del PP.

A continuación se describen en detalle cada una de las etapas:

2.3.1 Montaje Experimental

Se trabajó en una máquina de moldeo por extrusión soplado marca PLASTOMAC PTM5 (Figura 7). El equipo fue adquirido por el CIPP (Centro de Investigación en Procesamiento de Polímeros de la Universidad de los Andes) con el fin de modernizarlo y adecuarlo para el ejercicio de la investigación y la



Figura 7. Equipo de extrusión soplado Plastomac PTM-5.

experimentación. El proceso de modernización hizo parte del montaje experimental para este proyecto y se describirá a continuación:

Modernización y Automatización

El equipo se basa en un sistema hidráulico que domina la secuencia de movimientos del molde y el tornillo de extrusión; y en un sistema neumático que regula las acciones de corte y soplado de la preforma. El sistema consta en total de dos motores eléctricos (conectados a bombas hidráulicas), 11 válvulas solenoides hidráulicas, 4 válvulas solenoides neumáticas, 3 cilindros hidráulicos, 1 cilindro neumático, 6 finales de carrera, 7 pulsadores, seis zonas de calentamiento mediante resistencias eléctricas y tres ventiladores correspondientes a las tres primeras zonas del tornillo extrusor.

Con el fin de modernizar el equipo, se seleccionó un sistema de control basado en un PLC (Programmable Logic Controller, Controlador Lógico Programable). Se realizó una división de los distintos sistemas que componían la máquina, con el fin de contabilizar el número de entradas y salidas del mismo. Lo anterior para que el PLC seleccionado, tuviera la capacidad adecuada para el manejo de todas las variables del sistema. Se seleccionó un PLC con 24 entradas y 16 salidas digitales, y una capacidad de hasta 7 módulos de expansión. Adicionalmente se

seleccionaron módulos adicionales de salidas digitales y 2 módulos de entradas análogas de termopar para el control de las zonas de temperatura de la extrusora. En total el PLC maneja 16 entradas digitales, correspondientes a finales de carrera de cilindros, pulsadores, interruptores y relés térmicos; y 26 salidas digitales correspondientes a válvulas solenoides hidráulicas y neumáticas, resistencias y ventiladores de las zonas de calentamiento de la extrusora. En cuanto a las variables análogas, el equipo maneja 6 zonas de temperatura mediante un control On/Off, y temporizadores internos para el manejo de los tiempos de presoplado, soplado, descompresión, corte y cierre del molde. La modernización permitió tener un control más estricto sobre las variables y la secuencia del proceso, y una mayor confiabilidad de los componentes del sistema de control, ya que anteriormente se basaba en un complicado sistema de relevos electromecánicos. Adicionalmente, se seleccionó un panel táctil que servirá como interfaz hombre-máquina durante el proceso (Figura 8).



Figura 8. PLC Siemens Simatic S7-200 CPU 226, y panel táctil TP070.

Posteriormente a la selección del sistema de control, se comenzó por realizar un análisis de los planos y el funcionamiento de la máquina, con el fin de identificar la función de los distintos sensores y actuadores que serían controlados por el PLC. Se verificaron las conexiones eléctricas de los relés de maniobra de la máquina y se realizó el diseño eléctrico definitivo, base para la instalación adecuada del PLC y la implementación del programa de control del proceso.

Se finalizó el proceso de desmontaje del sistema de cableado de los relés electromecánicos y se instaló el PLC en su reemplazo (figura 8). El sistema está

controlado por el PLC y permite manejar fácilmente las variables del sistema mediante la interfaz hombre – máquina. La programación del PLC, se realizó mediante el software de programación STEP7/Microwin, utilizando el lenguaje de escalera lógica propio de estos dispositivos.

Parámetros de proceso

Los parámetros de proceso que se controlan actualmente mediante el sistema de control instalado son los siguientes:

- Movimiento del tornillo extrusor.
- Temperaturas del tornillo y cabezal de extrusión. (6 zonas)
- Tiempos de presoplado, soplado, descompresión, cierre, corte.
- Control de espesor de la preforma.

El PLC seleccionado posee la capacidad de manejar variables análogas mediante la conexión de módulos especiales. Se utilizaron dos módulos de entradas análogas de termopar y dos módulos de salidas digitales para controlar la temperatura de las distintas zonas del tornillo de extrusión.

Los tiempos de proceso (soplado, presoplado, descompresión, cierre, corte) pueden ser parametrizados mediante el uso del panel táctil conectado al PLC, o mediante un computador que tenga debidamente instalado el software de programación mencionado anteriormente. Tales parámetros de tiempo, pueden ser modificados durante el proceso de una manera fácil y efectiva.

Adquisición de datos

Se instalaron termopares tipo J en diferentes posiciones a lo largo del molde de soplado (Figura 9). Estos sensores permitieron realizar seguimiento de la temperatura y de las tasas de enfriamiento a lo largo del proceso de soplado.

El molde utilizado en esta investigación está fabricado en una aleación especial de aluminio, posee enfriamiento mediante ductos internos alrededor de la pieza

moldeada, y permite fabricar botellas de 250 ml para bebidas de consumo masivo.

Se instaló un sensor piezoeléctrico de presión con salida análoga y display digital, el cual permitió medir la presión de soplado a lo largo del proceso.



Figura 9. Instrumentación del molde de soplado mediante termopares tipo J.

Adicionalmente, se instaló un sistema de adquisición de datos basado en instrumentación virtual, el cual permitió la adquisición y el manejo de las señales de temperatura del molde y presión de soplado a lo largo del proceso. La adquisición de datos de temperatura del molde se realizó primordialmente para poder estimar las tasas de enfriamiento dentro del mismo.

Se utilizó el software VI-Logger, la tarjeta de adquisición de datos, y módulos de acondicionamiento de señales especializados para termopares (figura 10).



Figura 10. Sistema de adquisición de datos (sensores de temperatura y presión)

Al finalizar el proceso, se obtuvo un equipo mucho más confiable y controlable que el que se tenía inicialmente. El equipo está actualmente siendo utilizado para la realización de pruebas piloto a pequeña escala para la adición de concentrados de color para las sillas del sistema Transmilenio.

2.3.2 Búsqueda de la ventana operativa para el PP.

Una vez finalizado el montaje experimental, se realizaron una serie de pruebas con el fin de encontrar los rangos y combinaciones de los parámetros de proceso, que permitieran una operación estable de la máquina, y la obtención de productos (botellas) de buena calidad. Este rango de variables de proceso se conoce como la ventana operativa.

La ventana operativa, también representó el rango dentro del cual fueron variados los parámetros de proceso cuyo efecto se quería evaluar. Las variables relevantes dentro de la ventana operativa fueron la velocidad del tornillo de extrusión, las temperaturas en las diferentes zonas del barril, en el dado y en el molde, los tiempos de presoplado, soplado, y descompresión, la presión de soplado y el flujo de refrigerante hacia el molde.

El proceso para la obtención de la ventana operativa comenzó con la fijación de una serie de parámetros adecuados para el material y para el proceso. Este tratamiento de ensayo y error buscaba obtener unos valores "promedio" para los parámetros de proceso, para así poder comenzar a hallar la ventana operativa de los parámetros a variar (temperatura de dado, presión de soplado, tasa de enfriamiento). Posteriormente, y con los valores promedio operando, se comenzó a disminuir la temperatura del dado de extrusión, hasta el punto en que la preforma era tan resistente, que no permitía ser inflada. Esta temperatura fue tomada como el límite inferior de la ventana operativa. A continuación, se comenzó a subir la temperatura del dado hasta el punto en el cual la masa fundida de la preforma tenía tan poca resistencia y tan alta fluidez que impedía la consecución de productos de buena calidad, que reprodujeran adecuadamente la superficie del molde. De la misma manera se procedió con la presión de soplado. Se buscó una presión tan alta que hiciera explotar la botella con el tiempo de descompresión fijado en los valores "promedio", y una presión tan baja que no lograría que la preforma tuviera pleno contacto con el molde, impidiendo la formación adecuada del producto. La presión máxima especificada dentro de la ventana operativa para esta investigación, podría ser mayor si se hubiera trabajado con tiempos de descompresión mayores, sin embargo, este parámetro se dejó fijo durante los experimentos. La ventana operativa real para el material y la máquina utilizados, puede ser más amplia que la hallada durante la experimentación (ver Tabla 2).

El otro parámetro a ser variado dentro de la investigación, la tasa de enfriamiento, es regulada con una válvula que domina el flujo de agua hacia el molde de soplado. Durante la obtención de la ventana operativa, se halló que estando dentro de los parámetros "promedio" mencionados anteriormente, se lograba una operación continua y satisfactoria de la máquina con la válvula de enfriamiento totalmente abierta o totalmente cerrada. En este caso la ventana operativa corresponde a todo el rango de tasas de enfriamiento que permite el

sistema. En un capítulo posterior se explicará en detalle el proceso para estimar las tasas de enfriamiento para los dos casos (con enfriamiento y sin enfriamiento).

2.3.3 Evaluación del efecto de cambios en variables de proceso sobre la cristalinidad del PP.

El experimento adecuado para este tipo de investigación, en donde se tienen varios factores, y posibles interacciones entre los mismos, es un experimento factorial. Este tipo de experimento permite indagar por los efectos individuales de cada factor (efectos principales) y determinar cuáles de los factores interactúan entre ellos. El diseño de un experimento factorial, permitirá además, concluir cuál de los factores posee mayores efectos en la variable de salida del proceso (nivel de cristalinidad obtenido), y cuáles de estos no poseen efectos, o poseen efectos despreciables. El diseño experimental permitirá predecir y controlar la salida del proceso (es decir, obtener el nivel de cristalinidad deseado basándose en cambios en los factores a estudiar).

A continuación se describe en detalle el diseño experimental realizado:

Diseño Experimental [9]

Se realizó un diseño de experimento factorial 2^3 (3 factores, 2 niveles), cuyos resultados fueron expresados cuantitativamente en términos de un modelo empírico, para facilitar el entendimiento, la interpretación, y su implementación.

El diseño experimental posee las siguientes características:

Objetivo

Se desea caracterizar el proceso. Es decir, determinar cuáles factores afectan la salida, y la magnitud y dirección de estos efectos.

Factores

Las variables controlables que poseen un mayor efecto sobre la salida del proceso (nivel de cristalinidad) son:

- A. Temperatura de preforma
- B. Presión de soplado
- C. Flujo de refrigerante al molde (tasa de enfriamiento)

Los factores que se mantuvieron constantes a lo largo de la experimentación fueron:

- Velocidad del tornillo extrusor
- Perfil de temperatura en el barril
- Espesor de la preforma
- Tiempos de cierre, presoplado, soplado y descompresión.

Niveles

Se utilizaron los niveles máximo y mínimo dictados por la ventana operativa. Lo anterior porque las regiones de interés para cada variable, son las que en alguna medida proporcionan un adecuado procesamiento y producto final.

Réplicas

Se obtuvieron 2 muestras de cada experimento, con el fin de promediar su resultado y minimizar el nivel de error.

Aleatoriedad

Los métodos estadísticos requieren que las observaciones (y sus errores), sean variables aleatorias independientemente distribuidas. Se realizaron los experimentos de una manera aleatoria, para promediar los efectos de factores extraños que podrían estar presentes y afectando los resultados.

Salida (Variable de respuesta)

Nivel de cristalinidad. El grado de cristalinidad se estimó mediante el análisis DSC descrito en el marco teórico.

La tabla 1 muestra la matriz de diseño experimental, en donde cada prueba corresponde a una combinación específica de niveles de los factores involucrados, los signos - y + corresponden respectivamente a los niveles inferior y superior de cada factor, siendo el factor A la temperatura de preforma, el factor B la presión de soplado, y el factor C la tasa de enfriamiento del molde. Se utilizó la misma matriz experimental tanto para el PP homopolímero como para el copolímero random.

Matriz de Diseño Experimental				
<i>Prueba</i>	<i>Factor A</i>	<i>Factor B</i>	<i>Factor C</i>	<i>Etiqueta</i>
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Tabla 1 matriz de diseño experimental

2.3.4 Determinación de tasas de enfriamiento

Para la determinación de las tasas de enfriamiento, el molde de soplado fue equipado con varios sensores de temperatura (termopares tipo J). Un termopar se ubicó muy cerca de la cavidad del molde (0,2mm), con el fin de medir la temperatura superficial del mismo, un segundo termopar se ubicó detrás del primero (a 3,2mm). Con la diferencia de temperatura entre los dos termopares, se puede estimar el flujo de calor dentro del molde. Se asume un flujo de calor unidimensional de estado estable mediante una distribución lineal de temperaturas, y se calcula la intensidad de flujo de calor mediante la siguiente fórmula [11]:

$$q'' = k_m \frac{T_1 - T_2}{\delta_{1,2}} \quad (6)$$

Donde T_1 es la temperatura medida por el termopar cercano a la cavidad, T_2 es el valor medido por el segundo termopar, k_m es la conductividad térmica del material del molde (170 W/m K) y $\delta_{1,2}$, es la distancia entre los termopares.

Cabe anotar que las ecuaciones para la determinación del flujo de calor son solo validas para la conducción en estado estable. El proceso de moldeo por extrusión soplado se caracteriza por tener una transferencia de calor transitoria, especialmente al comienzo de inflado de la preforma.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Ventana Operativa

Se determinaron los rangos de temperatura de preforma y presión de soplado apropiados para una operación estable y satisfactoria de la máquina. Se determinó además, que la máquina opera satisfactoriamente con el enfriamiento del molde conectado o desconectado (de ambas maneras se pueden producir continuamente botellas de buena calidad). Por lo tanto, los valores mínimo y máximo de la tasa de enfriamiento corresponden a la operación sin y con enfriamiento respectivamente. La tabla 2 muestra los niveles mínimos y máximos de la ventana operativa, en lo concerniente a los factores bajo estudio.

Rangos de Variables de Proceso		<i>Factores</i>		
		Temperatura preforma	Presión de Soplado	Tasa de enfriamiento
Niveles	Inferior (-)	210 °C	413 kPa	43 W/m ²
	Superior (+)	240 °C	620 kPa	75 W/m ²

Tabla 2 Niveles y factores del experimento (ventana operativa)

La tabla 3 muestra los valores de la ventana operativa que no fueron cambiados durante la realización del experimento

<i>Factor</i>	<i>Nivel</i>
Temperatura Zona 1	180 °C
Temperatura Zona 2	190 °C
Temperatura Zona 3	200 °C
Temperatura Zona 4	210 °C
Tiempo de presoplado	2 s
Tiempo de soplado	5 s
Tiempo de descompresión	3 s
Velocidad tornillo	-
Espesor preforma	3mm

Tabla 3 Factores fijos del experimento

3.2 Efectos de los factores

El diseño experimental condujo a la obtención de 32 muestras, resultado de la aplicación de 8 condiciones experimentales (Tabla 1), a 2 diferentes materiales, realizando 2 réplicas por experimento. La tabla 4, muestra los resultados obtenidos en cuanto a nivel de cristalinidad en las 32 muestras obtenidas. Se observa un porcentaje de cristalinidad promedio de 43.98% para el PP homopolímero (temperatura de fusión promedio de 167.6 °C), y de 28.46% para el copolímero random de etileno propileno (temperatura de fusión promedio de 142.3 °C).

La tabla 5, muestra los efectos promedio estimados de los factores principales y sus interacciones. Un signo negativo en el efecto promedio significa que los niveles superiores de este factor poseen un efecto negativo sobre la variable de salida del proceso (una disminución en el nivel de cristalinidad). El valor absoluto del efecto promedio muestra la importancia relativa de cada factor, y de las interacciones entre los mismos.

Por último la tabla 6 resume el análisis de varianza (ANOVA) correspondiente, calculando el estadístico de prueba F_0 para cada uno de los factores por separado y para las posibles interacciones entre ellos. Este análisis permite indagar sobre la significancia estadística de los efectos encontrados.

Resultados experimentales para el PP homopolímero					
Experimento	Peso	Tm	Hm	Hm	Cristalinidad
	(mg)	(°C)	(J)	(J/g)	(%)
(1)	5,9	167,42	0,4918	83,36	43,87
(1)	8,2	168,71	0,6931	84,52	44,48
a	7,7	167,54	0,6901	89,62	47,17
a	6,7	167,37	0,6038	90,12	47,43
b	6,5	167,32	0,5628	86,58	45,57
b	5,9	166,41	0,5150	87,29	45,94
c	7,4	167,27	0,5766	77,92	41,01
c	7,3	168,15	0,5721	78,37	41,25
ab	7,6	167,52	0,6708	88,26	46,45
ab	6,3	168,14	0,5600	88,89	46,78
bc	6,1	167,75	0,4665	76,48	40,25
bc	8	167,26	0,6172	77,15	40,61
ac	7,5	167,41	0,6024	80,32	42,27
ac	7,3	168,54	0,5902	80,85	42,55
abc	7,5	167,35	0,6293	83,91	44,16
abc	7,5	167,52	0,6249	83,32	43,85
promedio	7,0875	167,605	0,5917	83,56	43,98
desviación	0,74	0,56	0,07	4,63	2,44

Resultados experimentales para el Copolímero Random					
Experimento	Peso	Tm	Hm	Hm	Cristalinidad
	(mg)	(°C)	(J)	(J/g)	(%)
(1)	7,8	141,55	0,4264	54,67	28,77
(1)	7,9	142,46	0,4333	54,85	28,87
a	7,8	142,17	0,4625	59,29	31,21
a	7,8	142,21	0,4583	58,76	30,93
b	7,9	143,21	0,4449	56,32	29,64
b	8,4	142,27	0,4674	55,64	29,28
c	8,2	142,5	0,4210	51,34	27,02
c	8,9	142,89	0,4481	50,35	26,50
ab	6,8	141,98	0,3900	57,36	30,19
ab	7,3	141,57	0,4199	57,52	30,27
bc	7,3	142,45	0,3521	48,23	25,38
bc	8,1	142,53	0,3848	47,5	25,00
ac	7,4	142,01	0,3907	52,8	27,79
ac	6	142,55	0,3204	53,4	28,11
abc	7,7	142,58	0,4160	54,02	28,43
abc	7,4	141,34	0,3952	53,4	28,11
promedio	7,66875	142,266875	0,41443406	54,090625	28,46875
desviación	0,66505012	0,49463412	0,04067441	3,4788417	1,830969317

Tabla 4 Resultados del Experimento

3.2.1 Efectos principales

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta (grado de cristalinidad), producida por un cambio en el nivel de un factor. Se conoce como efecto principal y para este caso poseemos tres efectos principales.

Tanto la estimación de los efectos, como el análisis de varianza presentado muestran que el factor con mayor efecto en los niveles de cristalinidad obtenidos

es la tasa de enfriamiento a la cual se somete la preforma dentro del molde. La cristalinidad disminuye al aumentar la tasa de enfriamiento, el resultado concuerda con lo discutido en la sección 1.2.1. El segundo lugar en importancia, corresponde a la temperatura de la preforma, esta vez, a mayores temperaturas de preforma se obtienen estructuras con mayores niveles de cristalinidad. La presión de soplado posee un efecto que aunque resulta estadísticamente significativo, es de muy baja importancia dentro de los rangos de parámetros de proceso utilizados.

Los resultados obtenidos poseen una coherencia relativamente buena con anteriores investigaciones, el efecto de la presión de soplado en estas investigaciones se puede apreciar más claramente, ya que se utilizaron rangos de variación mas amplios, llegando a presiones de soplado hasta 5 veces superiores a las utilizadas en esta investigación [10].

3.2.2 Efectos de Interacción

Cuando la diferencia en respuesta entre los niveles de un factor no es la misma en todos los niveles de los demás factores, se dice que existe una interacción entre los factores, por ejemplo, la medida de la interacción AB corresponde a la diferencia entre los efectos promedios de A, a dos niveles diferentes de B, y la interacción ABC se define como la diferencia promedio entre los efectos de la interacción AB para los dos diferentes niveles de C.

Los efectos de interacción vistos son muy bajos, aunque cabe resaltar que el mayor efecto se dio en la interacción ABC, es decir, cuando actúan simultáneamente los tres factores en sus niveles altos. Parece ser que la presencia de una presión de soplado alta posee un efecto significativamente mayor sobre la cristalinidad al estar tanto la temperatura de dado como la tasa de enfriamiento en sus valores superiores. De los efectos de interacción entre los factores, el efecto de la combinación ABC fue el único que resulto significativo a

nivel estadístico, y fue incluido dentro del modelo matemático. Los demás efectos de interacción parecen tener menor relevancia que los efectos principales, y no fueron tenidos en cuenta dentro del modelo.

3.2.3 Análisis de Varianza

Si dentro del análisis de varianza el estadístico de prueba F_o resulta mayor a su valor crítico ($F_o > F_{crítico}$), se concluye que la diferencia entre las medias de los diferentes niveles no es aleatoria sino una clara indicación que las medias difieren, es decir, que la diferencia entre niveles es mayor que la variación dentro de ellos o el ruido del sistema. Si $F_o > F_{crítico}$, se concluye que el factor afecta significativamente la respuesta del proceso.

De los resultados obtenidos se concluye que los tres factores bajo estudio poseen un efecto significativo (al menos estadísticamente) sobre la variable de salida del proceso (el nivel de cristalinidad). La interacción de los tres factores (interacción ABC mencionada anteriormente) también resulta significativa.

La tabla 6 muestra el análisis de varianza detallado, la columna llamada porcentaje de contribución mide el porcentaje de contribución de cada término a la suma total de cuadrados, El porcentaje de contribución es a menudo una guía a grandes rasgos pero efectiva para encontrar la importancia relativa de cada término dentro de un modelo empírico. Se nota en este caso que los términos principales (tasa de enfriamiento, temperatura de dado, presión de soplado) realmente dominan el proceso sumando más del 80% de la variabilidad total mientras que por ejemplo las interacciones AB y BC son nulas, y la interacción AC cuenta con menos del 1% de porcentaje de contribución.

		Temp. Preforma	Presión Soplado	Flujo de Calor	Efecto Estimado
PP Homopolímero	1	210°C	413 kPa	43 W/m2	-
	a	240°C	413 kPa	43 W/m2	1,11
	b	210°C	620 kPa	43 W/m2	0,22
	c	210°C	413 kPa	75 W/m2	-1,98
	ab	240°C	620 kPa	43 W/m2	0,00
	bc	210°C	620 kPa	75 W/m2	0,00
	ac	240°C	413 kPa	75 W/m2	0,11
	abc	240°C	620 kPa	75 W/m2	0,57
Copolímero Random	1	210°C	413 kPa	43 W/m2	-
	a	240°C	413 kPa	43 W/m2	1,73
	b	210°C	620 kPa	43 W/m2	0,34
	c	210°C	413 kPa	75 W/m2	-2,71
	ab	240°C	620 kPa	43 W/m2	0,10
	bc	210°C	620 kPa	75 W/m2	-0,25
	ac	240°C	413 kPa	75 W/m2	0,30
	abc	240°C	620 kPa	75 W/m2	0,80

Tabla 5 Efectos Promedio

ANÁLISIS DE VARIANZA PP Homopolímero					
Fuente de Variación	Suma de c.	Grados de l.	Media cuad.	Fo	% Contribución
Temperatura A	19,568982	1	19,568982	299,259836	21,92
Presión B	0,80055402	1	0,80055402	12,2425205	0,90
Enfriamiento C	62,9934626	1	62,9934626	963,331321	70,57
AB	0,00033934	1	0,00033934	0,0051893	0,00
AC	0,19313712	1	0,19313712	2,95356103	0,22
BC	0	1	0	0	0,00
ABC	5,18161357	1	5,18161357	79,2401377	5,80
Error	0,52	8	0,06539127		
Total	89,26	15			
				Fcritico	5,32

ANÁLISIS DE VARIANZA Copolímero Random					
Fuente de Variación	Suma de c.	Grados de l.	Media cuad.	Fo	% contribución
Temperatura A	13,2361929	1	13,2361929	249,950142	26,32
Presión B	0,51802112	1	0,51802112	9,78222774	1,03
Enfriamiento C	32,5650433	1	32,5650433	614,953052	64,76
AB	0,04267486	1	0,04267486	0,80586524	0,08
AC	0,390625	1	0,390625	7,37649982	0,78
BC	0,27839508	1	0,27839508	5,25716808	0,55
ABC	2,8321347	1	2,8321347	53,4815771	5,63
Error	0,42	8	0,05295533		
Total	50,29	15			
				Fcritico	5,32

Tabla 6 Análisis de Varianza

3.3 Modelo matemático

Se realizó una regresión de los datos obtenidos (tabla 4), con el fin de obtener un modelo matemático empírico, que permitiera predecir y optimizar la respuesta del proceso (nivel de cristalinidad obtenido en envases de PP) en base a cambios en los niveles de los parámetros de proceso bajo estudio (temperatura del dado, presión de soplado, tasa de enfriamiento). El modelo matemático obtenido es válido sobre todo el rango de condiciones experimentales utilizadas.

La ecuación presentada a continuación, junto con los coeficientes y variables enumerados en la tabla 7, corresponden al modelo matemático hallado. La figura 11 corresponde a una superficie de respuesta del modelo, en la cual se mantuvo fijo el valor de presión de soplado (el de menor influencia). La superficie de respuesta permite predecir el efecto que tendrán ciertas combinaciones de los factores más relevantes del modelo (tasa de enfriamiento y temperatura de dado), en los niveles de cristalinidad obtenidos. La figura 12 muestra una gráfica de curvas de nivel correspondiente a la superficie de respuesta indicada. La figura 13 muestra de una manera clara la importancia relativa de los tres factores considerados dentro del modelo, mostrando como varía la respuesta del sistema, al variar cada factor por separado.

Modelo:

$$Y = X_0 + A X_1 + B X_2 + C X_3 + ABC X_4$$

Donde:

Variables Independientes	
A	Temperatura preforma (°C)
B	Presión soplado (kPa)
C	Tasa de enfriamiento (W/m ²)
ABC	Interacción Temp. - Pres. - Enfr.

Coeficientes de la Regresión	
X0	35,95820001
X1	0,068466844
X2	-0,000130719
X3	-0,144077158
X4	1,72649E-07

Tabla 7. variables y coeficientes del modelo matemático del proceso

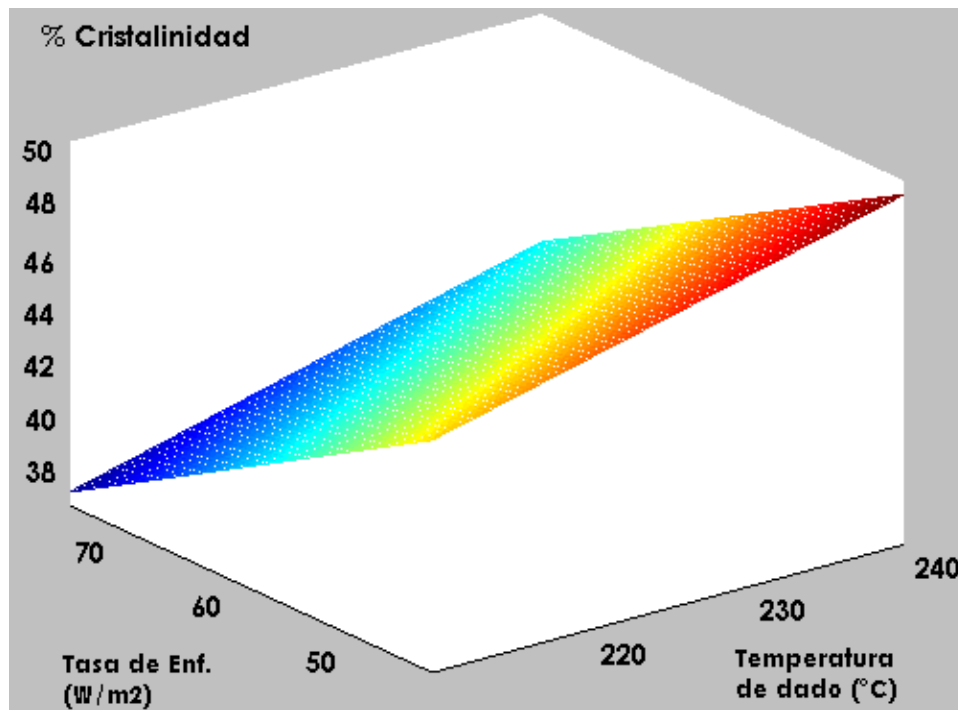


Figura 11 Superficie de respuesta del modelo

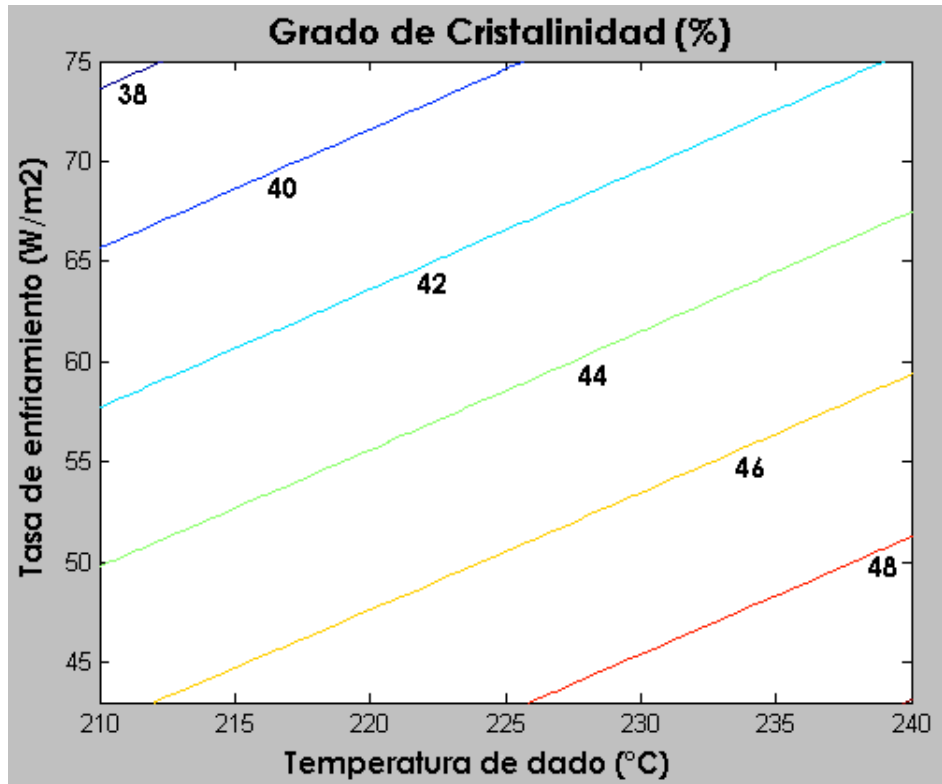


Figura 12 Curvas de nivel de la superficie de respuesta del modelo

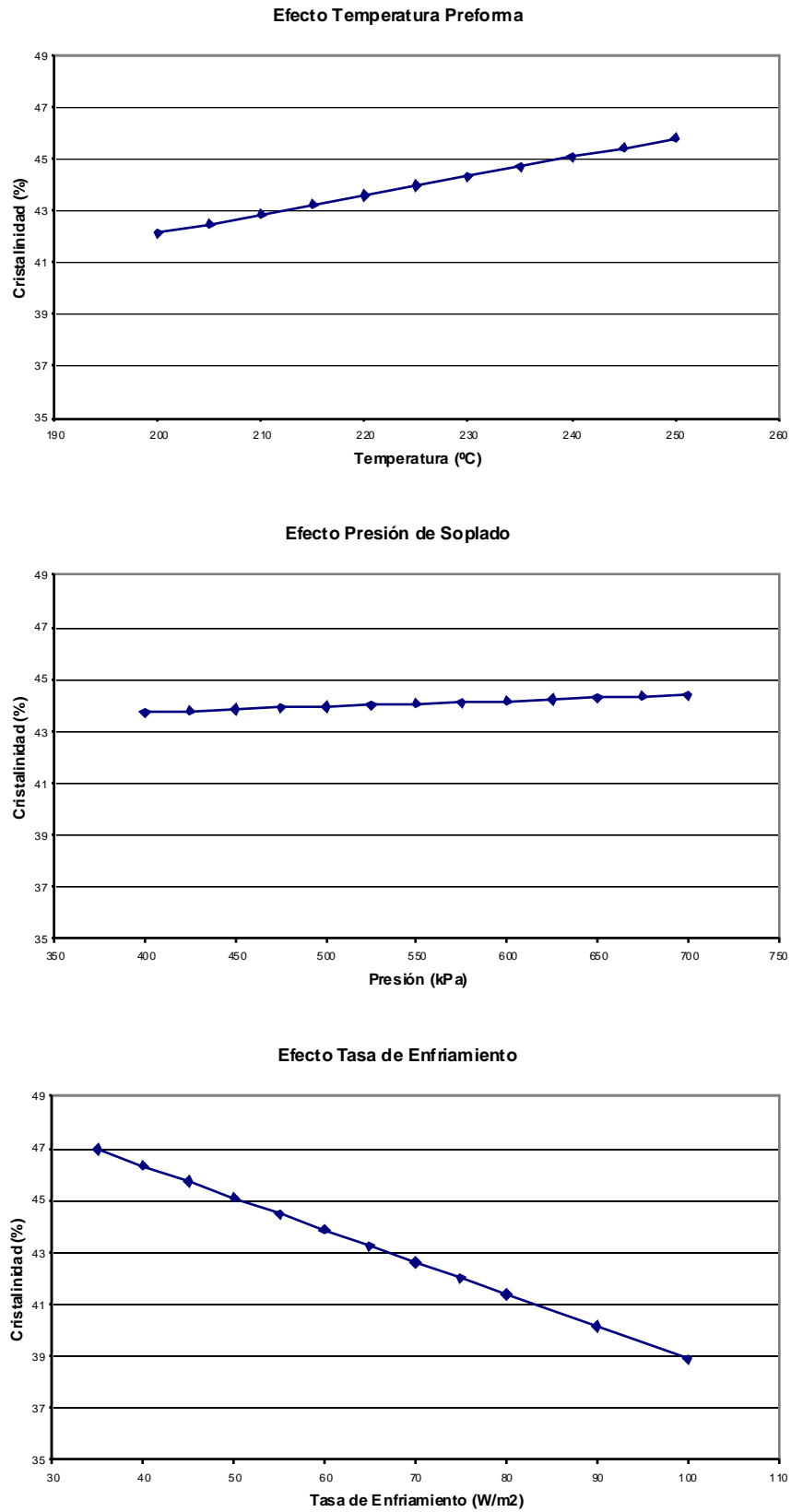


Figura 13. Efectos principales de los factores

4. CONCLUSIONES

- La investigación permitió concluir cuales parámetros del proceso de extrusión soplado poseen una mayor relevancia en el fenómeno de cristalización, para una máquina y material dados. La cinética de cristalización es más influenciada por la tasa de enfriamiento, y en menor medida por la temperatura de la preforma al salir del dado.
- Se obtuvo un modelo empírico que permite cuantificar el nivel de cristalinidad obtenido en términos de los niveles en los cuales se encuentren los factores analizados. El modelo permitirá predecir y optimizar la respuesta del proceso, siendo válido dentro del rango de parámetros de proceso utilizados durante la investigación.
- La presión de soplado no tiene un efecto importante sobre los niveles de cristalinidad obtenidos, dentro de los rangos de parámetros de proceso utilizados.

REFERENCIAS

- [1] D. V. Rosato, D. V. Rosato. *Blow Molding Handbook. Technology, Performance, Markets, Economics*. Hanser Publishers. (1989).
- [2] P. Supaphol, J. Spruiell. *Crystalline Memory Effects in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science. 75(3) 337-346 (2000).
- [3] P. Supaphol, J. Spruiell. *Thermal Properties and Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylenes: Differential Scanning Calorimetry and Overall Crystallization Kinetics*. Journal of Applied Polymer Science. 75 44-59 (2000).
- [4] Jenn-Yeu Nieh, L. James Lee. *Hot Plate Welding of Polypropylene. Part I: Crystallization Kinetics*. Department of Chemical Engineering. Ohio State University. Polymer Engineering and Science. (1998)
- [5] Y. Churdpant, A. Isayev . *Crystallization and Microstructure of Ziegler-Natta and Metallocene based Isotactic Polypropylenes: Simulation and experiment*. SPE Tech Papers, 2527 (1999).
- [6] K. Palluch, A. Isayev . *Stress Induced Crystallization*. Institute of Polymer Engineering, University of Akron. ANTEC Papers. (2000).
- [7] W. Callister, Jr. *Materials Science and Engineering an Introduction*. John Wiley & Sons, Inc. (2000).
- [8] A. Kumar, R. Rakesh. *Fundamentals of Polymers*. McGraw Hill. 1998.
- [9] D. C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- [10] K. Watanabe, T. Suzuki, Y. Masubuchi, T. Taniguchi, J. Takimoto, K. Koyama. *Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow*. POLYMER, 44 (19): 5843-5849, SEP 2003
- [11] G. Schmidt, W. Michaeli. *High Pressure Blow Molding, an Innovative Way for Decreasing Cooling Time*. Institute of Plastics Processing (IKV), Aachen, Germany. ANTEC Papers. (1998)

- [12] Extrusion Blow Holding of Long Fiber Reinforced Polyolefins. A.Garcia-Rejon, A.Meddad, E.Turcott, M.Carmel. *Polymer Engineering and Science*, 2002, V.42, No.2.
- [13] Juan Diego Sierra. *Morfología vs Propiedades en Materiales Plásticos*. Colombiaplast 2002. Área de Materiales – ICIPC.
- [14] W.J. Sichina. *DSC as Problem Solving Tool : Isothermal Crystallization of Polymers.*, National Marketing manager. Perkin Elmer Instruments.
- [15] Pitt Supaphol. *Kinetics of Isothermal Crystallization of Syndiotactic polypropylene: Avrami and Urbanovici-Segal Analyses*. The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok.
- [16] K. Nakamura, K. Katayama, T. Amano. *Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. II. Consideration of the Isokinetic Condition*. Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. *Journal of Applied Polymer Science*. V.17, I.4, 1031-1041. (2003).
- [17] Jianxin Guo, Kwabena A. *A model and parameter formulation of stress-induced crystallization kinetics of polymers*. Polymer Processing Institute, New Jersey Institute of Technology. ANTEC Papers. (2001).