

# DETERMINACIÓN DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA DE LÁMINAS DE EPBC OBTENIDAS POR DIFERENTES PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN.

J. Gamez-Perez, P. Muñoz, J.I. Velasco, A.B. Martínez y M.Ll. MasPOCH \*.

Centre C  tala del Pl  stic, Universitat Polit  cnica de Catalunya  
C/ Colom 114, 08222 Terrassa

**Resumen:** Se han obtenido láminas de 1mm de espesor de polipropileno y cop  lmeros en bloque de propileno-etileno (EPBC) mediante diferentes técnicas de transformación para estudiar la influencia que la morfología inducida en el proceso tiene sobre las propiedades a fractura de estos materiales. Los procesos empleados en este estudio han sido el moldeo por compresión (CM), extrusión-calandra (EC) y moldeo por inyección (IM). Adicionalmente, las láminas obtenidas por extrusión e inyección se han sometido a un proceso de recocido para intentar obtener morfologías más homogéneas que faciliten su caracterización.

La caracterización morfológica se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas: microscopía de luz polarizada (MLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos-X a grandes ángulos (WAXS) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Puesto que las láminas de los materiales empleados presentan fractura post-cedencia, las propiedades a fractura se han determinado mediante el método del trabajo esencial de fractura (EWF) a partir de probetas de doble entalla lateral en tracción (DDENT). Para las láminas obtenidas por inyección y extrusión se han determinado los parámetros de fractura en la orientación paralela al flujo de fundido (MD) y en la transversal (TD).

Los resultados muestran la sensibilidad de la técnica que permite evidenciar el efecto de variaciones morfológicas de las láminas, además de una mejor caracterización de los niveles de orientación (respecto de otros parámetros como el módulo elástico o la tensión a cedencia obtenidos mediante ensayos a tracción).

**Abstract:** 1 mm sheets of polypropylene and ethylene-propylene block copolymers (EPBC) have been obtained using different processing methods in order to study the influence that the processing induced morphology has in the fracture properties of these materials. The processing methods employed were compression moulding (CM), extrusion-calendering (EC) and injection moulding (IM). Additionally, the sheets obtained by extrusion and injection underwent an annealing process with the aim of obtaining more homogeneous morphologies that would ease their characterization.

The morphology has been characterized by different techniques: Polarizing light microscopy (MLP), differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction scattering (WAXS) and scanning electron microscopy (MEB).

The fracture properties were determined by means of the essential work of fracture (EWF) method of deeply double edged notched specimens (DDENT), since these materials show ductile, post-yielding fracture behaviour. The EWF technique was applied in both the melt flow (MD) and the transversal (TD) directions in the plaques obtained by extrusion and injection moulding.

Results show the sensitivity of the technique that allows examining the effect of morphological variations of thin sheets, as well as a better characterization of the orientation level (versus other parameters like yielding stress or elastic modulus obtained by tensile testing).

## 1. INTRODUCCIÓN

En la industria del plástico cada vez son más utilizados los cop  lmeros en bloque de etileno-propileno (EPBC) ya que estos materiales presentan una interesante combinación de propiedades entre las del polipropileno (resistencia mecánica y comportamiento mecánico a alta temperatura) y las del polietileno (resistencia al impacto y comportamiento mecánico a bajas temperaturas). Estas propiedades hacen que podamos encontrar piezas obtenidas con estos materiales en diversos sectores como el de automoción y el de envasado.

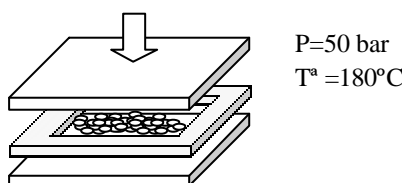
Las poliolefinas, en general, son polímeros semicristalinos, cuya estructura y morfología final dependen no sólo de la naturaleza química y distribución de cadenas, sino también en gran medida de su historia térmica y de las condiciones de proceso que han determinado la forma final de una pieza. Como ejemplo, podemos destacar los diferentes módulos elásticos que se obtienen en algunas fibras orientadas de polietileno (~100 GPa) y una probeta de polietileno inyectado (~1 GPa) [1]. Por ello, es importante considerar adecuadamente la influencia que un determinado proceso de transformación puede tener en el comportamiento final de una pieza.

En este trabajo se pretende estudiar las relaciones existentes entre cambios microestructurales y propiedades a fractura de láminas de 1mm de espesor de EPBC obtenidas por diferentes métodos de transformación. En este estudio se han utilizado cuatro materiales (un isopolipropileno (iPP) homopolímero y tres EPBC con distinto contenido de etileno) y tres métodos de transformación: moldeo por compresión (CM), por inyección (IM) y extrusión-calandra (EC).

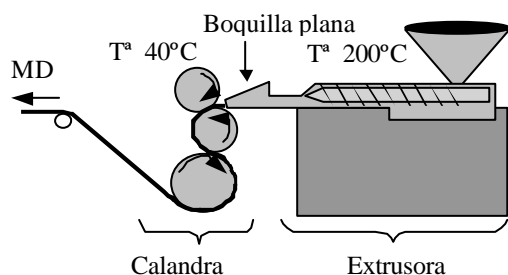
## 2. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE PROBETAS

Los materiales empleados en este estudio ya han sido objeto de numerosos trabajos del grupo y se puede encontrar información exhaustiva en varias publicaciones [2,3] (y en referencias contenidas). Cabe destacar que se tratan de materiales comerciales en base polipropileno: iPP homopolímero (H0) y tres copolímeros en bloque (EPBC) con diferentes contenidos de etileno (5.5, 7.4 y 12% en peso), que llamaremos C1, C2 y C3 respectivamente. Todos los materiales han sido suministrados por Basell.

Los materiales fueron recibidos en forma de granza y mediante las diferentes técnicas de transformación se obtuvieron láminas de 1mm de espesor nominal. Se detalla un esquema de los procesos de transformación empleados en las figuras 1 a 3. Las láminas obtenidas por extrusión-calandra y moldeo por inyección fueron sometidas a un tratamiento térmico (130°C, 2.5 horas) para intentar obtener morfologías más homogéneas que faciliten su caracterización.



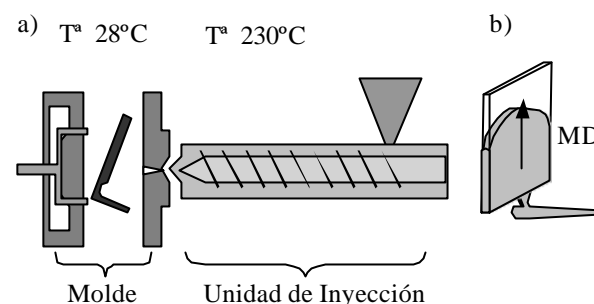
**Fig. 1** Esquema del moldeo por compresión para la obtención de láminas (150x150 mm) a partir de granza.



**Fig. 2** Esquema del proceso de extrusión-calandra para obtener filmes (ancho =100 mm)

De las láminas obtenidas se obtuvieron dos tipos de probetas: doble entalla lateral agudizada (DDENT) para la caracterización a fractura y halterio (ASTM-

tipo IV) para evaluar el comportamiento a tracción.



**Fig. 3** Esquema del proceso de inyección (a) y de una lámina de 100x100 mm inyectada (b)

## 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### Caracterización morfológica

La caracterización de la morfología y microestructura de las láminas se llevó a cabo utilizando microscopía de luz polarizada (MLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X a grandes ángulos (WAXS) y Microscopía electrónica de barrido (MEB). Los detalles experimentales pueden encontrarse en trabajos previos del grupo [3,4].

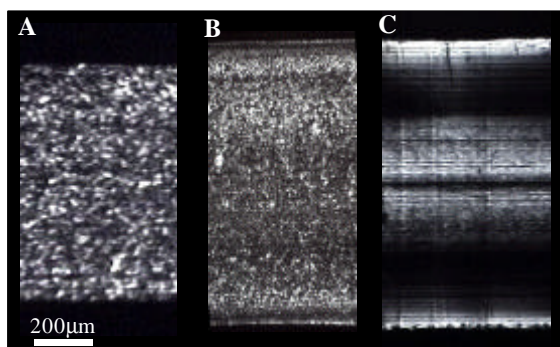
### Caracterización mecánica y a fractura

Tanto en la caracterización mecánica como a fractura de las láminas obtenidas por IM y EC se consideraron las dos orientaciones principales: paralela al flujo de fundido (MD) y transversal al mismo (TD) (Fig. 2 y Fig. 3). Siguiendo la norma ASTM D638, se determinaron la tensión a cedencia,  $\sigma_y$ , y módulo elástico,  $E$ . El comportamiento a fractura se analizó mediante la técnica del trabajo esencial de fractura (EWF), desarrollada inicialmente para metales [5] y aplicada con éxito en filmes y películas de plástico [6, 7] (y referencias contenidas). Para ello se siguió el protocolo establecido por laESIS [8] ensayando probetas de tipo DDENT. Se calcularon los términos de trabajo esencial de fractura,  $w_e$  y término plástico  $\beta w_p$  para las láminas de los diferentes EPBC. Los detalles experimentales están descritos en otros artículos del grupo [4].

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis morfológico y microestructural

Se observaron mediante MLP cortes microtómicos ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) de la zona central de las láminas (ver Fig. 4). La MLP reveló que la microestructura de las láminas obtenidas por CM fue esferulítica y uniforme a través del espesor. El film obtenido por EC presentó una estructura esferulítica con variación de tamaños de las esferulitas, siendo menores en la piel que en el núcleo. En las obtenidas por IM se distinguen dos microestructuras diferentes en la piel y en el núcleo, cuyos espesores relativos varían en función de diversos parámetros (% de etileno,  $T^\circ$  molde, etc.) [4,9,11].



**Fig. 4.** Microfotografías (MLP) de una sección de láminas de material H0: CM (a), EC (b) y IM (c).

A partir de los termogramas obtenidos de los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido se pudieron constatar las siguientes observaciones:

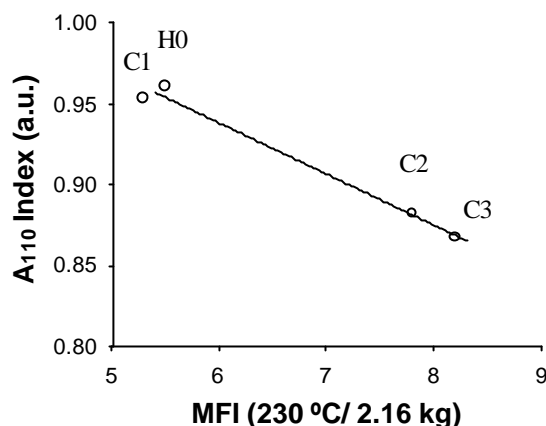
- Las entalpías de fusión (Tabla 1) reflejan que el proceso CM es capaz de desarrollar un mayor nivel de cristalinidad que los procesos IM y EC (sin recocido), ya que el enfriamiento es más lento.
- En EC y en menor medida en IM aparece una fracción significativa de fase esméctica (sm-PP). Esta fase metaestable, poco ordenada, está comúnmente asociada a enfriamientos bruscos. Las láminas obtenidas por CM no presentaron sm-PP.
- El tratamiento térmico (recocido) no produjo cambios microestructurales de las láminas (MLP) pero sí morfológicos, que consistieron en la reordenación de la fase sm-PP [10] y en la incorporación de fase amorfa a estructuras cristalinas, evidenciado por un incremento de las entalpías de fusión (ver Tabla 1).

**Tabla 1** Entalpías de fusión ( $\Delta H$ , J/g) obtenidas a partir de los ensayos de DSC. *Nota: NR –No recocido.*

	IM-NR	EC-NR	CM	IM	EC
H0	112	127	127	133	138
C1	97	107	112	112	119
C2	86	96	111	94	107
C3	84	85	93	92	94

Los ensayos de difracción de rayos X permitieron una mejor caracterización de las láminas, mostrando la presencia de pequeñas cantidades de fase  $\beta$  en la piel de las láminas inyectadas. Los difractogramas de las láminas obtenidas por compresión no mostraron ninguna traza de fase  $\beta$ .

La técnica de WAXS ha demostrado ser de gran ayuda a la hora de evaluar el grado de orientación de una muestra basándose en la altura relativa de diferentes picos, [11]. A través de dicho análisis se puso de manifiesto que para las láminas inyectadas los valores de orientación se alineaban con los índices de fluidez de los materiales (Fig. 5) [9].



**Fig. 5.** Relación entre índices de orientación e índices de fluidez de las láminas inyectadas [9].

La existencia de todas estas diferencias morfológicas y microestructurales se basa en la combinación de gradiente térmico y cizalla que tiene lugar durante el proceso de transformación. Así, durante la inyección del material (IM) el polímero fundido es fuertemente cizallado al ser introducido dentro del molde a gran velocidad. Esta tensión de cizalla del flujo de fundido provoca una orientación de las cadenas de polímero. Cerca de las paredes del molde, la combinación de la fuerte cizalla y el enfriamiento rápido hace que se formen estructuras cristalinas orientadas. Estas estructuras, descritas por diferentes autores [12] (y referencias contenidas) se representan en la bibliografía con un modelo de tipo shish-kebab. En el interior de las láminas el material tarda más en enfriarse y aparecen estructuras esferulíticas no orientadas [13].

En la etapa de calandrado del proceso de extrusión calandra (EC), en la que se conforma el espesor deseado con el aspecto superficial liso, es donde se podría inducir un cierto nivel de orientación. El polímero fundido sale por la boquilla plana y se pone en contacto con la calandra fría que estira y cizalla el material en la dirección del flujo de fundido. En función del estirado y temperatura de la calandra se podría producir una orientación cristalina de naturaleza similar a la encontrada en las láminas inyectadas. En el proceso de inyección la velocidad del flujo de fundido ha sido del orden de 10m/min, mientras que en el de extrusión calandra ha sido de 1 m/min aproximadamente. Por tanto, al no haber introducido tanta cizalla en el proceso EC, el filme obtenido presenta un menor nivel de orientación y microestructura más uniforme que en el caso de las láminas obtenidas por IM, viéndose reflejado en las microfotografías obtenidas mediante MLP.

Las láminas obtenidas por compresión en teoría están libres de orientación, ya que en este caso no se produce un enfriamiento brusco y cizalla de forma simultánea, presentando una morfología esferulítica uniforme en toda la lámina.

### Caracterización a fractura y mecánica

Se observaron diferentes comportamientos a la fractura [4], tres dúctiles (fractura post-cedencia, enromamiento y estricción, diferenciados según la forma de la curva carga-desplazamiento) y dos frágiles (frágil e inestabilidad dúctil, en función de la superficie de fractura). La inestabilidad dúctil es un comportamiento a fractura típico del polipropileno [14] que al inicio de la aplicación de la carga presenta un comportamiento dúctil, al que sigue una propagación inestable de la fisura cuando alcanza una cierta tensión crítica.

Se intentó aplicar la metodología del trabajo esencial de fractura a todos los materiales que presentaron fractura dúctil. Tal y como establece el protocolo, se ensayaron para cada caso al menos quince longitudes de ligamento ( $\ell$ ) diferentes, dentro de un rango válido de ensayo [8], que en nuestro caso particular se situó entre 5 y 15 mm. El trabajo total de fractura ( $W_f$ ) absorbido por cada probeta se obtuvo por integración numérica de su correspondiente curva carga vs. desplazamiento. A continuación, se representaron los diagramas de trabajo específico de fractura ( $w_f$ ) vs. longitud de ligamento ( $\ell$ ) ajustando los valores por mínimos cuadrados a la ecuación:

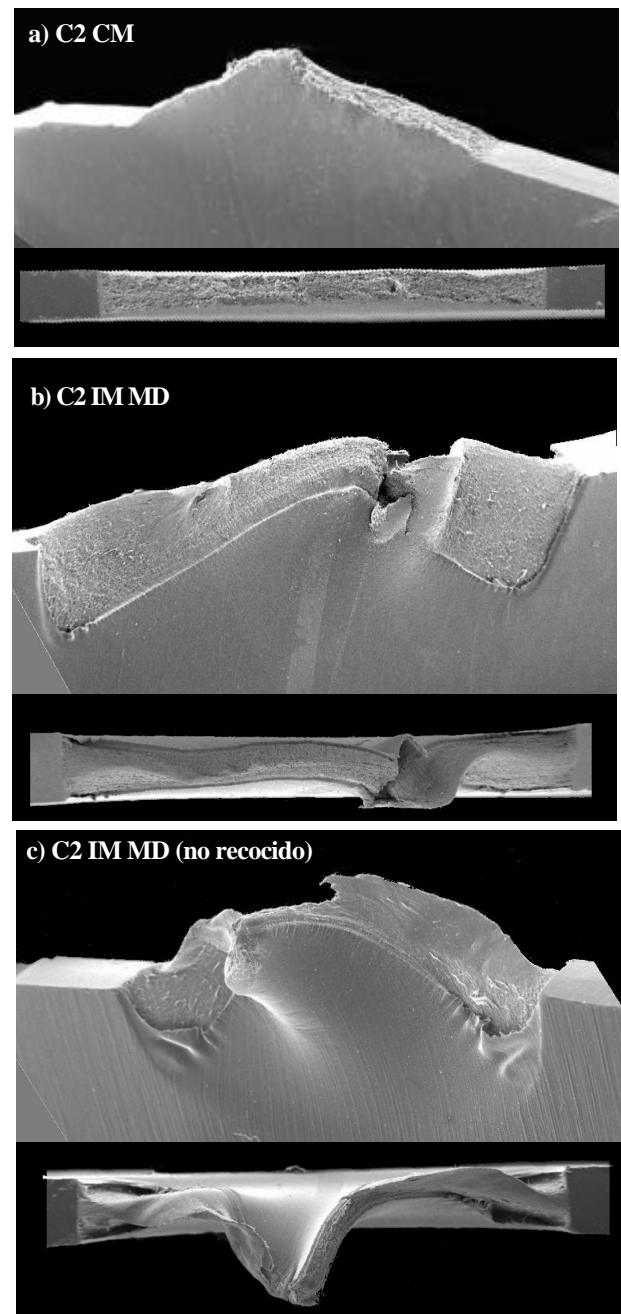
$$w_f = w_e + \beta w_p \ell \quad (2)$$

obteniendo el valor del trabajo esencial de fractura ( $w_e$ ) en la ordenada en el origen y el término plástico ( $\beta w_p$ ) a partir de la pendiente.

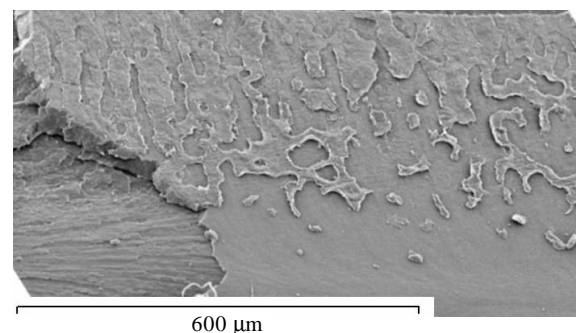
Aunque el método del EWF es aplicable a todos los casos de fractura dúctil, solamente aquellos que presentan fractura post-cedencia (Fig. 6-a) cumplen todos los prerequisites necesarios definidos por el protocolo EWF [8]. Así pues, los valores de los parámetros de fractura (Tabla 2A) correspondientes a los casos de estricción y enromamiento no pueden ser considerados como válidos.

Un análisis fractográfico por MEB reveló:

- En los tipos de fractura denominados como enromamiento y estricción (Fig. 6-b y 6-c) se produce una propagación irregular de la fractura fuera de los límites que establece la teoría del EWF (la zona de fractura se limita a la sección del ligamento). Además se observa una separación o decohesión entre la parte externa e interna de la zona de fractura. La combinación de ambos fenómenos es capaz de absorber gran cantidad de energía durante el proceso de fractura, como se puede deducir tanto de los valores de energía  $W_f$  obtenidos en las curvas carga-desplazamiento, como de los valores de pendiente y ordenada en el origen al aplicar la metodología del EWF.
- Las probetas de H0 IM TD, con comportamiento a la fractura frágil, presentan en la superficie de fractura patrones típicos (patch patterns) correspondientes a la formación de crazes (Fig. 7). Estos patrones no se observan en el caso de inestabilidad dúctil (H0 CM y H0 EC TD).



**Fig. 6.** Micrograffías de la superficie de los tres tipos de fractura dúctil: a) post-cedencia, b) enromamiento y c) estricción.



**Fig. 7.** Micrografía mostrando la presencia de crazes en la superficie de fractura del material H0 IM (TD).

**Tabla 2.** Parámetros de fractura obtenidos por EWF (A) y parámetros mecánicos obtenidos en ensayos a tracción (B).  $w_e$  (kJ/m<sup>2</sup>),  $\beta w_p$  (MJ/m<sup>3</sup>), tensión a cedencia,  $\sigma_y$  (MPa), Módulo elástico, E (GPa).

A)	CM		Extrusión (EC)		Inyección (IM)	
			MD	TD	MD	TD
<b>H0</b>	$w_e$	Inest.	29.5 $\pm$ 3.3	Inest.	208 $\pm$ 85	Frac.
	$\beta w_p$	dúctil	5.9 $\pm$ 0.2	dúctil	37 $\pm$ 8	frágil
<b>C1</b>	$w_e$	36.1 $\pm$ 3.5	197 $\pm$ 10	24.6 $\pm$ 2.9	250 $\pm$ 40	20 $\pm$ 2
	$\beta w_p$	6.6 $\pm$ 0.3	14.4 $\pm$ 0.8	5.0 $\pm$ 0.2	37 $\pm$ 3	5.5 $\pm$ 0.2
<b>C2</b>	$w_e$	15 $\pm$ 4	27.7 $\pm$ 5.4	27.3 $\pm$ 1.9	91 $\pm$ 10	19 $\pm$ 1
	$\beta w_p$	5.7 $\pm$ 0.4	8.7 $\pm$ 0.4	5.6 $\pm$ 0.1	18.1 $\pm$ 0.8	3.4 $\pm$ 0.1
<b>C3</b>	$w_e$	5.9 $\pm$ 1.5	30.9 $\pm$ 3.3	21.1 $\pm$ 1.1	41 $\pm$ 2	14.6 $\pm$ 0.7
	$\beta w_p$	1.25 $\pm$ 0.15	7.0 $\pm$ 0.2	3.59 $\pm$ 0.08	9.7 $\pm$ 0.1	1.7 $\pm$ 0.1

B)	CM		Extrusión		Inyección	
			MD	TD	MD	TD
$\sigma_y$	32.5	35.6	35.3	40.5	32.7	
E	1850	1950	1500	2600	2200	
$\sigma_y$	25.2	27.9	25.3	39.7	27.7	
E	1400	1100	1300	2000	1750	
$\sigma_y$	18.5	20	19.8	29.5	22.6	
E	1350	1000	800	1750	1550	
$\sigma_y$	11.9	15.4	14.9	23.7	18.7	
E	900	800	750	1550	1300	

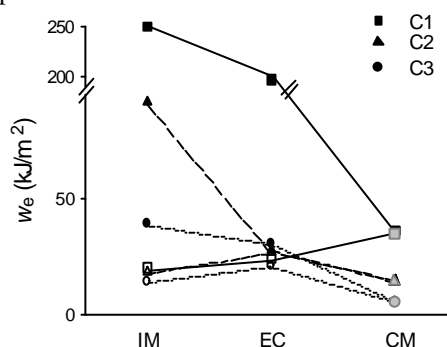
Los valores con fondo gris oscuro ■ corresponden a fractura con estricción; con fondo gris claro ■ a fractura con enromamiento. Los parámetros correspondientes a la caracterización mecánica tienen un error estimado del 5% del valor.

Aun no considerándose correctos los valores de trabajo esencial y término plástico obtenidos en los casos de enromamiento y estricción, pueden ser útiles de forma cualitativa para evaluar tendencias. Por ello se incluyen en la Fig. 8 en la que se representan los valores de trabajo esencial de fractura,  $w_e$ , en función del proceso de transformación para cada orientación y en la que se puede observar que:

- Los valores de  $w_e$  obtenidos en MD son superiores a los valores en TD. Estas diferencias se reducen al aumentar el contenido de etileno, por lo que se deduce que éste disminuye el efecto de la orientación inducida en el proceso.
- El aumento del contenido de etileno conlleva una reducción de la resistencia a fractura. Esta tendencia es más evidente en las láminas comprimidas y las láminas ensayadas en MD (obtenidas por IM y EC). En la dirección de ensayo TD esta tendencia no es tan acusada, aunque también se cumple.
- Los valores de  $w_e$  de las láminas obtenidas por EC quedan comprendidos entre los valores obtenidos para las láminas inyectadas. En MD son inferiores a sus respectivas en IM y en TD se da el caso contrario. Esta influencia que tiene la morfología resultante del proceso de transformación sobre el comportamiento a fractura permite evaluar la orientación inducida en el proceso a través de los parámetros de fractura calculados.

Estas observaciones son, en general, también válidas en el caso de los términos plásticos calculados ( $\beta w_p$ ) y se corresponden en gran medida con el grado de orientación inducido en los diferentes procesos de transformación. En teoría, los parámetros de fractura,  $w_e$  y  $\beta w_p$  obtenidos en CM deberían situarse entre los valores calculados en MD y TD. Esto se cumple para el material C1, a medias en el caso del C2 y en el caso del

C3 son netamente inferiores. Aunque actualmente se está trabajando en encontrar una explicación satisfactoria para este fenómeno, es de suponer que estará relacionado con los mayores contenidos de etileno y la influencia que esto pueda tener sobre la supraestructura cristalina.



**Fig. 8** Influencia del proceso de transformación en los parámetros de fractura (■-MD, □-TD).

El caso del material H0 merece ser estudiado aparte, ya que en él se observan tanto fenómenos derivados de la orientación (caso de estricción en MD y fractura frágil en TD para IM) como de la naturaleza intrínseca del polímero (fenómeno de inestabilidad dúctil) que dificultan su análisis por EWF. No obstante, los diferentes comportamientos del material se corresponden con los niveles de orientación inducidos según el proceso, encontrando sólo un caso analizable mediante el método EWF. La presencia de pequeñas cantidades de etileno (copolímero) evita los dos comportamientos frágiles mencionados [2-4], permitiendo el análisis de EWF.

Al analizar el comportamiento mecánico de las láminas se pueden observar una cierta anisotropía en los valores de tensión a cedencia,  $\sigma_y$  y módulo elástico, E. Las

diferencias de los valores de  $\sigma_y$  y  $E$ , debidas a la orientación del material, son menos acusadas que en el caso de los parámetros de fractura, siendo muy pequeñas o inexistentes para los materiales con menores niveles de orientación (C2 y C3 obtenidos por EC).

Por otro lado, al analizar la influencia del proceso en el comportamiento mecánico (Tabla 2B), se puede comprobar que en MD, la tensión a cedencia ( $\sigma_y$ ) sigue las mismas pautas que los parámetros de fractura,  $w_e$  y  $\beta w_p$  (CM<EC<IM). En TD esta correspondencia se pierde y no existen tendencias comunes entre los parámetros de fractura y  $\sigma_y$ .

En los módulos elásticos calculados, se observa la tendencia EC<CM<IM, independientemente de la orientación del ensayo. En función de los niveles de orientación, los valores de EC deberían estar comprendidos entre CM e IM. Sin embargo, además de la orientación también influye en el módulo la fase cristalina. La mayor presencia de sm-PP generada en el proceso EC hace que los valores de  $E$  sean los más bajos. Este hecho demuestra la necesidad de una exhaustiva caracterización morfológica para poder interpretar correctamente el comportamiento mecánico y a fractura.

## CONCLUSIONES

La morfología de láminas de plástico obtenidas en materiales semicristalinos (en base polipropileno) se ha visto fuertemente influenciada por el proceso de transformación y las condiciones empleadas.

Las propiedades a fractura y mecánicas manifiestan estas variaciones morfológicas, observándose una anisotropía en los parámetros de fractura y mecánicos al ensayar en las dos direcciones principales, MD y TD.

La técnica EWF ha sido aplicada con éxito a la mayoría de las láminas. Esta técnica, que caracteriza la fractura del material con dos parámetros, el término esencial y el término plástico, se ha demostrado mucho más sensible a las pequeñas variaciones en los niveles de orientación que los ensayos mecánicos a tracción.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda prestada por M. Marsal en la realización de las fotografías de MEB, así como la financiación recibida del ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto MAT-2000-1112. J. Gámez-Pérez agradece al MCED la concesión de una beca predoctoral.

## REFERENCIAS

1. Galeski, A., Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Pro. Polym. Sci.*, 2003. 28: p. 1643-1699.
2. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspoch, A.B. Martínez, E.

Ching, et al., Fracture Behaviour of PP films at different temperatures: assessment of the EWF parameters. *Polymer*, 2001. 42(6): p. 2665-2674.

3. Maspoch, M.L., J. Gámez-Pérez, A. Gordillo, M. Sánchez-Soto, and J.I. Velasco, Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method. *Polymer*, 2002. 43: p. 4177-4183.
4. Gámez-Pérez, J., O. Santana, A. Gordillo, E. Giménez, and M.L. Maspoch, Influencia del recocido en las propiedades a fractura y en la microestructura de láminas inyectadas con EPBC. *Anales de Mecánica de la Fractura*, 2003. 20: p. 403-408.
5. Cotterell, B. and J.K. Reddel, The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture. *International Journal of Fracture*, 1977. 13: p. 267.
6. Mai, Y.W. and B. Cotterell, On the essential work of ductile fracture in polymers. *International Journal of Fracture*, 1986. 32: p. 105-125.
7. Karger-Kocsis, J. and D. Ferrer-Balas, On the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets. *Polymer Bulletin*, 2001. 46: p. 507-512.
8. Clutton, E., Essential Work of Fracture, in *Fracture Mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*, D.R. Moore, A. Pavan, and J.G. Williams, Editors. 2001, Elsevier Science, Ltd.: Oxford. p. 177-195.
9. Maspoch, M.L., J. Gámez-Pérez, E. Giménez, O.O. Santana, and A. Gordillo, Influence of processing on EPBC: Structure and mechanical behaviour. *J. App. Pol. Sci.*, 2004. en revisión.
10. Ferrer-Balas, D., M.L. Maspoch, A.B. Martínez, and O.O. Santana, Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of PP films. *Polymer*, 2001. 42(4): p. 1697-1705.
11. Viana, J.C., A.M. Cunha, and N. Billon, The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer. *Polymer*, 2002. 43: p. 4185-4196.
12. Fujiyama, M., Higher order structure of injection-molded polypropylene, in *Polypropylene, structure and morphology*, J. Karger-Kocsis, Editor. 1995, Chapman & Hall: London. p. 2739-2747.
13. Tadmor, Z., Molecular Orientation in Injection Molding. *J. of Applied Polymer Science*, 1974. 18: p. 1753-1772.
14. Frontini, P.M. and A. Fave, The effect of annealing temperature on the fracture performance of isotactic polypropylene. *J. Mat. Sci.*, 1995. 30: p. 2446-2454.