

Resumen

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo establecer una línea base para el estudio de películas reticuladas de polietileno lineal de baja densidad empleando peróxidos orgánicos como agente reticulante.

Para analizar el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre la matriz de un polietileno lineal de baja densidad, se procesaron cuatro muestras de DOWLEX XZ89446 con 0; 0,025; 0,030 y 0,040% en peso de peróxido respectivamente, y luego se determinaron sus propiedades a través de los ensayos de índice de fluidez, resistencia al impacto, resistencia al rasgado, ensayo de tensión y resistencia a la penetración.

Se determinó que la reacción de reticulación afecta las propiedades reológicas del material, tal como evidencian el incremento en la presión de fundido y la marcada disminución en el índice de fluidez del material a medida que la concentración de peróxido fue mayor en la formulación.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la tendencia observada indica que a medida que el incrementa el contenido de peróxido en la formulación del material las propiedades de tensión y resistencia a la penetración incrementaron. La resistencia al rasgado en dirección máquina mostró la tendencia a disminuir mientras que en dirección transversal aumentó a medida que la concentración de peróxido fue mayor. Finalmente, se determinó que la resistencia al impacto del material no se ve afectada por la reacción de reticulación alcanzada con las diferentes concentraciones de peróxido empleadas.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación permitieron establecer una línea base para el futuro desarrollo de películas reticuladas de polietileno lineal de baja densidad para ser utilizadas en aplicaciones de embalaje industrial.

Índice

1. Introducción.....	i
2. Objetivo del Proyecto	4
2.1 Objetivo Principal.....	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3. Parte Experimental	5
3.1 Materiales	5
3.2 Extrusión Reactiva.....	5
3.3 Métodos de Caracterización	6
3.3.1 Índice de Fluidez	6
3.3.2 Resistencia al Impacto.....	6
3.3.3 Ensayo de Tensión	6
3.3.4 Propagación de la Grieta	7
3.3.5 Resistencia a la Penetración	7
4. Resultados y Discusión	8
4.1 Selección de Resina Base	8
4.2 Temperatura de Procesamiento.....	8
4.3 Concentración de Peróxido.....	9
4.4 Observaciones Experimentales	9
4.4.1 Diferencias observadas durante el procesamiento	10
4.4.2 Características del filme	12
4.5 Determinación de las propiedades de los filmes obtenidos.....	16
4.5.1 Índice de Fluidez	16
4.5.2 Resistencia al Impacto.....	18
4.5.3 Ensayo de Tensión	19
4.5.4 Propagación de la Grieta	23
4.5.5 Resistencia a la Penetración	25
5. Conclusiones	29
6. Referencias Bibliográficas.....	30

Índice de tablas

Tabla 3.1 Formulación de las muestras ensayadas. 5

Tabla 4.1 Efecto de la concentración de peróxido en la presión en fundido durante el proceso de extrusión de película tubular. 10

Índice de figuras

Figura 1.1 Red tridimensional formada durante la reacción de reticulación..... 2

Figura 1.2 Mecanismo de la reacción de reticulación del PELBD empleando peróxidos orgánicos: Mecanismo de escisión de cadenas y de reticulación..... 3

Figura 4.1 Variación del índice de fluidez del DOWLEX XZ89446 y de la presión del fundido en función a la concentración de peróxido. 17

Figura 4.2 Variación de la resistencia al impacto del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido. 18

Figura 4.3 Efecto de la concentración de peróxido sobre el esfuerzo de ruptura en dirección máquina del DOWLEX XZ89446..... 19

Figura 4.4 Efecto de la concentración de peróxido sobre el esfuerzo de ruptura en dirección transversal del DOWLEX XZ89446. 20

Figura 4.5 Efecto de la concentración de peróxido sobre la deformación a ruptura en dirección máquina del DOWLEX XZ89446..... 20

Figura 4.6 Efecto de la concentración de peróxido sobre la deformación a ruptura en dirección transversal del DOWLEX XZ89446..... 21

Figura 4.7 Variación de la tenacidad en dirección máquina del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido. 22

Figura 4.8 Variación de la tenacidad en dirección transversal del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido. 22

Figura 4.9 Variación de la resistencia a la propagación de la grieta en dirección máquina del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido..... 23

Figura 4.10 Variación de la resistencia a la propagación de la grieta en dirección transversal del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido. 24

Figura 4.11 Variación de la resistencia a la penetración DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido. 26

Figura 4.12 Curvas Variación de la fuerza de penetración del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido. 27

Figura 4.13 Curvas Variación de la elongación de penetración del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido. 27

1. Introducción

Dow Chemical Company es una organización líder en el mercado de materia prima para la producción de películas de poliméricas destinadas a aplicaciones de embalaje industrial, mercado en el cual participa con una amplia gama de resinas de polietileno. Esta compañía es reconocida por invertir gran cantidad de recursos y talento humano para el continuo desarrollo de nuevos materiales que surjan como alternativas innovadoras dentro del mercado de películas poliméricas. El presente trabajo de investigación es un proyecto propuesto por el departamento de Technical Service & Development de Tarragona y consiste en establecer una línea base para el estudio de la modificación química de la matriz de un polietileno lineal de baja densidad a través de la reacción de reticulación.

Existen tres rutas diferentes para reticular el polietileno: radiación de elevada energía sobre la superficie, a través del injerto de grupos silano y empleando peróxidos orgánicos. Los ensayos realizados en el presente trabajo de investigación se llevaron a cabo utilizando peróxidos orgánicos como agente reticulante, ya que presenta ciertas ventajas en comparación a las otras rutas mencionadas: No requiere la incorporación de equipos no convencionales a los empleados normalmente para el procesamiento de filmes; la formulación de las mezclas es sencilla ya que implica el mezclado en seco de la resina con el agente reticulante y por último, no requiere una etapa de curado ya que la reticulación se alcanza justo cuando el material fluye a través del cabezal.^{1,2}

Por otro lado, luego de realizar una exhaustiva investigación, no se encontró información sobre el uso comercial o estudios relacionados al desarrollo de filmes reticulados de PELBD empleando peróxidos orgánicos como agentes reticulantes, lo cual significa que, de tener éxito, este desarrollo puede abrir las puertas a una potencial oportunidad de mercado para la compañía.^{3,4}

Durante la reacción de reticulación, se crean nuevos enlaces covalentes entre las cadenas principales del polímero dando origen a la formación de una red tridimensional (figura 1.1).

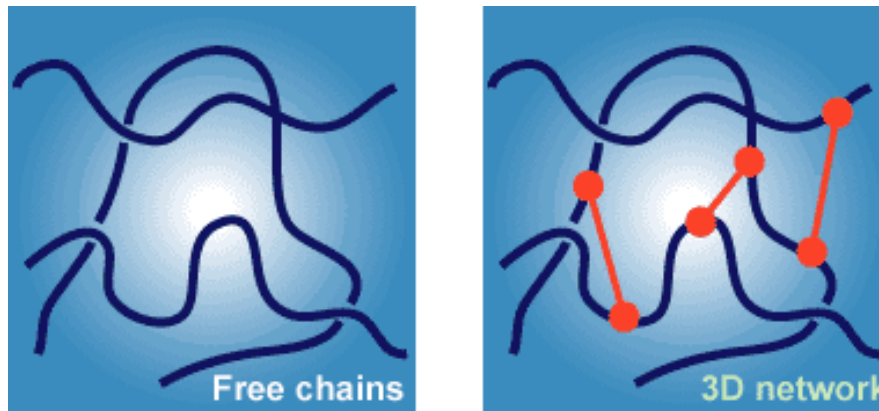


Figura 1.1 Red tridimensional formada durante la reacción de reticulación.

En líneas generales, el mecanismo de la reacción involucra dos reacciones principales, aquellas que dan origen a la formación de la red tridimensional y las que conllevan a la escisión de cadenas. Por efecto de la temperatura dentro del barril de la extrusora, el peróxido orgánico se disocia en dos radicales alcoxi, los cuales extraen un hidrógeno de la cadena polimérica generando dos macro-radicales que, al entrar en contacto reaccionan entre sí formando un nuevo enlace covalente entre ellos, hasta eventualmente formar una red tridimensional.²

El tipo de reacción que predominará en la reticulación con peróxidos depende de dos factores principales, la naturaleza del átomo de hidrógeno más reactivo y las características de la unidad repetitiva del polímero, si presenta dobles enlaces o no. El PELBD no tiene dobles enlaces en su unidad repetitiva, y presenta ramificaciones cortas cada 50 átomos de carbono aproximadamente. El mecanismo propuesto para la reticulación del PELBD se muestra en la figura 1.2.

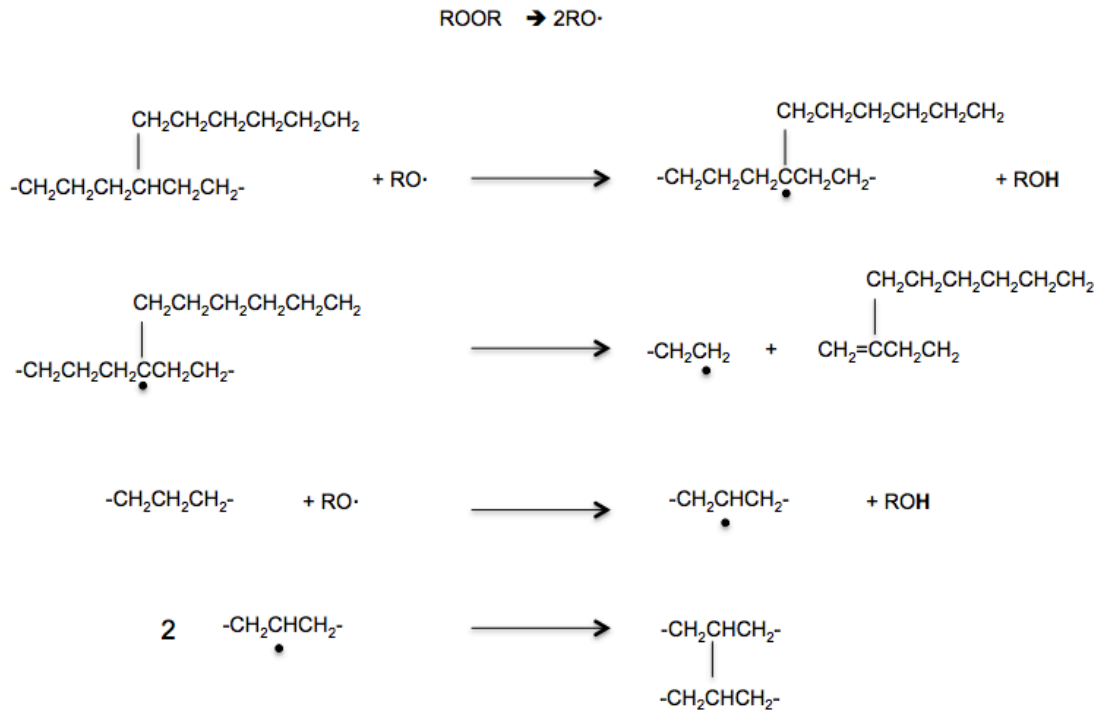


Figura 1.2 Mecanismo de la reacción de reticulación del PELBD empleando peróxidos orgánicos: Mecanismo de escisión de cadenas y de reticulación.

Diversos autores han llegado a la conclusión de que esta red tridimensional mejora las propiedades mecánicas del material en aplicaciones de recubrimiento de cable o tuberías, sin embargo, no se tiene información sobre el efecto que tiene sobre las propiedades de la película de PELBD para aplicaciones de empaque flexible o embalaje industrial, por lo que el objetivo principal de este estudio es establecer la línea base para el futuro desarrollo de esta innovación.^{2,3,4}

2. Objetivo del Proyecto

2.1 Objetivo Principal

Este trabajo de investigación forma parte de un proyecto liderizado por el departamento de Technical Service & Development de Dow Chemical Ibérica, grupo que invierte gran cantidad de recursos y tiempo en el desarrollo de innovaciones que puedan surgir como futuras soluciones dirigidas a la industria del embalaje. El objetivo principal de este Trabajo Final de Master (TFM) es el estudio de la reacción de reticulación en filmes de polietileno lineal de baja densidad empleando un compuesto en base a peróxido orgánico como agente reticulante y establecer una línea base para futuros desarrollos relacionados con este tema.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcanzar el objetivo principal del presente TFM se han planteado los siguientes objetivos específicos.

- Establecer criterios para la selección de una resina base adecuada para la reacción de reticulación.
- Identificar un rango adecuado de concentración de peróxido para impartir un ligera reticulación en el filme de polietileno.
- Estudiar el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre las procesabilidad del DOWLEX XZ89446 y ofrecer soluciones que puedan mejorar este proceso.
- Estudiar el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre las propiedades mecánicas de un filme de DOWLEX XZ89446.
- Proponer soluciones para seguir avanzando en el desarrollo de esta innovación.

3. Parte Experimental

3.1 Materiales

La poliolefina utilizada como material base en la formulación de los filmes fue el polietileno lineal de baja densidad DOWLEX XZ89446 suministrado por Dow Chemical Co.; sintetizado con 1-octeno como comonomero, densidad de 0,916 g/cm³ determinada según la norma ASTM D792, con un índice de fluidez 2.0 g/10min medido según el método descrito en la norma ASTM D1238-

El agente reticulante HFDK-4201 NT (IF 2.1g/10min, densidad de 0,921 g/cm³ y temperatura de fusión entre 116 y 140°C) compuesto de >97% polietileno (no especifica su clasificación), <2,5% peróxido de bis(alpha-alpha-dimetilbencilo) y <0,5% 2,2'-Tiobis(4-metilo-6-tert-butilfenol) fue sintetizado y suministrado por The Dow Chemical Company.

3.2 Extrusión Reactiva

Se obtuvieron cuatro filmes de DOWLEX XZ89446 cuya formulación variaba en función del contenido de peróxido de bis(alpha-alpha-dimetilbencilo). La tabla 3.1 contiene las muestras estudiadas en este trabajo de investigación.

Tabla 3.1 Formulación de las muestras ensayadas.

Muestra	Formulación	Descripción
1	DOWLEX XZ89446	Referencia
2	DOWLEX XZ89446 + 0,025%	Bajo w% PO
3	DOWLEX XZ89446 + 0,030%	Mediano w% PO
4	DOWLEX XZ89446 + 0,040%	Alto w% PO

La extrusión de las muestras de 50 µm de espesor se realizó empleando una extrusora de película tubular monocapa Collin (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Germany) del laboratorio de fabricación del departamento de Technical Service & Development de Dow Chemical Co. Este equipo cuenta con un husillo de 30mm de diámetro, una relación L/D de 25 y una apertura de cabezal de 0.8mm. El perfil de temperaturas empleado fue 140, 150, 155, 155, 155°C, y una temperatura de cabezal de 155°C, mediante el cual se obtuvo una temperatura

de fundido de 156°C. Velocidad de rotación de husillo de 48rpm y una velocidad de halado de 4,0 m/min de los rodillos y un output de aproximadamente 4kg/hr.

3.3 Métodos de Caracterización

Una vez obtenidas las muestras se dejaron reposar durante 40 horas en condiciones controladas de 23°C temperatura ambiente y una humedad relativa de 50%. Transcurrido este período, las muestras fueron caracterizadas a través de los siguientes ensayos.

3.3.1 Índice de Fluidéz

El ensayo de índice de fluidez se llevó a cabo en el equipo CEAST RheoIndex, a una temperatura de 190°C y una velocidad recorrido de las pesas de 20mm/s, empleando de 5 gramos de muestra según el procedimiento de la norma ASTM D1133.

3.3.2 Resistencia al Impacto

Para determinar la resistencia al impacto de los filmes, un dardo con pesas entre 0.05 y 2 kg, se dejó caer libremente desde una altura de 660 ± 10 mm sobre una superficie de 38 ± 1 mm de diámetro de filme, debidamente sujeta con mordazas, utilizando el equipo CEAST Dart Drop Impact tester. Se determinó la resistencia al impacto según el método de la escalera de Bruceton, realizando al menos 20 impactos, según lo descrito para el método A en la norma ISO 7765-1/1998.

3.3.3 Ensayo de Tensión

Los filmes obtenidos fueron troquelados para obtener cintas de 15mm de ancho, 200mm de largo y una separación entre marcas de ensayo de 150mm. Tanto para la dirección máquina como transversal, el módulo de Young, el esfuerzo y deformación a fluencia, el esfuerzo y deformación máximos, el esfuerzo y deformación a ruptura y la tenacidad fueron determinados empleando una velocidad de deformación de $500\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando el equipo Instron 4301 CN con una celda de 100N acoplada, según lo descrito en la norma ASTM 527-3.

3.3.4 Propagación de la Grieta

Los filmes obtenidos se troquelaron para probetas de radio constante, tanto en la dirección máquina como transversal del filme. La muestra se colocó en el equipo CEAST Dart Drop Impact Tester sujeta por mordazas. Una cuchilla incorporada al equipo se utilizó para crear un corte en la probeta que termina 43 mm antes del extremo de la misma. El péndulo se liberó para propagar la hendidura a través de los 43mm restantes. La pérdida de energía por el péndulo se utiliza para calcular una fuerza de desgarro media como lo establece la norma ASTM D1922-09. Se reporta la fuerza promedio para la propagación de la grieta y su respectiva desviación.

3.3.5 Resistencia a la Penetración

La fuerza, elongación y energía de penetración fueron determinadas sobre una superficie de filme de 150mm x 150mm, empleando una velocidad de deformación de $250\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando el equipo Instron 5564 con una celda de 1KN acoplada, según lo descrito en la norma ASTM D5748-95

4. Resultados y Discusión

4.1 Selección de Resina Base

El primer parámetro a tomar en cuenta para el estudio de la reacción de reticulación en filmes de polietileno lineal de baja densidad es la selección de una resina base adecuada. Conocer el mecanismo de la reacción de reticulación entre el peróxido y un polímero lineal ramificado es de gran importancia para la selección del material base adecuado.⁵

Según la literatura, uno de los efectos de la reacción de reticulación es el incremento en el peso molecular del polímero, por lo que se debe tener en cuenta que su viscosidad puede aumentar considerablemente pudiendo traer problemas de procesabilidad.^{6,7}

En segundo lugar, diferentes autores han determinado que la reacción de reticulación se alcanza más fácilmente en polímeros de elevado peso molecular debido a que la proximidad entre las cadenas hace que la red tridimensional sea formada con puentes conectores de menor longitud.^{3,7}

Teniendo en cuenta estos dos factores, resulta evidente que el parámetro determinante para seleccionar una resina base adecuada es el peso molecular. De modo que, a partir de misma concentración de agente reticulante, un polímero con elevado peso molecular podría ser más propenso a sufrir una sobre-reticulación que imposibilite el procesamiento del mismo, en comparación a un polímero de bajo peso molecular.

Entonces, con el objetivo de evitar una sobre-reticulación, se decidió emplear como resina base el polietileno lineal de baja densidad DOWLEX XZ89446, que cuenta con índice de fluidez de $2.0 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$, un valor relativamente alto, el cual es una medida indirecta de que es una resina de bajo peso molecular.

4.2 Temperatura de Procesamiento

En la ficha técnica del agente reticulante, el fabricante especifica que la temperatura de extrusión recomendable para el procesamiento del aditivo no debe superar 140°C . En vista a esta limitante, se escogió un perfil de temperatura diseñado para alcanzar una

temperatura de fundido lo más cercana posible al rango recomendado. Sin embargo, no fue posible disminuir la temperatura de procesamiento más allá de 150°C.

4.3 Concentración de Peróxido

El agente reticulante empleado es el compuesto HFDK-2401 NT, el cual es un concentrado de polietileno (>97%) con peróxido de bis(alpha-alpha-dimetilbencilo) (<2,5%) y 2,2'-Tiobis(4-metilo-6-tert-butilfenol) (<0,5%). El problema reside en que no fue posible encontrar en la literatura el uso de peróxidos orgánicos como agentes reticulantes de filmes para aplicaciones de películas flexibles, por lo que se tuvo que determinar la concentración adecuada de peróxido en base a las concentraciones empleadas para otras aplicaciones. La única referencia que se manejaba era que Dow Chemical Co. emplea este compuesto para la elaboración de recubrimiento de cables en el rango de 1,8 y 2,5 %, en donde usualmente se alcanzan grados de reticulación superiores a 75%.

Partiendo de la premisa de lograr un ligero entrecruzamiento en un filme de polietileno lineal de baja densidad, se decidió extruir a 155°C una mezcla de DOWLEX XZ89446 con 0,25% de peróxido, diez veces menos cantidad que la empleada en recubrimientos. En este primer acercamiento se observó que esta concentración de peróxido provocó una disminución tan marcada en la viscosidad del DOWLEX XZ89446 que le fue imposible fluir a través del cabezal, por lo que se concluyó que se había alcanzado la condición de sobre-reticulación y que el rango adecuado de peróxido era inferior a 0,25%. En vista a los resultados observados, se decidió disminuir diez veces la concentración de peróxido en la formulación y se realizó una segunda extrusión con 0,025% de peróxido. En este caso fue posible obtener un filme procesable. Se planteó la posibilidad de reducir aún más la concentración de peróxido, pero ya se había alcanzado el límite de dispersión del equipo. De igual manera se incrementó progresivamente la concentración de peróxido hasta alcanzar el límite superior en 0,05%, en donde el film empezaba a mostrar sobre-reticulación. En vista a estos resultados, se determinó que las concentraciones a evaluar serían 0,025%; 0,030% y 0,040%.

4.4 Observaciones Experimentales

Durante el proceso de extrusión de película tubular de las muestras se observaron diferencias entre el procesamiento del filme de DOWLEX XZ89446 puro y el procesamiento de los filmes en cuya formulación contaban con 0,025%; 0,030% y 0,040% en peso

de peróxido. En este capítulo se mencionan observaciones experimentales reportadas durante el procesamiento de las muestras con el objetivo de identificar las posibles causas que conllevaron a la manifestación de dichas diferencias y realizar un análisis que permita comprender el efecto que tiene la concentración de peróxido en la procesabilidad del DOWLEX XZ89446 y así establecer una línea base de estudio para futuros desarrollos relacionados al tema.

Este apartado se divide en dos categorías principales: diferencias observadas durante el procesamiento y diferencias en las características del filme.

4.4.1 Diferencias observadas durante el procesamiento

- Variación de presión de fundido

La presión de fundido es uno de los parámetros característicos del proceso de extrusión de película tubular, y puede entenderse como la resistencia que ofrece el material fundido a fluir a través de la extrusora hasta que fluye a través de la boquilla. Durante el procesamiento de las muestras, la presión en fundido fue incrementando a medida que la cantidad de peróxido aumentaba en la formulación. Los valores observados se reportan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Efecto de la concentración de peróxido en la presión en fundido durante el proceso de extrusión de película tubular.

Formulación	Presión de Fundido (Kg-cm ⁻²)
DOWLEX XZ89446	273
DOWLEX XZ89446 + 0,025%	281
DOWLEX XZ89446 + 0,030%	288
DOWLEX XZ89446 + 0,040%	298

De la tabla anterior se puede concluir que, bajo las condiciones de procesamiento empleadas, la presión de fundido tiende a aumentar linealmente en relación a la cantidad de peróxido presente en la formulación, es decir, a medida que mayor cantidad de peróxido reacciona con el DOWLEX XZ89446, más trabajo tiene que realizar el extrusor para trasladar el material fundido desde la zona de alimentación a la boquilla. ⁹

La presión de fundido es un parámetro que depende de variables del procesamiento tales como, velocidad de giro del husillo, geometría del husillo, la presencia de platos rompedores dentro de la extrusora, de la presencia de defectos en la boquilla, entre otros, y también de características propias del material, como por ejemplo la viscosidad. Teniendo en cuenta que se utilizó el mismo extrusor para la obtención de las muestras, se podrían descartar las variables de procesamiento como causantes de este incremento de presión, por lo que sería un aumento en la viscosidad del material la causa de la subida en la presión de fundido.

- Flujo variable a través de la boquilla

Durante la extrusión de las muestras con 0,025%; 0,030%; 0,040% de peróxido, se pudo apreciar el fenómeno de flujo variable de material a través de la boquilla, el cual no ocurrió durante el procesamiento de la muestra control. Según la literatura, este fenómeno corresponde a una fluctuación de aproximadamente $\pm 15\%$ en el valor de presión de fundido medido por el equipo, que ocurre de manera aleatoria y que usualmente se mantiene por períodos de alrededor de diez segundos. El defecto de flujo variable a través de la boquilla puede repercutir en el control de espesor de los filmes extruidos, defecto que se analizará en el siguiente apartado.

Existen dos causas principales a este fenómeno: inestabilidad en la alimentación o una fusión no homogénea. Cuando el material es alimentado a través de la tolva y por algún motivo realiza un recorrido errático a través del husillo, se originan fluctuaciones en la presión de fundido a medida que el material se desplaza a lo largo del barril de la extrusora hasta llegar a la cabeza del extrusor. Este comportamiento puede ocurrir cuando el material introducido en la extrusora funde prematuramente en la zona de alimentación y se adhiere al husillo en lugar de hacerlo sobre las paredes del barril. El material adherido al husillo no fluye correctamente y actúa como acumulador de presión. La presión de fundido aumenta hasta que incrementa de tal manera que logra desplazar esa masa fundida adherida al husillo, transmitiendo una mayor presión a los sensores del equipo, pero que, al salir por la boquilla, la presión tiende a normalizarse dando como resultado la fluctuación de presión de fundido reportada. Teniendo en cuenta que la temperatura de fusión HFDK-4201 NT está ubicada entre 114 y 140°C y la temperatura de la zona de alimentación era 140°C, es posible que una vez en contacto con la zona de alimentación, el agente reticulante haya fundido de manera prematura, adhiriéndose al husillo provocando las fluctuaciones en la presión reportadas por el equipo a medida que realizaba su recorrido hacia la boquilla. Una posible solución para este defecto consiste en modificar el perfil de temperatura sobre el

cual trabaja la extrusora tomando en cuenta las limitaciones que tiene la temperatura de fusión del agente reticulante.^{10,11}

Una fusión inestable es otro factor que puede originar flujo variable. Sin embargo, este fenómeno se evidencia por un cambio drástico en el output del extrusor debido a la ruptura del lecho sólido de material en su recorrido por el barril de la extrusora, deteniendo inmediatamente el flujo de material a través del cabezal. Este comportamiento no fue observado durante el procesamiento de las muestras, por lo que el flujo variable a través de la boquilla se puede atribuir entonces a material fundido adherido al tornillo debido a la diferencia de puntos de fusión entre el agente reticulante y el material base.¹²

4.4.2 Características del filme

- Fractura en fundido

Durante la extrusión de las muestras en cuya formulación contenían 0,025%; 0,030% y 0,040% de peróxido, se pudo apreciar el fenómeno de fractura de fundido, el cual no se observó en la muestra control.

Este defecto se manifiesta cuando el polímero fundido es sometido a un esfuerzo de cizalla superior al esfuerzo crítico a medida que fluye a través de la boquilla de la extrusora. El esfuerzo crítico de cizalla es directamente proporcional a la viscosidad del polímero, y la tasa de deformación. La tasa de deformación es un factor que viene determinado por la velocidad de giro del extrusor y la geometría de la boquilla, entonces, teniendo en cuenta que estos parámetros se mantuvieron constantes durante el procesamiento de todas las muestras, es posible inferir que el fenómeno de fractura en fundido se manifiesta debido a un cambio significativo en la viscosidad del material como consecuencia de la reacción entre el DOWLEX XZ89446 y el peróxido.¹³

Como se dijo anteriormente, un aumento relativamente importante en la viscosidad del material base podría traer como consecuencia un incremento en el esfuerzo de cizalla que experimenta el polímero al fluir a través de la boquilla. Según la literatura, la reacción entre el polietileno lineal de baja densidad y el peróxido conlleva al incremento del peso molecular del material, lo que a su vez se traduce en un incremento en la viscosidad.¹¹ En base a esta observación, se puede inferir que las concentraciones de peróxido empleadas en este proyecto son suficientes para causar cambios importantes en las propiedades reológicas del

material, de manera que el esfuerzo de cizalla generado es superior al esfuerzo crítico, promoviendo el defecto de fractura en fundido.¹³

Para solucionar el problema de fractura en fundido para filmes reticulados, se proponen dos acercamientos: disminuir la viscosidad del material o disminuir la tasa de deformación.

En la industria, la solución más común para solucionar el problema de fractura en fundido es incrementar la temperatura de procesamiento, de modo que la viscosidad del polímero disminuya y el esfuerzo de cizalla en la salida de boquilla reduzca. Probablemente esta solución no sea la más adecuada, debido a dos factores: la temperatura de procesamiento recomendada del HFDK-4201 NT esta ubicada entre 116-140°C, por lo que operar a mayor temperatura podría derivar en problemas de procesabilidad; en segundo lugar, la cinética de la reacción de reticulación depende de la temperatura, por lo que teóricamente, a mayor temperatura una reticulación más densa es alcanzada, lo que traería como consecuencia mayor viscosidad en el sistema promoviendo la fractura en fundido.¹⁴

Otro acercamiento para evitar la fractura en fundido se basa en emplear ayudantes de procesamiento como por ejemplo oligómeros, ceras, cargas minerales, entre otros, que funcionen como lubricante y faciliten el flujo del polímero a través de la boquilla, disminuyendo el esfuerzo de cizalla al fluir a través de la boquilla.¹⁴

A su vez, una disminución en la tasa de deformación puede alcanzarse aumentando la tolerancia de la boquilla, de modo que el polímero tenga más espacio para fluir y sufra un menor esfuerzo de cizalla. También es posible disminuir la tasa de deformación reduciendo la velocidad de giro del husillo.

- Variación de espesores

Dentro del proceso de extrusión de filmes de película tubular, uno de los objetivos más importantes es lograr obtener un filme que cumpla con la especificación de espesor deseada. Se pudo determinar que las muestras con 0,025%; 0,030% y 0,040% mostraron una mayor variabilidad en el espesor promedio, tanto en la dirección máquina como transversal, en relación a la muestra control.

Las causas que provocan una alta variabilidad en el espesor de un filme se pueden clasificar en dos grupos: que dependen del tiempo o que dependen de la posición.

Las causas que dependen del tiempo provocan variabilidad de espesor en la dirección máquina del filme. Entre las causas más comunes se encuentra el defecto flujo variable a través de la boquilla, ya que si el output no es constante, por lo explicado anteriormente, el espesor del filme tampoco lo será ya que la velocidad de halado se mantuvo siempre igual. Cambios en la temperatura de fundido durante el procesamiento podrían provocar alteraciones en la tasa de flujo de material a través de la boquilla, modificando el espesor final del material, sin embargo, este comportamiento no fue reportado durante el procesamiento de las muestras. Por último, se debe considerar la inestabilidad de la burbuja como posible causa para la variación de espesores, es decir, cambios en la forma y dimensiones de la burbuja con el tiempo. Se pudo observar experimentalmente, como la burbuja de las muestras con peróxido eventualmente, y de manera aleatoria, mostraban cierta inestabilidad, lo que trajo como consecuencia una variabilidad en los espesores en dirección máquina. Por otro lado, las causas que dependen de la posición provocan variabilidad de espesor en la dirección transversal del filme. Estas pueden resumirse en características asociadas a la boquilla como por ejemplo, una boquilla no centrada correctamente, un enfriamiento no homogéneo de la boquilla o en características del material como por ejemplo una velocidad no uniforme del fundido a través de la boquilla. ¹⁵

Teniendo en cuenta que la posición del cabezal y que el sistema de enfriamiento se mantuvieron invariables durante el procesamiento, se puede entender entonces que la reacción del peróxido con el material base afectó la velocidad de salida de material a través de la boquilla. Como se ha venido comentando, la reacción entre el peróxido y el DOWLEX XZ89446 pudo haber incrementado considerablemente la viscosidad del material, provocando que cualquier defecto de la boquilla, que impidiera el flujo normal de material, se intensificara debido a la poca fluidez del material, provocando que la velocidad de salida del material a través de la boquilla no fuera homogénea y en consecuencia se obtuvieran filmes con una importante variabilidad de espesores. Este problema puede tener la misma solución que se propuso para evitar la fractura en fundido. Incrementar la tolerancia de la boquilla podría permitir que el material fluyera con menos dificultad, de manera que la velocidad de salida sea un poco más homogénea.

- Propiedades ópticas

Durante el procesamiento de las muestras resultó evidente cómo el DOWLEX XZ89446 perdió transparencia progresivamente a medida que el contenido de peróxido era mayor en

la formulación, pasando de un filme transparente en la muestra control a un filme muy opaco para la muestra con 0,040% peróxido.

La causas que provocan la pérdida en propiedades ópticas de un filme pueden dividirse en dos grupos: debido a las características del material o por las condiciones de procesamiento.

Procesar materiales contaminados, por ejemplo, con impurezas o restos de solventes, pueden conllevar a la pérdida de propiedades ópticas. En segundo lugar, procesar materiales no compatibles entre sí, puede provocar un mezclado deficiente o la presencia de dos fase, que, al tener diferentes índices de refracción, provocarán un deterioro en las propiedades ópticas del filme. Sin embargo, los filmes obtenidos no presentaron rastros de impurezas o de separación de fases, por lo que causa de la pérdida de propiedades ópticas debe encontrarse en las condiciones de procesamiento.¹⁵

En cuanto a las características del procesamiento, la causa más común que provoca la pérdida de transparencia es una inadecuada tasa de enfriamiento. Este es un parámetro que depende de la temperatura del aire empleado en el sistema de enfriamiento de la burbuja y de la ubicación, o altura, de la línea de enfriamiento y que puede afectar la textura de la superficie del filme. A su vez, la tasa de enfriamiento incide en la relajación de las cadenas poliméricas en la superficie de la burbuja a medida que el material fluye a través de la boquilla hacia el sistema de halado; si la tasa de enfriamiento no es la adecuada, puede generarse textura en la superficie del filme, trayendo como consecuencia la pérdida de transparencia del material.

Entonces, se podría relacionar la pérdida de propiedades ópticas por el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre la relajación de las cadenas del DOWLEX XZ89446. Según la literatura, a medida que el peso molecular incrementa, mayor es el tiempo de relajación que necesitan las cadenas para no formar irregularidades en la superficie del filme, de modo que el aumento de peso molecular del DOWLEX XZ89446, promovido por la reacción con el peróxido, puede haber provocado que la tasa de enfriamiento empleada no haya aportado suficiente tiempo de relajación provocando la aparición de textura en la superficie.¹³

4.5 Determinación de las propiedades de los filmes obtenidos.

Para un correcto análisis de las propiedades del filme se deben tener en cuenta los factores explicados en el apartado anterior, ya que éstos pueden afectar de manera significativa las propiedades de los filmes obtenidos.

Se llevó a cabo la determinación de las propiedades de los filmes obtenidos. Los resultados y el análisis de los mismos se presentan en el siguiente apartado con el objetivo de establecer una línea base para el entendimiento de la reacción de reticulación en filmes de polietileno lineal de baja densidad, usando peróxido como agente reticulante.

4.5.1 Índice de Fluidez

El índice de fluidez (IF) es un valor que refleja la capacidad de fluidez de un polímero termoplástico en estado fundido. Este parámetro está estrechamente relacionado con el peso molecular del material, de manera que bajo un mismo esfuerzo de deformación o cizalla, un polímero de elevado peso molecular ofrecerá mayor resistencia a fluir en comparación a uno de menor peso molecular. Las cadenas de un polímero en estado fundido adoptan una conformación de ovillo aleatorio, por lo que un polímero de elevado peso molecular tiene una mayor densidad de enredos moleculares que dificultan la fluidez del material, disminuyendo su IF.

Se determinó el valor de IF para cada una de las muestras obtenidas con el objetivo de analizar el efecto que tiene el incremento en la concentración de peróxido sobre el índice de fluidez del DOWLEX XZ89446. La figura 4.1 contiene los resultados obtenidos.

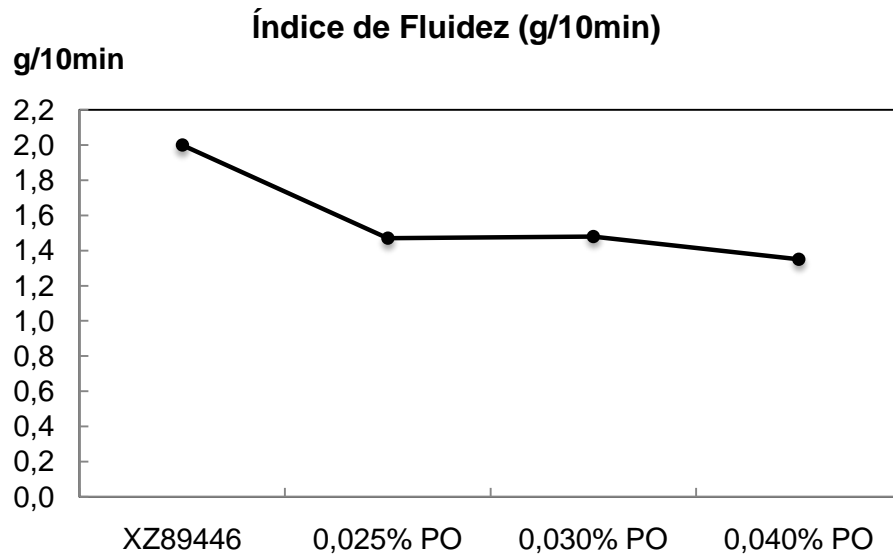


Figura 4.1 Variación del índice de fluidez del DOWLEX XZ89446 y de la presión del fundido en función a la concentración de peróxido.

A medida que incrementa el contenido de peróxido se aprecia como el IF del DOWLEX XZ 89446 tiende a disminuir. Esto es una medición indirecta de que el peso molecular del material base aumentó en función de la concentración de peróxido. Como se dijo anteriormente, la reacción de reticulación en un polímero termoplástico trae como consecuencia el aumento del peso molecular como consecuencia de la creación de nuevos enlaces covalentes entre las cadenas del DOWLEX XZ89446, que intensifican el efecto de los enredos moleculares, limitando su índice de fluidez. El comportamiento mostrado en la figura anterior permite inferir que la cantidad de enlaces covalentes generados durante la reacción de reticulación depende de la concentración de peróxido presente en la formulación, por lo que una mayor cantidad de peróxido trae como consecuencia un mayor grado de reticulación

El mecanismo de la reacción de reticulación, explicado en el apartado 1 (figura 1.2), puede seguir dos rutas: la formación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas, aumentando el peso molecular del material, o una reacción de escisión de cadenas, lo que provocaría el efecto contrario. El hecho de que el peso molecular del material base haya tendido a incrementar en función de la concentración de peróxido puede significar que la reacción de reticulación es el mecanismo que predomina durante la reacción de reticulación promovida por el peróxido y no la escisión de cadenas.^{2,14}

El comportamiento observado en el ensayo de índice de fluidez sostiene la hipótesis de que las principales diferencias de procesabilidad observadas durante la extrusión de las

muestras, como por ejemplo, el aumento en la presión de fundido, la fractura en fundido y pérdida de propiedades ópticas, se manifestaran debido al incremento en el peso molecular del DOWLEX XZ89446 promovido por la concentración de peróxido en la formulación de los filmes.

4.5.2 Resistencia al Impacto

La figura 4.2 muestra el efecto que tiene el incremento en la concentración de peróxido sobre la resistencia al impacto del DOWLEX XZ89446.

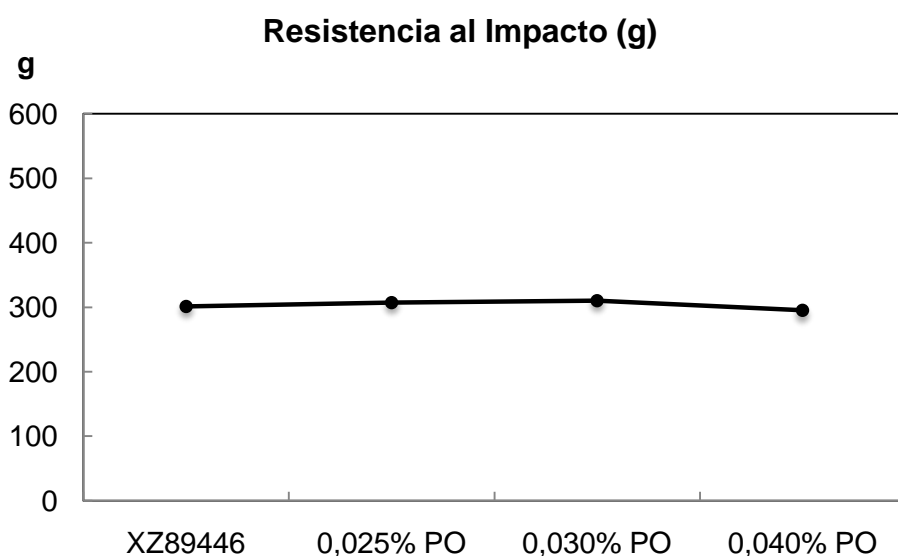


Figura 4.2 Variación de la resistencia al impacto del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido.

De la figura anterior se puede observar que la resistencia al impacto del DOWLEX XZ89446 no varía de manera significativa en función de la concentración de peróxido presente en las formulaciones ensayadas, ya que los valores reportados se encuentran dentro del 10% de margen de error del ensayo.

En base a estos resultados, se puede inferir que los nuevos enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas del DOWLEX XZ89446 formados durante la reacción de reticulación, en el rango empleado de concentración de peróxido, no influyen en la capacidad del material de absorber la energía del impacto.

4.5.3 Ensayo de Tensión

A través del ensayo de tensión se puede estudiar el comportamiento del filme cuando es sometido a un estiramiento a una velocidad de deformación constante. Se determinaron las propiedades de tensión de los filmes obtenidos tanto en dirección máquina como en transversal con el objetivo de analizar el efecto que tiene la concentración de peróxido sobre las propiedades del DOWLEX XZ89446, los resultados se presentan en los siguientes apartados.

4.5.3.1 Esfuerzo de Ruptura

El esfuerzo de ruptura refleja la carga máxima que es capaz de soportar el material antes de producirse la falla. Las figuras 4.3 y 4.4 contienen los resultados de esfuerzo máximo obtenidos para los filmes ensayados en función de la concentración de peróxido empleado como agente reticulante.

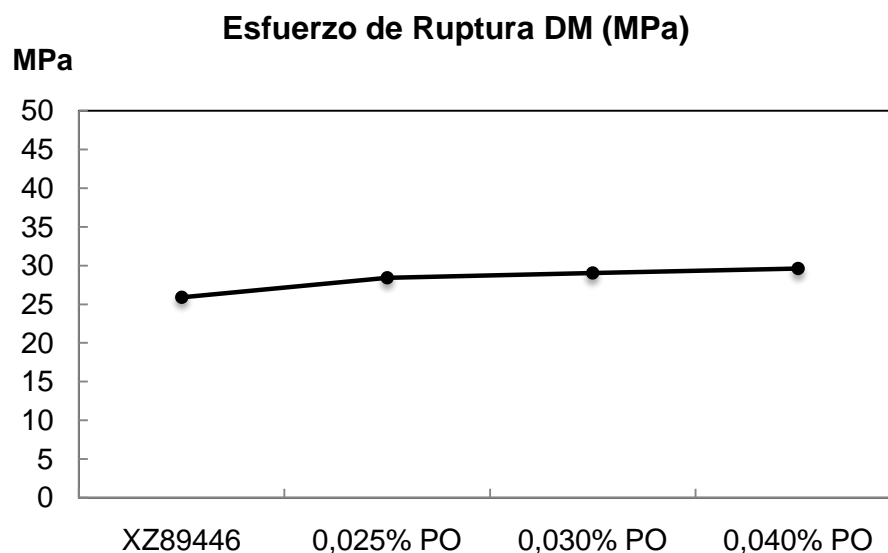


Figura 4.3 Efecto de la concentración de peróxido sobre el esfuerzo de ruptura en dirección máquina del DOWLEX XZ89446.

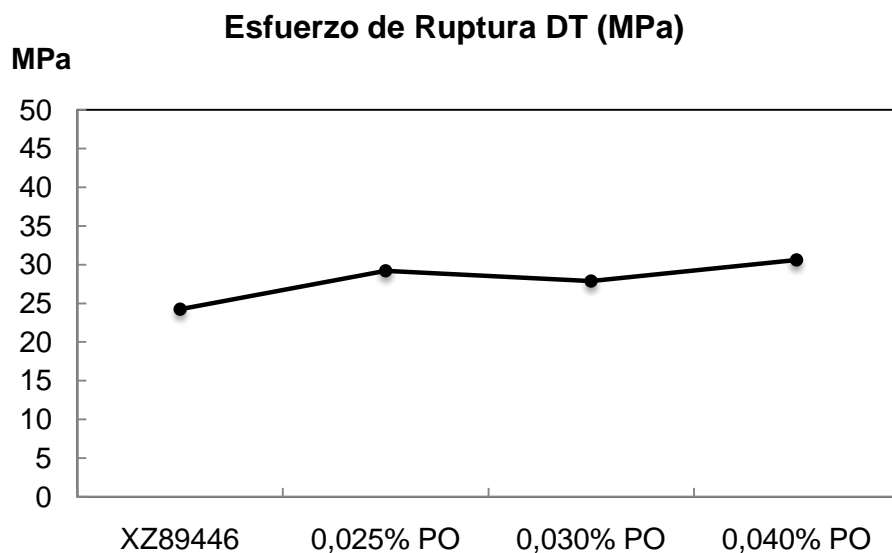


Figura 4.4 Efecto de la concentración de peróxido sobre el esfuerzo de ruptura en dirección transversal del DOWLEX XZ89446.

Los valores contenidos en las figuras 4.3 y 4.4 muestran como el esfuerzo a ruptura del DOWLEX XZ89446, tanto en dirección máquina como transversal, incrementa ligeramente a medida que el contenido de peróxido es mayor en la formulación.

4.5.3.2 Deformación a Ruptura

Las figuras 4.5 y 4.6 contienen los valores de deformación a ruptura de los filmes obtenidos, tanto en dirección máquina como transversal, en función de la cantidad de peróxido presente en la formulación.

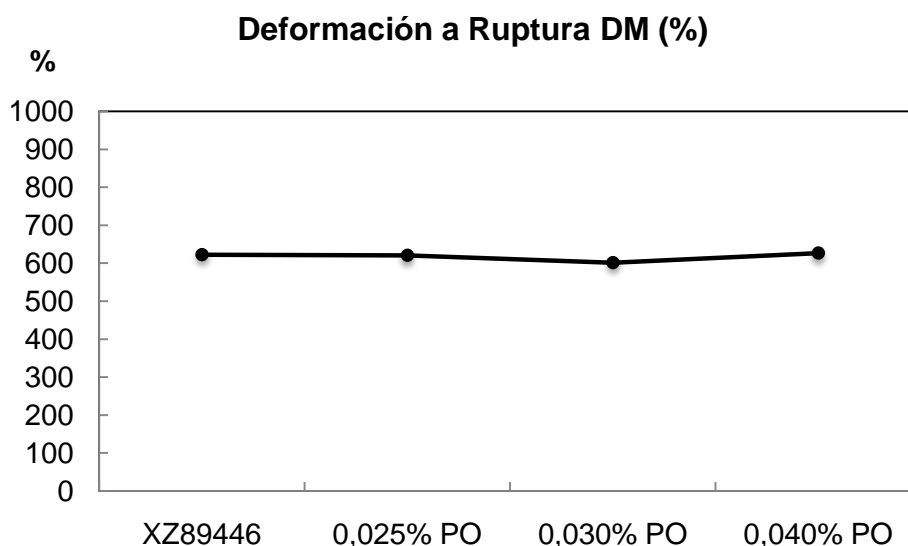


Figura 4.5 Efecto de la concentración de peróxido sobre la deformación a ruptura en dirección máquina del DOWLEX XZ89446.

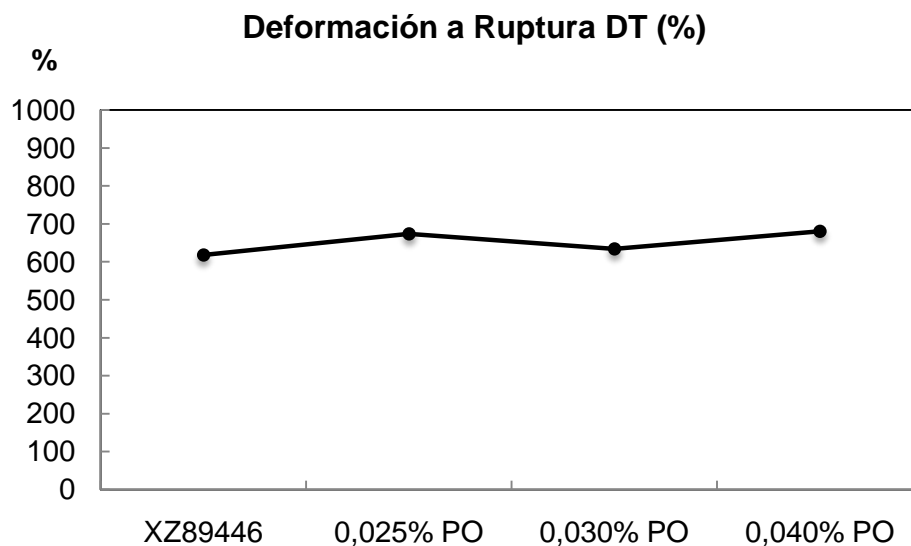


Figura 4.6 Efecto de la concentración de peróxido sobre la deformación a ruptura en dirección transversal del DOWLEX XZ89446.

Según lo observado en la figura 4.5, las concentraciones de peróxido empleadas en este trabajo de investigación no parecen tener un efecto determinante en la deformación máxima del DOWLEX XZ89446 en dirección máquina. Sin embargo, el comportamiento mostrado en la figura 4.6 permite observar como la deformación máxima del material base en dirección transversal tiende a aumentar por encima del 10% con las cantidades de peróxido utilizadas en la formulación.

4.5.3.3 Tenacidad

La tenacidad es un valor que refleja la energía absorbida el material antes de presentar la fractura. Las figuras 4.7 y 4.8 contienen los valores de tenacidad obtenidos para los filmes ensayados, tanto en dirección máquina como transversal, en función de la cantidad de peróxido.

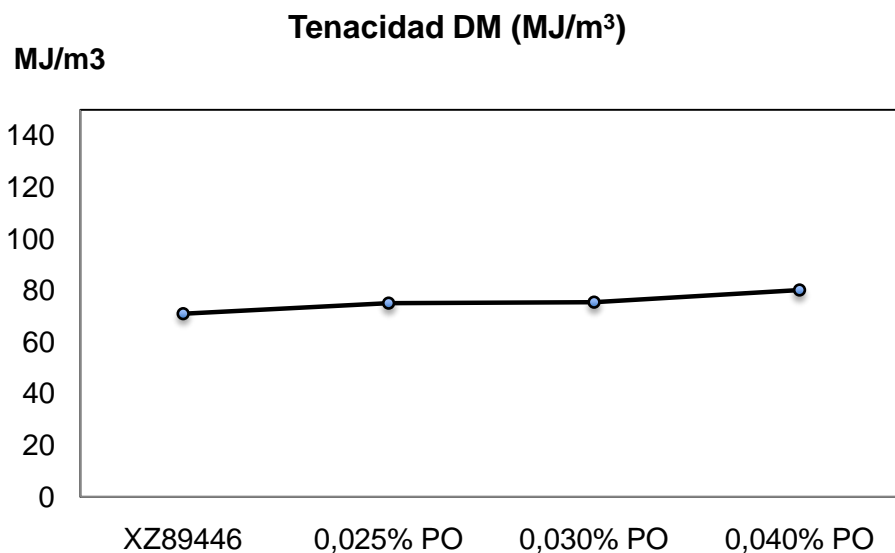


Figura 4.7 Variación de la tenacidad en dirección máquina del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido.

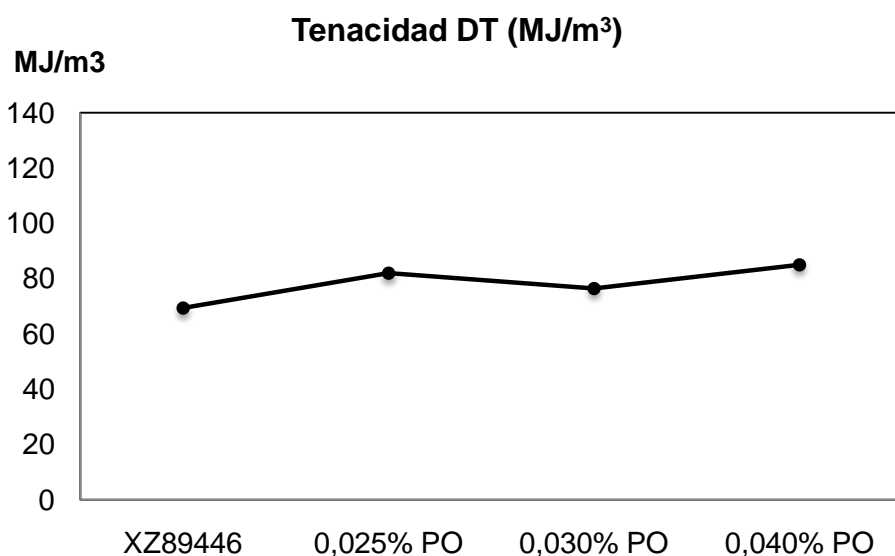


Figura 4.8 Variación de la tenacidad en dirección transversal del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido.

Los valores contenidos en las figuras 4.7 y 4.8 muestran como la tenacidad del DOWLEX XZ89446 tiende a incrementar ligeramente a medida que la concentración de peróxido es mayor, tanto en dirección máquina como en transversal.

Los resultados obtenidos parecen indicar que la reacción de reticulación mejora el desempeño a tensión del DOWLEX XZ89446. Probablemente los nuevos enlaces covalentes, formados durante la reacción de reticulación, permiten al material base soportar una mayor carga de tensión antes de alcanzar la fractura. De igual manera, puede que la

red tridimensional formada sea responsable de impartir una mayor capacidad de deformación al material base.

4.5.4 Propagación de la Grieta

El objetivo de este ensayo es determinar la fuerza promedio requerida para la propagación de una grieta a través de una longitud determinada del filme, tanto en la dirección máquina como transversal. Este parámetro se calcula a partir de la energía requerida por el equipo para propagar la grieta, por lo que cualquier elemento que contribuya a prolongar la distancia que deba recorrer la grieta para desgarrar el material, o de alguna manera dificulte este trabajo, se traducirá en un incremento en la resistencia del material a ser rasgado.

Se llevó a cabo el ensayo de propagación de grieta para determinar el efecto que tuvo la reacción de reticulación sobre la resistencia al rasgado del DOWLEX XZ89446. Las figuras 4.9 y 4.10 contienen los valores de resistencia al rasgo de las muestras obtenidas en dirección máquina y transversal respectivamente.

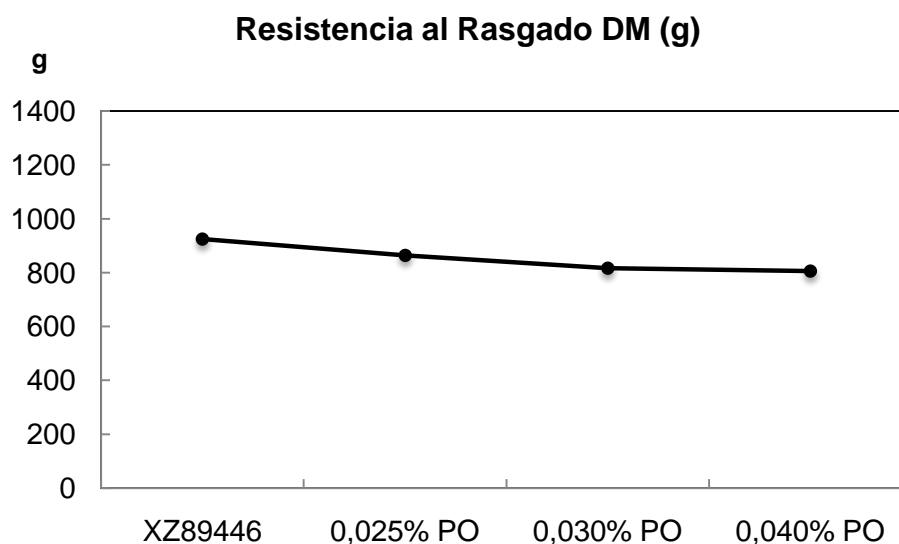


Figura 4.9 Variación de la resistencia a la propagación de la grieta en dirección máquina del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido.

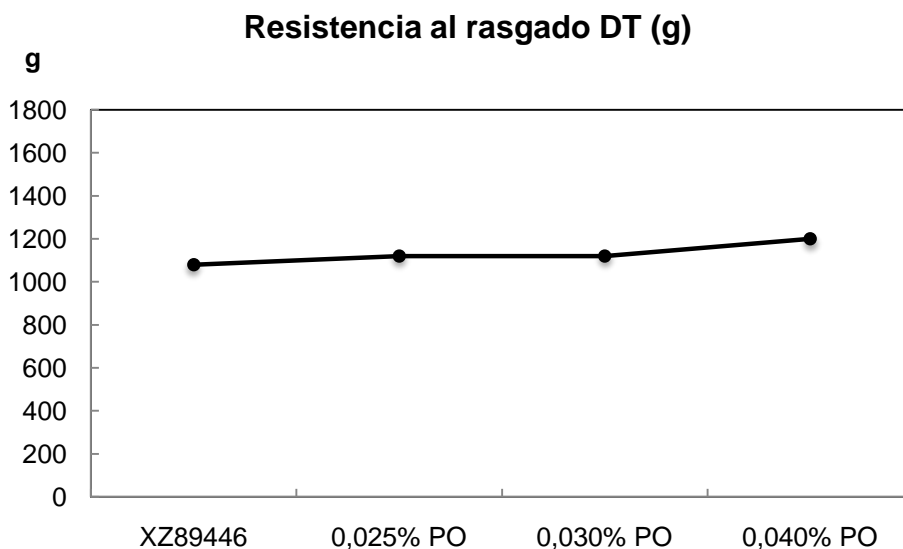


Figura 4.10 Variación de la resistencia a la propagación de la grieta en dirección transversal del DOWLEX XZ89446 en función de la concentración de peróxido.

La figura 4.9 muestra como la fuerza promedio de propagación de grieta del DOWLEX XZ89446 en dirección máquina disminuye a medida que la concentración de peróxido aumenta en la formulación. Por otro lado, la figura 4.10 muestra cómo la resistencia al rasgado de la resina base en dirección transversal tiende a aumentar con la cantidad de peróxido.

Una posible explicación para este comportamiento abarca dos aspectos: el efecto que tengan los nuevos enlaces covalentes entre las cadenas del material base sobre el trabajo necesario para propagar la grieta a lo largo de la probeta. Y en segundo lugar, la orientación impuesta en el filme por consecuencia de la reacción de reticulación, y su efecto sobre la resistencia al rasgado del DOWLEX XZ89446.

En cuanto al primer aspecto, cabe la posibilidad de que los nuevos enlaces covalentes entre las cadenas del DOWLEX XZ89446 dificulten el avance de la grieta durante el rasgado, incrementando la resistencia a la propagación de la grieta en el material tanto en dirección máquina como transversal. Sin embargo, esta hipótesis no explica por qué en dirección máquina la resistencia al rasgado desmejora a medida que la concentración de peróxido es mayor en la formulación. Es por esto que se debe considerar el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre la orientación del filme. Como se explicó en el apartado anterior durante el análisis de la pérdida de transparencia de los filmes en función de la cantidad peróxido, el aumento del peso molecular pudo haber traído como consecuencia una marcada orientación en dirección máquina debido a que el tiempo de relación de las

cadena fue muy limitado, de manera que la orientación impuesta por el flujo del material a través del cabezal y por la fuerza del sistema de halado, se mantuvo durante la solidificación del filme.¹⁶

Como se dijo anteriormente, la resistencia al rasgado de un filme se calcula a partir de la energía que requiere el equipo para propagar la grieta a lo largo del material. Entonces, a medida que la orientación en sentido máquina sea cada vez más importante, es esperado que la energía para propagar la grieta en dirección transversal vaya incrementado debido a que la propagación de la grieta demandaría más energía al tener que romper los enlaces covalentes de las cadenas poliméricas. Lo contrario ocurre para la resistencia al rasgado en sentido máquina, en donde se espera que la energía requerida para propagar la grieta sea menor en función de la orientación del material.

En este sentido es posible inferir que la resistencia al rasgado de los filmes obtenidos, bajo las condiciones de enfriamiento empleadas, depende del grado de orientación impartida como consecuencia de la cantidad de peróxido presente en la formulación.

4.5.5 Resistencia a la Penetración

El ensayo de resistencia a la penetración se llevó a cabo con el objetivo de estudiar el efecto que tiene la reacción de reticulación sobre la resistencia a la penetración del DOWLEX XZ89446. La figura 4.11 contiene los valores obtenidos de resistencia a la penetración de los filmes obtenidos en función de la concentración de peróxido.

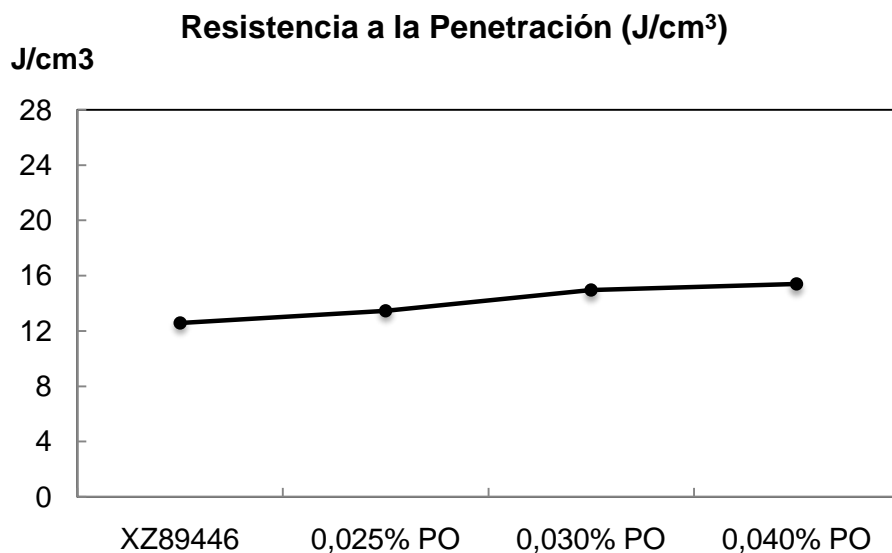


Figura 4.11 Variación de la resistencia a la penetración DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido.

El tendencia mostrada en la figura 4.11 permite inferir que la resistencia a la penetración del DOWLEX XZ89446 mejora a medida que la concentración de peróxido es mayor en la formulación de los filmes.

La resistencia a la penetración es un parámetro que depende de la fuerza requerida por el equipo para seguir penetrando la muestra y la deformación que es capaz de tener el material antes de romper. Por lo que para entender este comportamiento, se debe analizar cada uno de estos factores por separado.

Las figuras 4.12 y 4.13 contienen los valores de fuerza y elongación de penetración de los filmes ensayados en función de la concentración de peróxido.

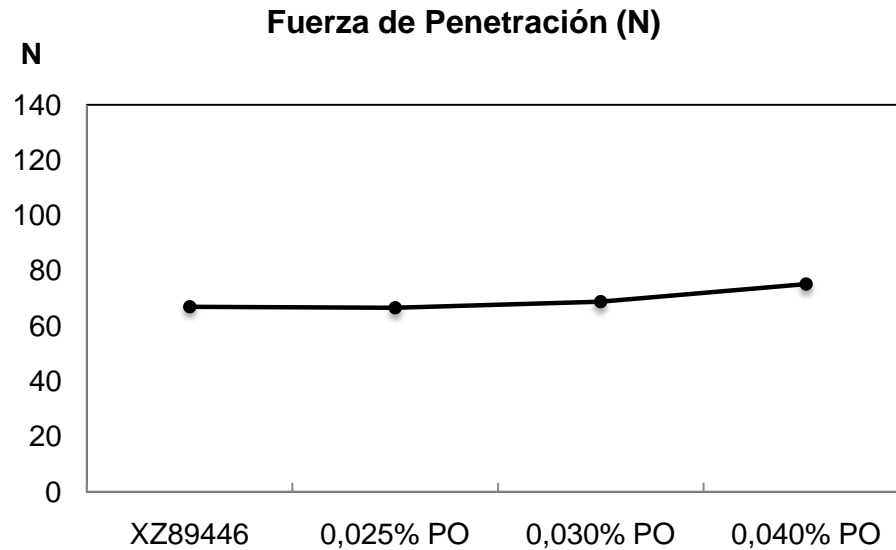


Figura 4.12 Curvas Variación de la fuerza de penetración del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido.

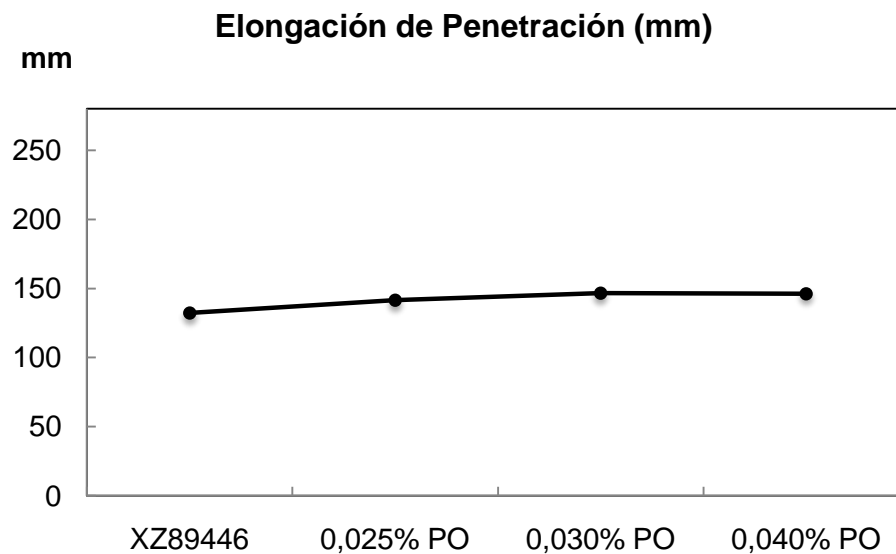


Figura 4.13 Curvas Variación de la elongación de penetración del DOWLEX XZ89446 en función a la concentración de peróxido.

La fuerza de penetración es la fuerza reportada por el equipo al momento de la falla del material. En la figura 4.12 se puede observar como el DOWLEX XZ89446 tiende ligeramente a soportar mayores niveles de carga antes de romper a medida que la concentración de peróxido es mayor.

En cuanto a la elongación de penetración, el comportamiento mostrado en la figura 4.13 parece indicar que a medida que la concentración de peróxido incrementa, la

deformabilidad del DOWLEX XZ89446 aumenta, es decir, la reacción de reticulación permite mejorar la absorción de energía de la resina base por lo que puede deformarse más antes de alcanzar la ruptura.

Luego de analizar ambos comportamientos es posible inferir que la reticulación alcanzada parece incrementar la resistencia a la penetración de la resina base debido a que, de alguna manera, le confiere al material la capacidad de soportar una mayor carga y además le permite alcanzar mayores niveles de deformación antes de la ruptura. Se debe tener en cuenta que la tasa de deformación es relativamente lenta, de modo que el material tiene suficiente tiempo para reorganizarse y asimilar la carga de punzonamiento a la cual es sometido. En este sentido, es posible que los nuevos enlaces covalentes formados durante la reacción de reticulación, permitan una distribución más homogénea de la carga a través de la matriz del polímero, incrementando de esta manera la capacidad de deformación y la fuerza máxima soportable por el material. ^{12,16}

5. Conclusiones

- Fue posible obtener filmes reticulados de PELBD empleando un peróxido orgánico como agente reticulante en un rango entre 0,025 y 0,040% en peso.
- El peso molecular de la resina base es un factor a considerar en la reacción de reticulación de PELBD. Para evitar sobre-reticulación se recomienda utilizar una resina base de bajo peso molecular.
- La reducida temperatura de fusión del agente reticulante es un factor limitante para el procesamiento de los filmes.
- Reticular el material base trae como consecuencia cambios importantes en las propiedades reológicas del DOWLEX XZ89446 que afectan la presión en fundido, las propiedades ópticas, el índice de fluidez y que provocan la aparición de las condiciones de fractura en fundido y flujo variable a través del cabezal. El control de espesores en las muestras reticuladas fue deficiente.
- La resistencia al impacto no varía de manera significativa en función de la concentración de peróxido presente en las formulaciones ensayadas.
- En cuanto a las propiedades de tensión, se determinó que el esfuerzo y deformación a ruptura tienden a incrementar en función de la concentración de peróxido en la formulación.
- Los valores de resistencia al rasgado en dirección máquina disminuyeron a medida que la concentración de peróxido fue incrementado. Por otro lado, las resistencia al rasgado en dirección transversal fue aumentando con la concentración de peróxido.
- La resistencia a la penetración tiende a aumentar a medida que incrementa la concentración de peróxido en la formulación de los filmes debido al incremento de la fuerza y la elongación de penetración .

6. Referencias Bibliográficas

1. Elsayed M. Abdel-Bary. Handbook of plastics films. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, **2003**.
2. L. D. Loan. Peroxide crosslinking reaction of polymers. *Pure Appl. Chem*, **1972** - iupac.org
3. P. Sajkiewicz, P. J. Phillipis. Peroxide crosslinking of linear low-density polyethylenes with homogeneous distribution of short chain branching. *Polymer Chemistry* **1995**, Vol. 33, Issue 5, 853-862.
4. Colin Beveridge, Andrew Sabiston. Methods and benefits of crosslinking polyolefins for industrial applications. *Materials & Design* **1987**, vol. III No. 5.
5. WillyFurrer, Abdellatif Abderraziq, Louis Boogh. Process for crosslinking thermoplastics polymers with silane employing peroxide blends and the resulting crosslinked thermoplastic polymer. *United State Patent* No.: US 7,202,309 B2. **2007**.
6. Robert S. Stachowiak. Method pf producing reformed crosslinked polyehtylene articles. *United States Patent* No.: 5,756,023. **1998**.
7. Robert G. Russell, Robert S. Stachowiak, Gary L. Runyan, Patrick A. Bancroft. Methods of producing crosslinked polyehtylene products. *United States Patent* No.: US 6,284,278 B1. **2001**.

8. Tim Bremer, Alfred Rudin. Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparison of dialkil peroxides. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, Vol. 49, 785-798.
9. George E. Hulse, R. James Kersting, David R. Warfel. Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene. *Journal of Polymer Science* **1981**, Vol. 19, 655-667.
10. T. R. Manley, M. M. Qayyum. The effect of varying peroxide concentration in crosslinked linear polyethylene. *Polymer* **1971**, Vol. 12, 176-188.
11. K. A. Kunert, H. Soszyńska, N. Piślewski. Structural investigation of chemically crosslinked low density polyethylene. *Polymer* **1981**, Vol. 22, Issue 10, 1355-1360.
12. ANTEC 2005 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 2: Materials. Society of Plastics Engineers. **2005**.
13. Chris Rauwendaal, Marial del Pilar Noriega E. Troubleshooting the Extrusion Process: A Systematic Approach to Solving Extrusion Problems. Carl Hanser Verlag, Munich, **2001**.
14. Escrito por H. Gregory B. H. Gregor. Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual. Trafford Publishing, USA, **2009**.

- 15.** Subramanian, Muralisrinivasan Natamai. Basics of Troubleshooting in Plastics Processing - An Introductory Practical Guide. Wiley – Scrivener. **2011**.
- 16.** Magomedov, Gasan; Kozlov, Georgii V.; Zaikov, Gennady E. Structure and Properties of Crosslinked Polymers. Smithers Rapra Technology. **2011**

