

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**OBTENCIÓN DE UN COPOLÍMERO BIODREGADABLE, A  
PARTIR DE UNA MEZCLA SINERGICA DE  
POLIHIDROXIBUTIRATO Y CAUCHO NATURAL**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**VICTOR EDGARDO GAMARRA DIAZ**

Callao Febrero 2017

PERÚ

## **PRÓLOGO DEL JURADO**

La presente Tesis fue Expuesto por el Bachiller **GAMARRA DÍAZ VÍCTOR EDGARDO**, ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios:

ING° SANEZ FALCON LIDA CARMEN	PRESIDENTE
ING° TOLEDO PALOMINO MARÍA ESTELA	SECRETARIO
ING° CHAMPA HENRIQUEZ OSCAR MANUEL	VOCAL
ING° ÁNGELES QUEIROLO CARLOS ERNESTO	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro N° 1 Folio N° 2 y Acta N° 001 de Sustentación por la Modalidad de Tesis con Ciclo de Tesis, de fecha **27 DE FEBRERO 2017**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la Modalidad de Tesis con Ciclo de Tesis, de conformidad establecido por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 082-2011-CU de fecha 29 de abril de 2011 y Resolución N° 221-2012-CU de fecha 19 de setiembre de 2012.

## ÍNDICE

<b>TABLAS DE CONTENIDO</b>	<b>6</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>10</b>
<b>I. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA</b>	<b>11</b>
1.1. Identificación del problema	11
1.2. Formulación de problemas	12
1.3. Objetivos de la investigación	13
1.4. Justificación	13
1.5. Importancia	15
<b>II. MARCO TEÓRICO</b>	<b>16</b>
2.1. Antecedentes del estudio	16
2.2. Bases científicas	18
2.2.1 Polímeros	18
2.2.2 Polímeros biodegradables	19
2.2.3 Aplicaciones de polímeros biodegradables	22
2.2.4 Plastificantes	24
2.2.5 Polímeros de Origen Natural	25
a) Colágeno	25
b) Ácido hialurónico	27
c) Alginato	28
d) Quitosano	29

2.2.6 Polímeros sintéticos.	30
a) Poliésteres	30
a.1 Poli (ácido glicólico) (PGA)	31
a.2 Poli (ácido láctico) (PLA)	33
a.3 Copolímeros de PGA Ypla	36
2.2.7 Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)	38
2.2.8 Polidioxanona (PDO)	39
2.2.9 Copolímeros de bloque	41
2.2.10 Polianhídridos	42
2.2.11 Policarbonatos	43
2.2.12 Polifosfacenos	47
2.2.13. Poliuretanos.	49
2.2.14 Polifumaratos	50
2.2.15 Polipirrol y derivados.	50
2.2.16 Poliarilatos.	51
2.2.17 Poli(éter éster amidas)	52
2.2.18. Poliaminoácidos	53
2.2.19 Poliesteramidas	54
2.2.20 Naturaleza de los PHAS	57
2.2.21 Estudios de los PHAS	58
2.2.22 Polihidroxitirato (PHB)	59

2.2.23. Producción de PHB con microorganismos	60
2.2.24 Sinergia	61
2.2.25 Caucho	62
2.2.26 Copolímero	63
2.3. Definiciones	65
<b>III. VARIABLES E HIPOTESIS</b>	<b>67</b>
3.1. Definición de las Variables de la investigación	67
3.2. Operacionalización de variables	69
3.3. Hipótesis	70
<b>IV. METODOLOGIA</b>	<b>71</b>
4.1. Tipo de investigación	71
4.2. Diseño experimental	71
4.3. Población y muestra	73
4.4. Técnicas o instrumentos de recolección de datos	73
4.5 Procedimientos de recolección de datos	75
4.5.1 Reactivos y equipos	75
4.5.2Desarrollo experimental	76
a) Tratamiento de materia prima	76
a.1 Obtención del Polihidroxibutirato:	76
a.1.1 Crecimiento Bacteriano:	76

a.1.2. Determinación del Polihidroxitirato	78
a.1.3 Extracción del Polihidroxitirato	78
b) Obtención del producto final:	78
4.6 Procesamiento estadístico y Análisis de datos	80
<b>V. RESULTADOS</b>	<b>81</b>
5.1 Tratamiento de la materia prima	81
a) Determinación del polihidroxitirato	81
5.2 Obtención del copolímero	83
5.2.1 Preparación de las mezclas polihidroxitirato-caucho	83
a) Proporción de la mezclasPHB/caucho	83
b) Proporción de la mezclas PHB/caucho	84
5.2.2 Operación y control de pruebas	87
a) Resistencia Térmica	87
b) Resistencia mecánica	88
<b>VI. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>92</b>
6.1. Contratación de hipótesis con los resultados	92
6.2. Contratación de resultados con otros estudios similares	96
<b>VII CONCLUSIONES</b>	<b>97</b>
<b>VIII RECOMENDACIONES</b>	<b>98</b>

<b>IX REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>102</b>
• Matriz de consistencia	103
• Otros anexos necesarios para respaldo de la investigación	104

## TABLAS DE CONTENIDO

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 .Polímeros	19
Tabla 2.2 Microorganismos y su rendimiento de síntesis de PHA,	60
Tabla 4.1 Número de Experiencias	74
Tabla N°4.2: Crecimiento Bacteriano	77
Tabla 4.3 Análisis datos crecimiento bacteriano	81
Tabla 5.1 Resultados tratamiento de materia prima	84
Tabla N°5.3 Resistencia Térmica	87
Tabla N°5.4 Resistencia de mezcla proporcion(10:5)	88
Tabla N°5.5 Resistencia de mezcla proporcion(10:10)	89
Tabla 6.1 Características mecánicas del PHB, caucho y del copolímero PHB-caucho	95
Tabla 6.2: Propiedades térmicas y mecánicas para copolímeros PHB-glicerol y PHB-caucho	96



## INDICE DE FIGURAS

Figura. 2.1 Fuentes renovables	20
Figura. 2.2 Fuentes no renovables	21
Figura.2.3 Estructura de un polímero	23
Figura. 2.4 Micrografía electrónica de fibrillas de colágeno	26
Figura. 2.5 Disacárido del ácido hialurónico	27
Figura. 2.6 Síntesis de un alginato	28
Figura. 2.7 Síntesis del quitosano	29
Figura. 2.8 Poli (ácido glicólico)	32
Figura. 2.9 Poli (ácido glicólico)	33
Figura.2.10 Síntesis de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)	38
Figura.2.11 Síntesis de Polidioxanona (PDO)	40
Figura.2.12 Síntesis de polibutilentereftalato	41
Figura.2.13 Síntesis de polianhídridos	42
Figura.2.14 Síntesis de policarbonatos	43
Figura.2.15 Reacción en cadena policarbonatos	44
Figura.2.16 Maxon	45
Figura.2.17 Propiedades de los polímeros	47
Figura.2.18 Síntesis de los poliarilatos	52
Figura.2.19 Propiedades de esteramidas	53
Figura.2.20 Sintesis de esteramidas	56

Figura. 2.21 Polihidroxicanoato	58
Figura. 2.22 Caucho	62
Figura.2.23 Copolímero	64
Figura. 3.1 Variables de Investigación	68
Figura. 4.1 Diseño de la Investigación	72
Figura 5.1: Crecimiento bacteriano de la cepa	82
Figura. 5.1 Lámina de mezcla, 500 rpm y 15 minutos	85
Figura. 5.2 Lamina de mezcla 500 rpm y 25 minutos	85
Figura. 5.3 Lamina de mezcla 700 rpm y 15 minutos	86
Figura. 5.4 Lámina de mezcla 700 rpm y 25 minutos	86
Figura 5.8 Descomposición anaerobia	90
Figura 5.9 Descomposición aerobia	91
Figura. 6.1 Copolímero 10/10	93

## RESUMEN

Este trabajo se presentó con el fin de obtener un copolímero biodegradable, a partir de una mezcla sinérgica de polihidroxitirato y caucho natural

Se presentaron 3 etapas en este proceso iniciando con la producción de polihidroxitirato (PHB) por fermentación con *Azotobacter vinelandii*; para la fermentación. Primero se activó la cepa liofilizada, seguido de una etapa de incubación y concluido el proceso de fermentación, se extrajo y se procedió a separar la biomasa del PHB por el método de bioseparación.

En la segunda etapa se procedió a realizar mezclas sinérgicas con Látex obteniéndose como proporción adecuada 10:10 PHB/latex, el cual fue agitado a una velocidad de 700 rpm por un tiempo de 25 min obteniéndose finalmente un copolímero de carácter biodegradable.

La investigación, demostró que se obtiene un copolímero biodegradable a partir de una mezcla sinérgica de polihidroxitirato y caucho natural, el cual constituirá un material estable no solo química sino también físicamente, con la cual, se le otorgara las propiedades óptimas y necesarias para entrar en competencia con los materiales convencionales y bien posicionados de la industria petroquímica

## ABSTRACT

This work was presented in order to obtain a biodegradable copolymer, from a synergistic mixture of polyoxybutyrate and natural rubber

Three stages were presented in this process starting with the production of polyhydroxybutyrate (PHB) by fermentation with *Azotobacter vinelandii*; For the fermentation. First the lyophilized strain was activated, followed by an incubation stage and the fermentation process was concluded, the biomass of the PHB was extracted and separated by the bioseparation method.

In the second stage synergistic mixtures were made with Latex obtaining as a suitable ratio 10:10 PHB / latex, which was agitated at a speed of 700 rpm for a time of 25 min finally obtaining a copolymer of biodegradable character.

The research demonstrated that a biodegradable copolymer is obtained from a synergistic blend of polyoxybutyrate and natural rubber, which will constitute a stable material not only chemically but also physically, with which it will be given the optimum and necessary properties to enter into Competition with the conventional and well-positioned materials of the petrochemical industry

## **I. IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA**

### **1.1. Identificación del problema**

El interés despertado por la síntesis y obtención de nuevos materiales, tipo biológico (biomateriales), ha contribuido a generar ideas en bioprocesos y biosíntesis de productos poliméricos, los cuales, al ser mezclados con productos sintéticos de uso en la industria, como los cauchos, produzcan un nuevo material con una mejora en sus propiedades mecánicas, físicas, químicas y biológicas. En vista de la importancia y necesidad del uso de biomateriales económicos y viables para la industria, se hace necesario una investigación orientada al desarrollo y síntesis de polihidroxibutirato (PHB) a partir de microorganismos con el fin de realizar una mezcla con caucho natural a distintas concentraciones de PHB y, poder analizar mediante caracterización y pruebas de resistencia de materiales el comportamiento de la mezcla; así mismo, se busca comparar como variará el rendimiento del PHB en el caucho natural, es decir, en qué relación de concentraciones se obtendrán mejores resultados de propiedades mecánicas en la mezcla. Este tipo de investigación brinda la oportunidad de suministrar información útil respecto al rendimiento de la mezcla de PHB

con caucho natural, se espera como resultado una mezcla con alto rendimiento mecánico, con alta resistencia física y química, y como resultado un material útil en los distintos procesos y aplicaciones del caucho. Esta investigación busca incentivar al desarrollo biotecnológico con miras a la protección y cuidado ambiental, de modo que el material resultante de la mezcla sea un material biodegradable en presencia de ciertos microorganismos selectos.

## **1.2. Formulación del problema**

### **1.2.1. Problema general**

- ❖ ¿Cómo se obtiene un copolímero biodegradable a partir polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex)?

### **1.2.2. Problemas específicos**

- ❖ ¿Cuál es la proporción adecuada de polihidroxitirato - caucho?
- ❖ ¿Cuál es la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho?
- ❖ ¿Cuál es el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato – caucho

### **1.3. Objetivos de la investigación**

#### **1.3.1. Objetivo general**

Obtener un copolímero biodegradable a partir de polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex)

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- ❖ Obtener la proporción adecuada polihidroxitirato – caucho.
- ❖ Obtener la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato – caucho.
- ❖ Identificar el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato – caucho

### **1.4. Justificación**

#### **1.4.1. Teórica:**

Este tipo de investigación brinda la oportunidad de suministrar información útil respecto al rendimiento de la mezcla de PHB con caucho natural; pues, aún no ha sido desarrollada plenamente y en particular se conocen ciertas tendencias del comportamiento final de la mezcla.

#### 1.4.2. Tecnológica:

La investigación, de antemano, supone que la mezcla obtenida, constituirá un material estable no solo química sino también físicamente, premisa, con la cual, se le otorgaría las propiedades óptimas y necesarias para entrar en competencia con los materiales convencionales y bien posicionados de la industria petroquímica e industrial

#### 1.4.3. Ambiental:

Los elementos biodegradables ofrecen una serie de ventajas cuando se comparan con los convencionales. Estos son completamente degradados en compuestos que no dañan el medio ambiente: agua, dióxido de carbono y humus. Además estos plásticos son producidos a partir de fuentes renovables de energía, lo que contribuye con el mantenimiento de las reservas fósiles (no renovables) en el planeta.

#### 1.4.4. Social:

La investigación de este trabajo incluirá un beneficio a las sociedades, ya que significara que puedan contar con un grato ambiente de vida sin efectos de contaminación.



#### **1.4.5. Económica:**

La investigación de este trabajo incluirá beneficios económicos, ya que se puede usar residuos como el bagazo de la caña de azúcar, como base para la obtención del PHB

### **1.5 Importancia**

Esta investigación busca incentivar al desarrollo biotecnológico con miras a la protección y cuidado ambiental, así teniendo materiales biodegradables con mejores propiedades.

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes del estudio

- ✓ Wallen y Rohwedder (2004) desarrollaron una investigación **“Identificación de hidroxialcanoatos distintos del 3HB “**, apoyándose en los estudios que se tenían hasta ese momento. heteropolímeros en el análisis de sedimentos marinos por cromatografía de gas capilar, revelando la presencia de 3HB y 3HV como componentes predominantes de las otras 11 unidades de HA. Estos microorganismos son capaces de acumular polímeros distintivos como fuentes y/o reservas futuras de carbón, nitrógeno y fosforo, en forma de inclusiones intracelulares.
  
- ✓ Mas-Castelli (2005) simuló a través de microcosmos (herramienta computacional), y desarrollo el tema **“Condiciones medioambientales encontradas en los residuos plásticos; microorganismos”**  
Respecto a la metodología simuló ecosistemas microbianos, tal como el de la sulfureta (sedimentos anaerobios), los cuales, fueron estudiados para acceder al potencial de degradación de los PHA en condiciones naturales. Este tipo de investigación si bien mostró

resultados favorables y comparables frente a pruebas estándares, los ambientes anaeróbicos y aeróbicos son de especial cuidado e involucran condiciones de gran incertidumbre y que a través de métodos estandarizados para evaluar el proceso de degradación, tales como, pérdida de peso, crecimiento microbiano, distribución de pesos moleculares, entre otros garantizan mayor precisión y aproximación de la capacidad de degradación de los PHA`s bajo condiciones ordinarias.

- ✓ Bernd H.A y sus colaboradores (2008) se interesaron en estudiar las enzimas claves en la síntesis de PHA.

En su metodología desarrollan el tema **“Caracterización de PHA`s con mezclas”** Se suponía que el comportamiento de cristalización, propiedades físicas, y comportamiento de biodegradabilidad de los poliésteres microbianos en mezclas, eran significativamente afectados por la naturaleza del conjunto de las mismas y dependían en sí de su biodegradabilidad. Al mismo tiempo, pero de manera más particular se evaluaron las correlaciones entre el grado de cristalinidad, morfología, temperatura vítrea, propiedades mecánicas y biodegradación de poli (3-hidroxicanoato) PHA`s y sus mezclas.

- ✓ Gesira De Avila (2013) realizó un estudio titulado **“Descripción metabólica en el paso a paso de los genes en la biosíntesis de determinados PHA`s, así como la caracterización de los mismos”**. En contraste con, la síntesis de PHA en microorganismos, se desarrollaron ensayos correspondientes a producción de caucho. Así hasta 2015, ya se habían ensayado varias mezclas de PHA con otro tipo de materiales y entre ellos para estudiar el comportamiento de las propiedades mecánicas, químicas y eléctricas. Dentro de esos intentos, se hace mención de las mezclas de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHB-HV) con almidón de maíz en los contenidos en almidón de 0%, 20%, 30%, 40% y 50% se prepararon por colada. En consecuencia, los valores del módulo de Young, esfuerzo, deformación a la ruptura por deformación a la tracción y fuerza de punción disminuyeron al aumentar el contenido de almidón. En conclusión, se llegó a afirmar que las mezclas eran incompatibles a nivel molecular debido a la ausencia de interacciones, según medidas de infrarrojo.

## **2.2. Bases científicas**

### **2.2.1 Polímeros**

Compuesto químico formado por moléculas que contienen una gran cantidad de átomos y presentan alto peso molecular. Su

unidad básica es el monómero, que son moléculas más pequeñas unidas químicamente entre sí.

Los polímeros pueden ser degradables y no biodegradables, como se puede ver en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Polímeros

BIODEGRADABLE	NO BIODEGRADABLE
Almidón Polihidroxialcanatos - PHAs Ácido Poliláctico - PLA	Rilsan-Polyamide (ARKEMA) Plástico ecológico a partir de caña de azúcar. (BRASKEM)
Alcohol Polivinílico Poliésteres sintéticos Polibutilen succinato - PBS Polibutilen succinato adipato - PBSA	Polímeros convencionales: Polepropileno - PP Polietileno - PE Tereftalato de Polietileno - PET -

Fuente: Segura, Daniel; Noguez, Raúl y Espín, Guadalupe. "Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables". Biotecnología V14 CS3 [en línea].2010.

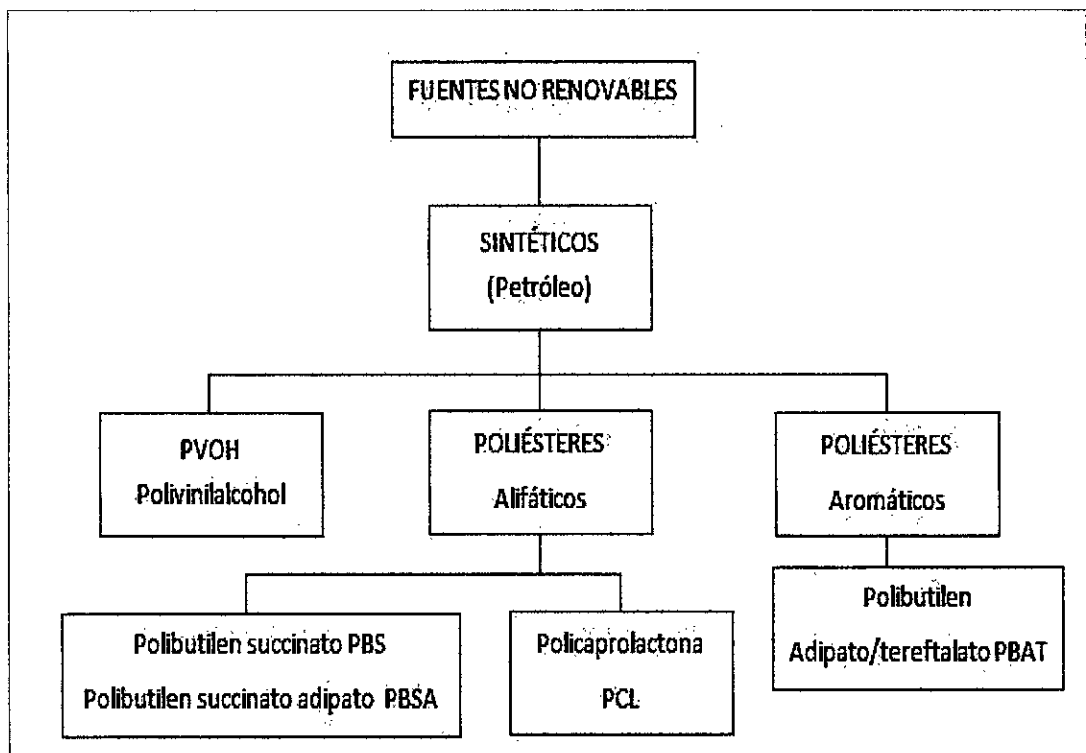
### 2.2.2 Polímeros biodegradables

Son aquellos capaces de ser degradados medioambientalmente. Representan una nueva generación de materiales que reducen significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de energía y generación de residuos después de su utilización. En principio, deben comportarse como los materiales plásticos tradicionales procedentes de fuentes

fósiles (petróleo), si bien, todavía presentan algunas limitaciones como la disolución en ambientes húmedos. Se han realizado diferentes investigaciones con el fin de superar estas limitantes.

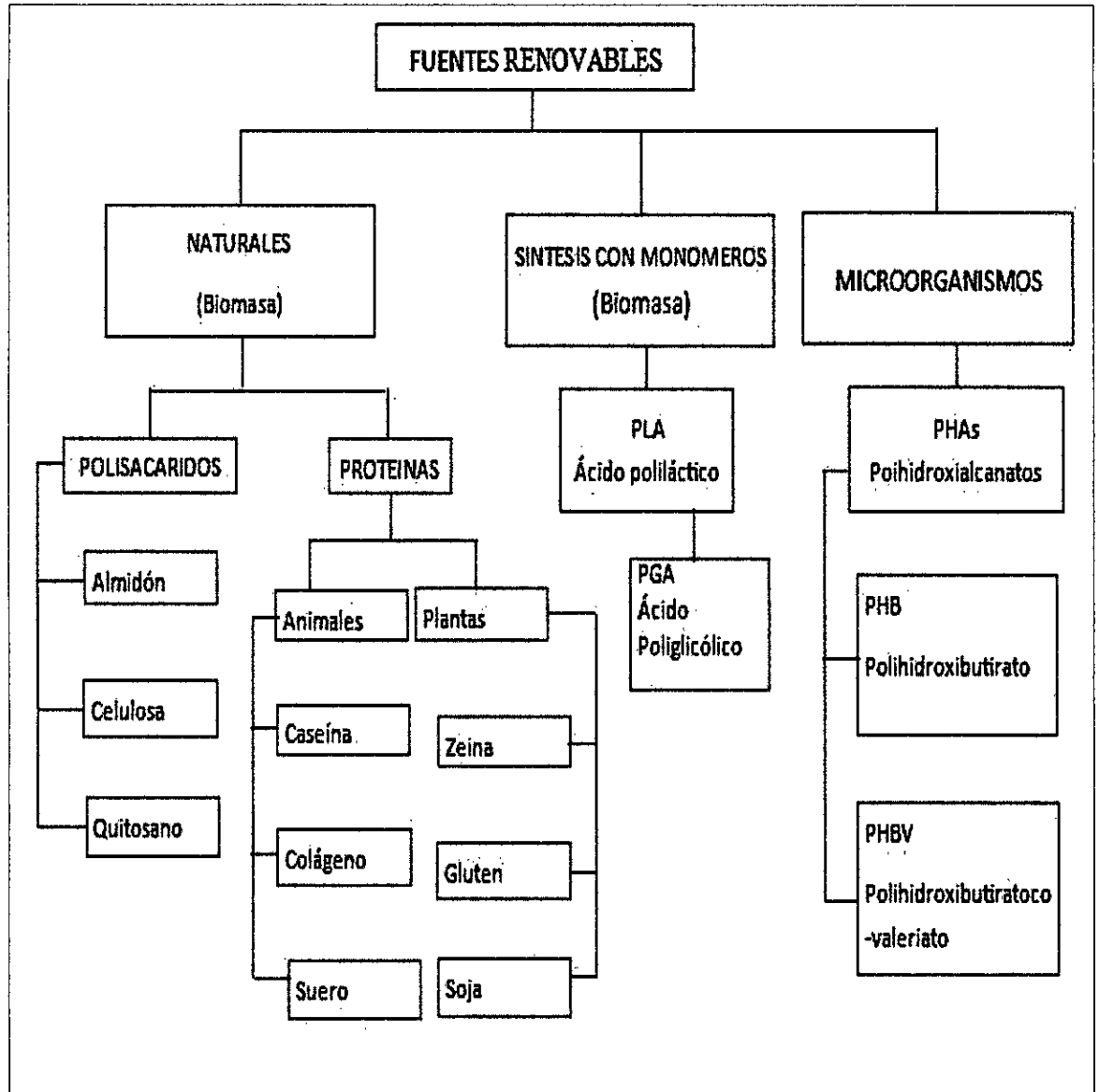
Existen diversas fuentes que pueden ser: no renovables y renovables.

Fig. 2.1 Fuentes renovables



Fuente: Segura, Daniel; Noguez, Raúl y Espín, Guadalupe. "Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables". Biotecnología V14 CS3 [en línea].2010.

Fig. 2.2 Fuentes no renovables



Fuente: Segura, Daniel; Noguez, Raúl y Espín, Guadalupe. "Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables". Biotecnología V14 CS3 [en línea].2010.

Se pueden clasificar a partir de su proceso de fabricación de la siguiente manera:

- Polímeros extraídos o removidos directamente de la biomasa: polisacáridos como almidón, celulosa y quitina. Proteínas como caseína, queratina y colágeno.
- Polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables. Algunos ejemplos de este grupo son: ácido poliláctico(PLA), poli-ácidos glicoles(PGA) y policaprolactonas(PCL).
- Polímeros producidos por microorganismos, bacterias productoras nativas o modificados genéticamente. Este grupo engloba a: Polihidroxialcanoatos (PHA), poli-3-hidroxiutarato (PHB).
- Polímeros producidos por mezcla de polímeros biodegradables. Como son: Polivinilalcohol (PVOH) y policaprolactonas (PCL).

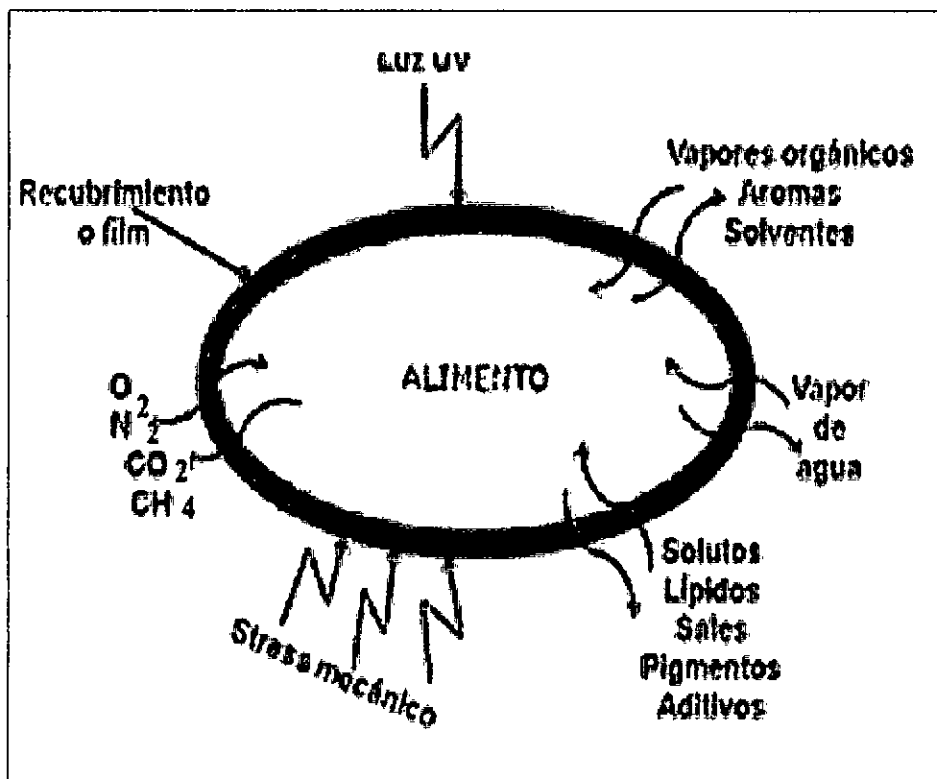
### **2.2.3 Aplicaciones de polímeros biodegradables**

En el área de los alimentos estos polímeros se aplican en la fabricación de empaques biodegradables (mono y multicapa), empaques activos, Películas Comestibles (PC) y Recubrimientos Comestibles (RC) sobre frutas, carnes, pescados y otros alimentos, como también en el procesado de alimentos para la obtención de estabilizantes y gelificantes.



Según el tipo de biopolímeros (proteínas, polisacáridos, lípidos) que componga la PC o el RC, sus características y funciones serán diferentes, ya que están ligadas a la composición química y estructural del mencionado biopolímero.

Fig.2.3 Estructura de un polímero



Fuente: Beliczky, Louis S. y Fajen, John. "Industrial del caucho". Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Agosto de 2000:3-4.

#### 2.2.4 Plastificantes

De acuerdo con la normativa (ASTM D-883), un plastificante es un material, que se incorpora a un plástico para facilitar su proceso y mejorar su flexibilidad o distensibilidad. La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea de un plástico.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Es la temperatura a la cual un polímero cambia de estado rígido a blando, sobre esta temperatura la movilidad molecular se incrementa y la viscosidad disminuye.” [8]

“El efecto de los plastificantes puede expresarse mediante la tecnología de lubricación, de gel y de y de volumen libre. La primera afirma que los plastificantes se comportan como lubricantes internos y que permiten que las cadenas poliméricas se deslicen entre sí. La teoría del gel, que se aplica a los polímeros amorfos, supone que un polímero como el PVC tiene muchas fuerzas de atracción intermoleculares. La adición de un plastificante aumenta el volumen libre y que el volumen libre es el mismo para todos los polímeros a  $T_g$

### **2.2.5 Polímeros de Origen Natural**

La naturaleza nos proporciona numerosas sustancias importantes para nuestra vida diaria, por ejemplo, la madera, el algodón, alimentos de origen animal y vegetal, entre muchos otros. Sus componentes fundamentales son macromoléculas formadas por la repetición de pequeñas moléculas llamadas monómeros. Entre estas grandes moléculas, se encuentran el almidón, la celulosa, las proteínas y los ácidos nucleicos. Estos últimos son responsables de las características genéticas de cada individuo

#### **a) Colágeno**

El colágeno es una proteína fibrosa que forma el tejido conectivo, abundante en la naturaleza ya que, por ejemplo, constituye una cuarta parte de las proteínas totales en los mamíferos. Existen varios tipos de colágeno, siendo el más abundante el denominado tipo I. Éste está constituido por tres cadenas polipeptídicas unidas entre sí por puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos amino y carboxilo de las unidades de glicina, que suelen constituir un tercio de la composición. La prolina (X) y la hidroxiprolina (Y) suelen ser los otros aminoácidos fundamentales dando lugar a secuencias características tipo Gly-X-Y. El resultado de la

asociación intermolecular es una triple hélice que posteriormente se agrupa para formar fibrillas

Fig. 2.4 Micrografía electrónica de fibrillas de colágeno



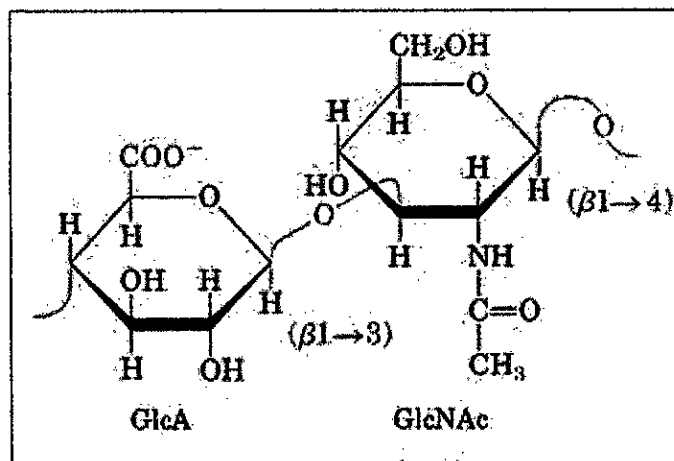
Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

El colágeno se puede procesar en forma de fibras, films y microesferas y ha sido ampliamente utilizado como material de sutura. En el campo de la liberación de fármacos no se ha empleado demasiado debido a que sufre hinchamiento y tiene baja elasticidad, por lo que se pierde la estabilidad dimensional. Además se ha observado que produce una cierta respuesta antigénica. Para evitar estos problemas y conseguir una importante mejora en las propiedades, el colágeno se modifica entrecruzándolo con formaldehído

## b) Ácido hialurónico

Los glucosaminoglicanos están constituidos por cadenas de carbohidratos, caracterizándose por contener aminoazúcares y ciclos urónicos. El ácido hialurónico es un glucosaminoglucano formado por una cadena de disacáridos constituidos por ácido-D-glucurónico y N-acetil-D-glucosamina

Fig. 2.5 Disacárido del ácido hialurónico



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

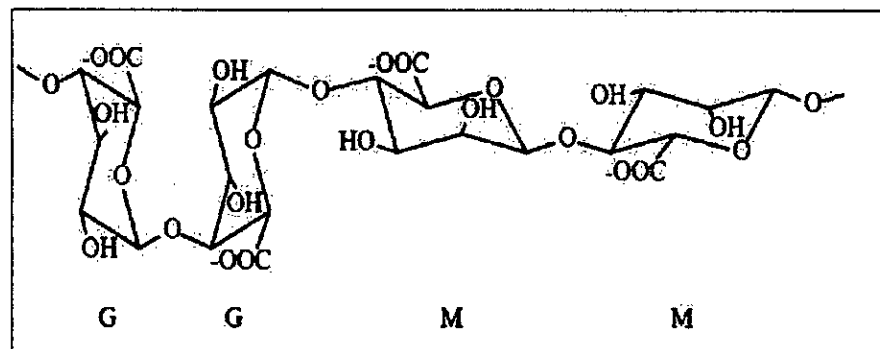
El ácido hialurónico puede ser modificado químicamente con facilidad. Su interés como biomaterial radica en el hecho de no ser antigénico, es decir evita que se produzcan procesos inflamatorios o de rechazo. Varias formulaciones esponjosas de derivados del ácido hialurónico (producidas por Fidia

Advanced Biopolymers, Italia) están siendo usadas en experimentos de ingeniería de tejidos para la regeneración de huesos y cartílagos.

### c) Alginato

El alginato es un polisacárido lineal que se obtiene a partir de algas pardas como la laminaria hyperborea y la lessonia. Está formado por homopolímeros en bloque de dos tipos de monosacáridos, el ácido manurónico (M) y el ácido gulurónico (G)

Fig. 2.6 Síntesis de un alginato



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

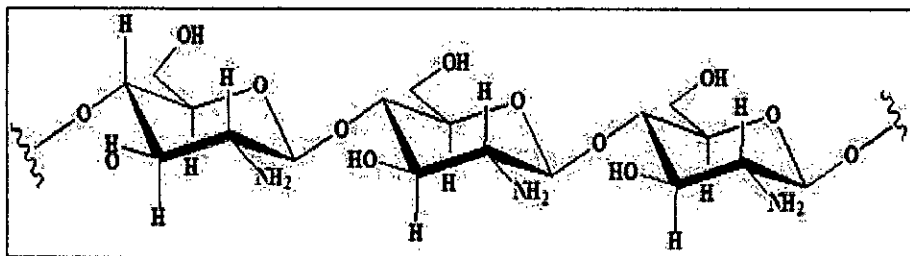
Las ventajas de este polímero son su biocompatibilidad y su no-inmunogenicidad. Además se caracteriza por una elevada hidrofiliidad que le confiere una naturaleza de gel y lo hace idóneo para la encapsulación de principios activos.

Actualmente se emplea abundantemente como sistema de liberación controlada de fármacos

#### d) Quitosano

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, siendo producido por una variedad de animales marinos, insectos y hongos. Este material es el componente orgánico del esqueleto de los invertebrados. El quitosano se obtiene por desacetilación de la quitina presente en los caparazones de camarones y gambas. La velocidad de biodegradación de este polímero viene determinada por el contenido residual de acetilo, que es un parámetro fácilmente controlable

Fig. 2.7 Síntesis del quitosano



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

La combinación de propiedades como la biocompatibilidad, la actividad antibacteriana intrínseca, la posibilidad de unión de

factores de crecimiento y la posibilidad de procesado en diferentes formas hacen que el quitosano tenga una amplia gama de posibles aplicaciones tanto en ingeniería de tejidos como en implantes ortopédicos. Por ejemplo, se emplea como andamios tridimensionales del tejido cartilaginoso, puesto que es un material con facilidad para formar poros. También se han realizado numerosas pruebas para su aplicación en la encapsulación de principios activos, como barrera de membrana, como material para lentes de contacto o como inhibidor de la coagulación de la sangre.

#### **2.2.6 Polímeros sintéticos.**

Actualmente, los polímeros sintéticos biodegradables más extensamente estudiados y más comúnmente empleados son los poliésteres en general y el poli(ácido glicólico) (PGA), el poli(ácido láctico) (PLA) y sus copolímeros en particular. Estos poli(αhidroxiácidos) abarcan la mayor parte del mercado actual en el ámbito biomédico

##### **a) Poliésteres**

Los poliésteres han sido tradicionalmente utilizados como materiales biodegradables sintéticos, principalmente como suturas quirúrgicas. Actualmente, los poliésteres son particularmente atractivos como sistemas poliméricos inyectables



para la liberación controlada por su biodegradabilidad, falta de toxicidad, biocompatibilidad y por ser fácilmente combinables con una amplia variedad de principios activos.

#### **a.1 Poli (ácido glicólico) (PGA)**

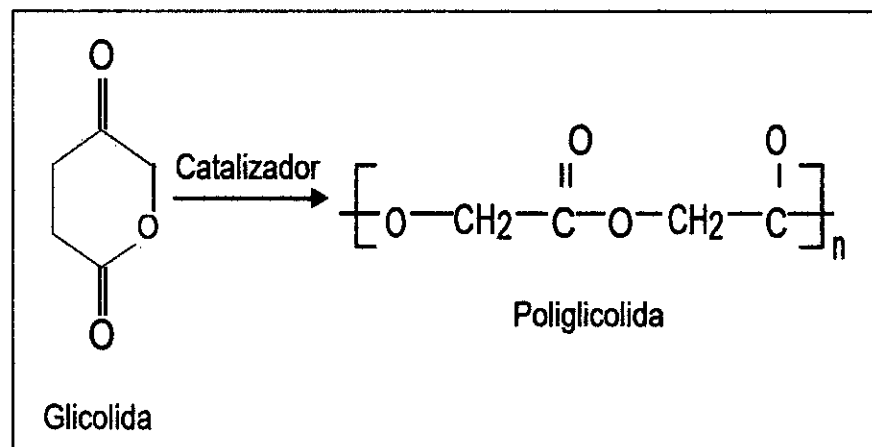
El poli(ácido glicólico) o poliglicolida fue dado a conocer por Bischoff y Walden en 1893. Dichos autores repararon en que la reacción de polimerización a partir del monómero de glicolida es un proceso reversible. Esta reacción fue estudiada posteriormente por Carothers en 1932 aunque no dio lugar a un producto comercial hasta que Schmitt inventó su aplicación como sutura absorbible en 1967. Fue la primera sutura absorbible totalmente sintética y se comercializó como DEXON por Davis & Geck, Inc. El polímero también es empleado como mecanismo de fijación ósea (clavos óseos) que es conocido bajo la marca comercial biofix.

El método más habitual para la obtención de poliglicolida de elevado peso molecular es la polimerización por apertura de anillo del dímero cíclico del ácido glicólico tanto en disolución como en estado fundido

Los catalizadores más comúnmente utilizados son los típicos de la polimerización catiónica (ácidos de Lewis o sales de estaño como el cloruro de estaño,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o el octanoato

de estaño). Aunque es posible sintetizar la poliglicolida mediante catálisis ácida, el polímero resultante generalmente tiene un peso molecular bajo y, a menudo, propiedades mecánicas pobres.

Fig. 2.8 Poli (ácido glicólico)



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

El poli(ácido glicólico) es el poliéster alifático lineal más sencillo. Es un material termoplástico rígido de elevada cristalinidad (46-50%). Sus temperaturas de transición vítrea y de fusión son 36 i 225 °C, respectivamente. Debido a su elevada cristalinidad el PGA es insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos con excepción de los altamente fluorados como el hexafluoroisopropanol.

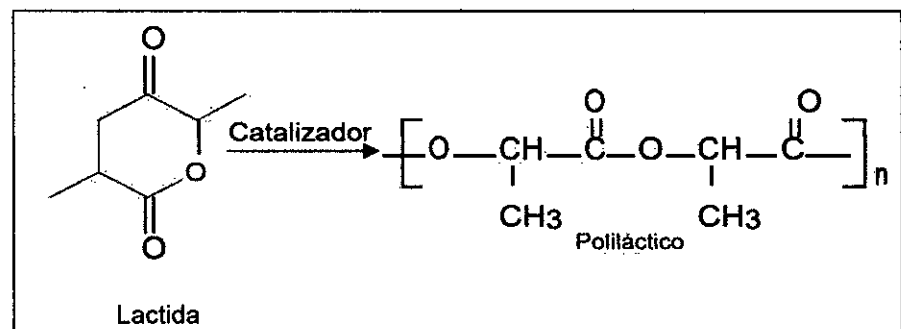
La propiedad que hace más interesante la aplicación del PGA como polímero degradable es que su producto de

degradación, el ácido glicólico, es un metabolito natural. Debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad el PGA ha sido ampliamente utilizado como sistema transportador de fármacos y proteínas.

### a.2 Poli (ácido láctico) (PLA)

El poli(ácido láctico) o polilactida se obtiene por polimerización por apertura de anillo del dímero cíclico del ácido láctico, la lactida

Fig. 2.9 Poli (ácido glicólico)



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

En 1966 Kulkarni comprobó que el poli(ácido láctico) podría ser adecuado como implante quirúrgico degradable, puesto que su hidrólisis daba lugar al ácido láctico, un intermedio normal del metabolismo de carbohidratos. Encontró que las fibras de poli(ácido-L-láctico) ( $T_f = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ) presentan una

elevada cristalinidad mientras que las de poli(ácido-D,L-láctico) ( $T_f = 60\text{ °C}$ ) son mucho más amorfas a pesar de estar molecularmente alineadas. Además, el poli(ácido-L-láctico) es más resistente a la degradación hidrolítica que la forma racémica del mismo polímero, factor que puede ser atribuido a la diferencia en el grado de cristalinidad.

La dependencia de las propiedades mecánicas y la velocidad de degradación del PLA con su estereoregularidad fue estudiada por Vert, quien polimerizó L-lactida y D,L-lactida y mezclas de ambas en distintas relaciones molares. A los dos meses de la implantación in vivo del polímero moldeado en forma de barras se observó que la pérdida de propiedades mecánicas (pérdida de resistencia a la tensión) era mayor cuanto mayor era la proporción de D,L-lactida. El poli(ácido-D,L-láctico) puro perdía sus propiedades mecánicas a los dos meses, mientras que el poli(ácido-D-láctico) no mostró debilitamiento y fue considerado como un producto prácticamente bioestable.

Como se ha indicado anteriormente, el poli(ácido-L-láctico) presenta un elevado grado de cristalinidad (37%) debido a su estereoregularidad. El material tiene elevada resistencia a la tensión, una reducida deformación y, consecuentemente, un módulo de Young elevado. El polímero es idóneo para

aplicaciones que tienen que soportar una carga como son las suturas y las fijaciones ortopédicas. El tiempo real requerido para que los implantes de poli(ácido-L-láctico) sean completamente absorbidos es relativamente largo y, obviamente, depende de la calidad del polímero, las condiciones de procesado, el lugar de implante y las dimensiones físicas del implante. Brady calculó un tiempo de absorción de alrededor de 1.5 años para muestras de entre 50 y 90 mg de poli(ácido-D,L-láctico) marcado isotópicamente e implantado en la pared abdominal de ratas . Placas de poli(ácido-L-láctico) puro implantadas en fémures de oveja mostraron deterioro mecánico pero pérdida de masa insignificante, tras cuatro años. No obstante, estos implantes parecían ser bien tolerados por el tejido que los rodeaba. Los estudios con implantes marcados revelaron que su metabolización daba lugar principalmente a excreción vía respiración.

Una de las aplicaciones más recientes del PLA se encuentra en el campo de la ingeniería de tejidos como andamio reabsorbible. Este tipo de terapia ha sido estudiada para la regeneración de diferentes tejidos como el cutáneo, el hepático, el cardiovascular y, más recientemente, el cartilaginoso y el óseo. Hoy en día se encuentran en el

mercado productos basados en poli(ácido láctico) para la reparación de tejido cutáneo. Otros tejidos como el óseo y el cartílago se encuentran todavía en fase de estudio.

### **a.3) Copolímeros de ácido glicólico y ácido láctico**

Se ha investigado también una amplia gama de copolímeros preparados a partir de la glicolida, L-lactida y D-lactida. Los copolímeros son más fácilmente degradables que los homopolímeros correspondientes. El primer material clínico de este tipo fue un copolímero constituido por un 90 % de ácido glicólico y un 10 % de ácido láctico y fue desarrollado por Ethicon como sutura quirúrgica (VICRY). Esta sutura es absorbida entre los 90 y 120 días posteriores a la implantación. Respecto a la sutura de PGA, mantiene sus propiedades mecánicas un poco más de tiempo y es absorbida antes. Estas diferencias en la velocidad de absorción se deben a la diferente microestructura de los polímeros, ya que el PGA es altamente cristalino mientras que en los copolímeros la cristalinidad disminuye, incrementándose así las velocidades de hidratación e hidrólisis.

Los polímeros formados a partir de glicolida y lactida están constituidos por una secuencia al azar de dímeros de glicolato y lactato. Sin embargo, es posible obtener copolímeros secuenciales a partir del diéster cíclico constituido por una

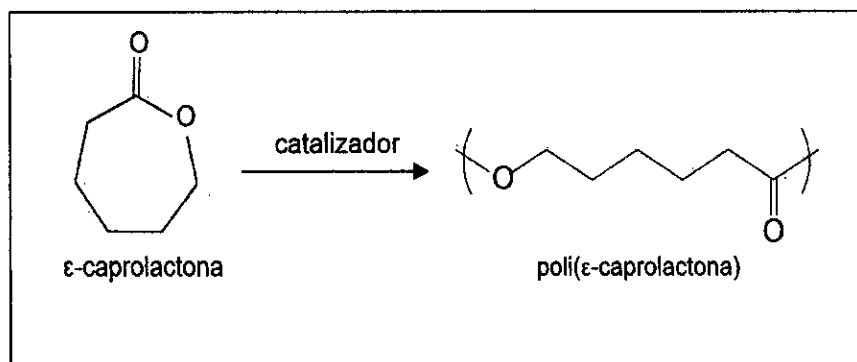
unidad de lactato y una de glicolato . Dicho monómero (3-metil-1,4-dioxano-2,5-diona) da lugar a un polímero con la misma fórmula empírica que el obtenido a partir de una mezcla al 50 % de glicolida y lactida, pero con una distribución alternante que cambia ligeramente sus propiedades.

Una de las desventajas de los poli( $\alpha$ -hidroxiácidos), en general, es que sus productos de degradación dan lugar a una reducción local del pH. Dicho descenso puede, a su vez, acelerar el proceso de degradación del propio polímero por autocatálisis e inducir una respuesta inflamatoria. No obstante, este problema ha podido solventarse mediante la optimización de metodologías de proceso encaminadas a favorecer una rotura gradual. Otra desventaja de estos materiales radica en que las propiedades de los "scaffolds" altamente porosos son relativamente débiles, lo cual limita su uso en la regeneración de tejidos duros. Aunque el PGA posee propiedades mecánicas interesantes, se degrada demasiado rápido para la mayoría de aplicaciones y es muy difícil de procesar. Por ello, la industria de manufactura de placas y tornillos óseos se ha orientado más hacia sistemas basados en PLA y/o copolímeros de PLA y PGA

### 2.2.7 Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

La poli( $\epsilon$ -caprolactona) se prepara comercialmente mediante una polimerización por apertura de anillo de la correspondiente lactona. El polímero es semicristalino, presenta un bajo punto de fusión (57 °C) y baja temperatura de transición vítrea (-60 °C).

Fig.2.10 Síntesis de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

La PCL es un material biocompatible que se degrada fácilmente por hidrólisis de sus enlaces éster. La velocidad de este proceso depende de los aditivos, de la forma y del tamaño del dispositivo final. En el proceso de degradación primero ocurre una rotura de las cadenas moleculares, de forma que disminuye el peso molecular, y posteriormente estas cadenas, más pequeñas, son transportadas fuera del lugar de



implantación por los fluidos del cuerpo o por fagocitosis. El homopolímero puede degradarse en un período comprendido entre dos y cuatro años, pero la velocidad de degradación puede aumentarse por copolimerización con poli(ácido láctico) o poli(ácido glicólico), o por adición de ácido oleico o aminas terciarias, que catalizan la reacción de hidrólisis.

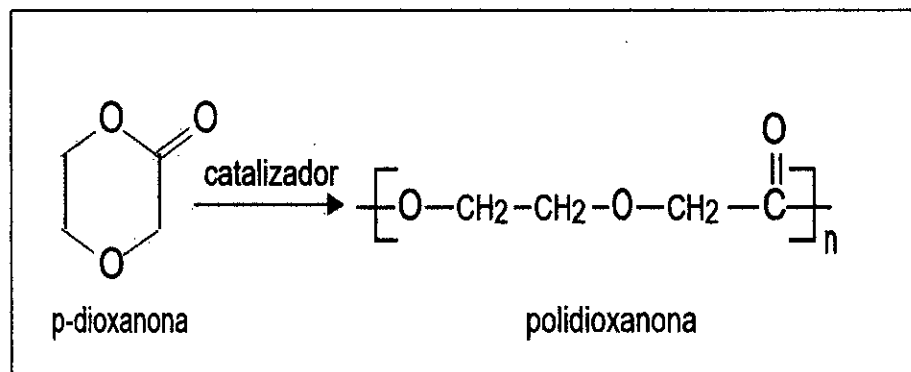
La reducida velocidad de degradación de la PCL le confiere una idoneidad como sistema liberador de fármacos en aplicaciones que no pueden ser cubiertas por otros polímeros más degradables como la polilactida. Por ejemplo, el Capronor TM es un dispositivo anticonceptivo válido durante 18 meses, el polímero es absorbido muy lentamente in vivo dando lugar a un único metabolito, el ácido 6-hidroxihexanoico. Actualmente, este material se considera no tóxico y compatible con los tejidos. A pesar de su versatilidad, el uso de la policaprolactona es predominante en aplicaciones de liberación controlada de fármacos. No obstante, en los últimos 5 años también ha sido propuesto para aplicaciones en ingeniería de tejidos.

#### **2.2.8 Polidioxanona (PDO)**

La polidioxanona es un material de sutura bioabsorbible inicialmente desarrollado para ser aplicado en situaciones en las

que los materiales anteriormente descritos resultan excesivamente rígidos. La polidioxanona es un homopolímero de p-dioxanona (1,4-dioxano-2-ona), que se sintetiza mediante polimerización por apertura de ciclo. Este material se comercializa en el mercado bajo las marcas registradas Monoplus (B.Braun Surgical) y PDS y PDS II (Ethicon, INC.), siendo esta última una variante que mejora la flexibilidad. En todos los casos el material se manufactura como sutura monofilamento gracias a su flexibilidad.

Fig.2.11 Síntesis de Polidioxanona (PDO)



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

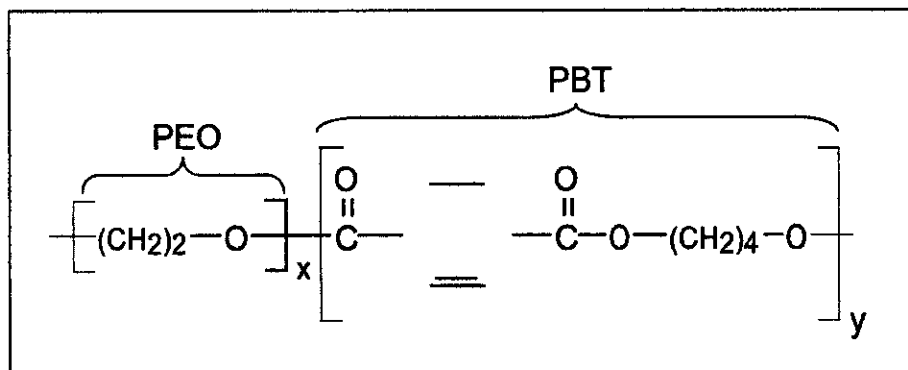
La polidioxanona se caracteriza por una elevada cristalinidad (cercana al 55 %), una temperatura de transición vítrea entre -10 y 0 °C y una temperatura de fusión de 110 °C. Su procesado debe realizarse a la temperatura más baja posible para evitar la reacción de despolimerización que conduce al monómero de partida.

Diversos estudios han demostrado que el material no produce una respuesta tóxica.

### 2.2.9 Copolímeros de bloque

Los copolímeros de poli(óxido de etileno) (PEO) y polibutilentereftalato (PBT) (PolyActive) han sido investigados para aplicaciones de sustitución ósea. Su comportamiento de unión al hueso se ha descrito en diferentes condiciones experimentales.

Fig.2.12 Síntesis de polibutilentereftalato



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

Es posible sintetizar una gama de compuestos de PEO/PBT variando las cantidades de los comonómeros de forma que se posibilita el control de las propiedades mecánicas así como las características de degradación.

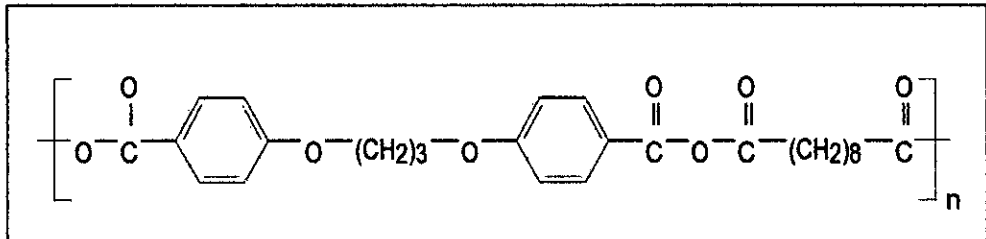
El PolyActive 55/45 ha mostrado buena compatibilidad in vivo e in vitro y propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones como

andamio ("scaffold") cuando debe soportarse una carga reducida, típicamente en tejidos blandos como la piel.

### 2.2.10 Polianhídridos

Los polianhídridos son otro tipo de polímeros sintéticos empleados como matrices bioerosionables en experimentos de liberación controlada de fármacos. Un ejemplo característico es el poli(bis(p-carboxifenoxi)propano) (PCPP) copolimerizado con diferentes cantidades de anhídrido sebácico (SA).

Fig.2.13 Síntesis de polianhídridos



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

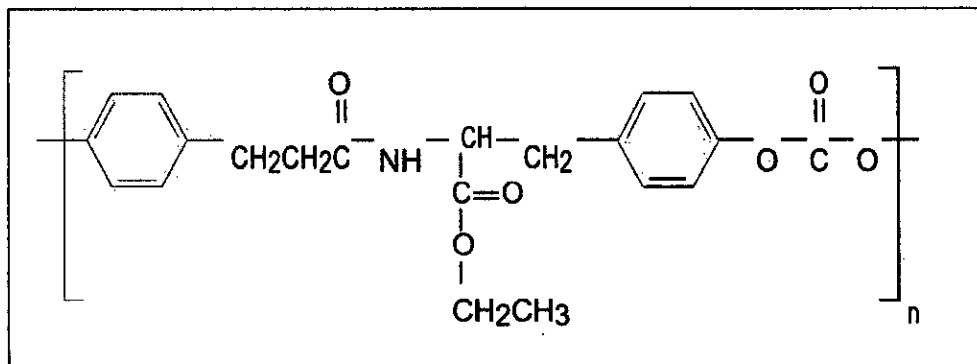
Muestras moldeadas por inyección de mezclas de este polianhídrido y el correspondiente fármaco, mostraron cinéticas de orden cero en la erosión y en la liberación del fármaco. El proceso de degradación se caracteriza por la eliminación de los monómeros de ácido dicarboxílico. Estudios toxicológicos preliminares mostraron que los polímeros y sus productos de degradación presentaban una

biocompatibilidad aceptable y no exhibían citotoxicidad o mutagenicidad.

### 2.2.11 Policarbonatos

Los policarbonatos son bioabsorbibles sólo si los enlaces hidrolizables son accesibles a las moléculas de agua. El policarbonato en su forma pura es un polímero amorfo que presenta una baja absorción de humedad, implicando por tanto una ausencia de biodegradabilidad. Sin embargo, las elevadas propiedades mecánicas de los policarbonatos han despertado el interés en el desarrollo de copolímeros para aplicaciones en ingeniería de tejidos.

Fig.2.14 Síntesis de policarbonatos



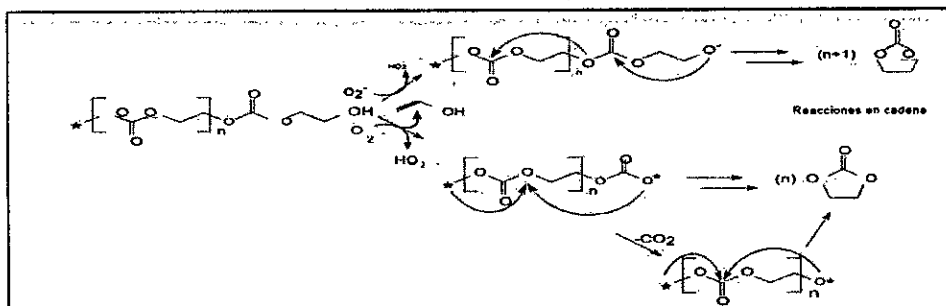
Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

Puesto que la absorbabilidad es el principal problema, Bourke et al, copolimerizaron un policarbonato con residuos de tirosina dando lugar a un material absorbible y con una elevada resistencia

mecánica. Sin embargo, la velocidad de degradación del material resultó ser muy lenta y no se observó pérdida de masa tras 30 semanas de incubación en tampón fosfato a 37 °C.

Por otra parte, se han desarrollado copolímeros de poli(etilencarbonato) y para conseguir materiales con propiedades físicas y para su uso como sistema de liberación controlada. Estudios recientes de degradación in vivo realizados sobre poli(etilencarbonato) (PEC) y poli(trimetilencarbonato) (PTMC) proponen un mecanismo de degradación en cadena iniciada por aniones radicales superóxido. Las biodegradaciones de estos policarbonatos son los primeros ejemplos de degradación iniciada por oxidación catalítica (es decir, se consume agente oxidante en cantidades catalíticas).

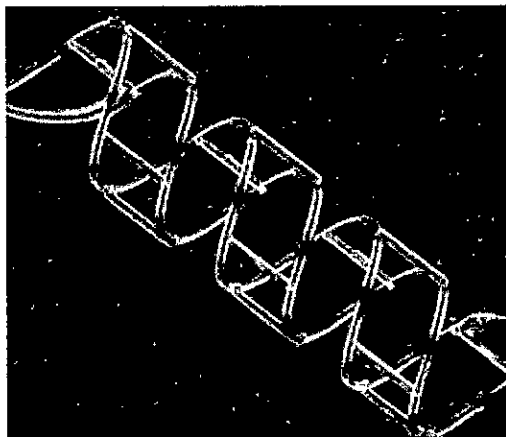
Fig.2.15 Reacción en cadena policarbonatos



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

El poli(trimetilencarbonato) se emplea actualmente en el campo biomédico como “blend” o copolimerizado con lactonas o anhídridos. Las aplicaciones principales incluyen prótesis intravasculares, sistemas liberadores de fármacos y suturas quirúrgicas. Fundamentalmente su copolímero con glicolida es el más conocido por su comercialización como sutura monofilamento.

Fig.2.16 Maxon



Fuente: Charles Karl “ Síntesis de poliésteres” Edición 2011  
pag 456-471

Este copolímero permite mejorar la flexibilidad del PGA o de sus copolímeros con PLA y se obtiene mediante una polimerización catiónica de la mezcla de los monómeros, utilizando como iniciador dietilenglicol y cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como catalizador. Se han realizado estudios posteriores con diferentes catalizadores y en diferentes condiciones de polimerización, siendo la formulación con propiedades más idóneas la correspondiente al copolímero preparado con un 32.5% molar de carbonato de trimetileno. Este

biomaterial se encuentra actualmente en el mercado, como sutura monofilamento con el nombre comercial de Maxon.

Las propiedades elastoméricas del PTMC lo hacen un candidato potencial como andamio para aplicaciones en ingeniería de tejidos. Este polímero presenta una degradación *in vitro* lenta, sin embargo, su degradación *in vivo* es muy rápida. De esta forma, tras dos años de exposición en un medio fisiológico el PTMC no sufre pérdida de masa. En cambio, la implantación de discos de polímero en ratas da lugar a una pérdida de masa del 99 % transcurridas 52 semanas.

La incorporación de otros monómeros tales como el ácido D,L-láctico (DLLA) o la  $\epsilon$ -caprolactona (CL) modulan las propiedades de degradación tanto *in vitro* como *in vivo*. Las características de degradación *in vivo* de estos copolímeros pueden coincidir con las características *in vitro*, siendo la hidrólisis el principal mecanismo responsable de la degradación en ambas condiciones. El TMC/DLLA pierde un 99 % de su masa inicial tras 52 semanas de exposición y experimenta un aumento de su velocidad de degradación tras 85 días. El TMC/CL presenta por el contrario una velocidad de degradación lineal y continua, aunque la pérdida de masa tras un año de exposición es inferior al 7 % de la masa inicial. Esta diferencia en el comportamiento de degradación de los dos polímeros es debida a

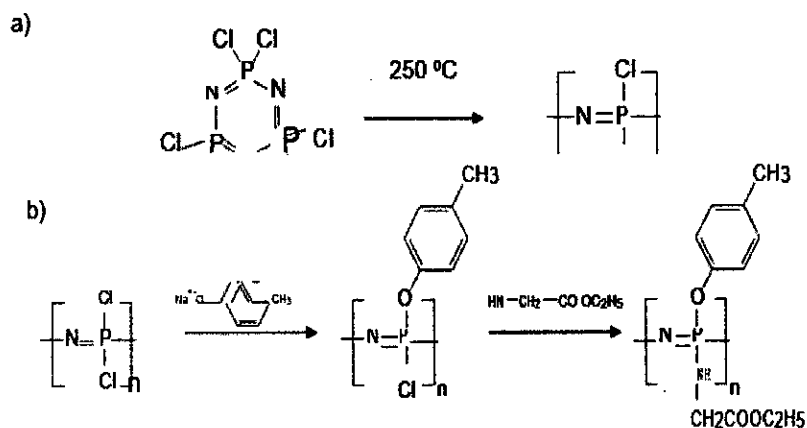


la actividad autocatalítica del ácido DLLA, que no se presenta en el copolímero TMC/CL.

### 2.2.12 Polifosfacenos

Los polifosfacenos se obtienen mediante polimerización por apertura de anillo del diclorofosfaceno. Esta técnica permite obtener además polímeros con dos sustituyentes diferentes en cada átomo de fósforo tras las correspondientes reacciones de condensación. De esta manera, es posible moldear propiedades tales como la cristalinidad, la degradabilidad y la hidrofiliicidad/hidrofobicidad, aumentando por tanto la versatilidad de estos polímeros.

Fig.2.17 Propiedades de los polímeros



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

Ambrosio et al. estudiaron la incorporación de aminoácidos al polifosfaceno para obtener materiales idóneos para la regeneración ósea). En concreto, sintetizaron el poli[(50 % etilglicinato)(50 % p-metilfenoxi fosfaceno)] (PPHOS) combinado con hidroxiapatita (HA) para obtener un composite. La degradabilidad del material se consiguió incorporando cadenas laterales que aumentaban la susceptibilidad de la cadena principal a la hidrólisis. En concreto, el aminoácido lateral puesto que por contra el grupo fenoxi actuaba como inhibidor del proceso degradativo. El estudio demostró que el composite PPHOS/HA mantenía sus propiedades mecánicas tras 12 semanas de exposición en un medio de degradación in vitro. El compuesto presentaba la ventaja de que sus productos de degradación: aminoácidos, fosfatos y amonio, eran fácilmente eliminados por el organismo.

Otros estudios han demostrado que los "blends" de PPHOS/PLAGA mantienen más elevado el pH del medio de degradación que el PLAGA. Este fenómeno se debe a la presencia de fosfatos en la disolución, los cuáles producen un efecto tampón. Los experimentos de adhesión celular con células MC3T3-E1 revelaron un comportamiento del PPHOS/HA similar al del plástico utilizado en cultivos celulares (TCPS).

### **2.2.13. Poliuretanos.**

Los poliuretanos y sus derivados constituyen otra familia de polímeros estudiada para aplicaciones biomédicas. Presentan una amplia gama de propiedades debido a la variabilidad del segmento rígido (diisocianato), el segmento flexible (poliéteres o poliésteres), el extensor de cadena y las proporciones entre ellos. Inicialmente, los poliuretanos tenían un uso limitado debido a la toxicidad de su producto de degradación, el 2,4-diaminotolueno. Por lo tanto, el primer objetivo era la obtención de poliuretanos que dieran lugar a productos no tóxicos en su degradación.

Guan sintetizaron poliuretanos a partir de oligómeros de policaprolactona con grupos hidroxilo terminales, 1,4-diisocianato de butilo (BDI) y putrescina como extensor de cadena. El producto formado puede considerarse un poli(éster uretano urea), (PEUU). El BDI constituye un diisocianato ideal puesto que en el proceso de degradación produce putrescina, una amina que es esencial para el crecimiento y la proliferación celular. Por otro lado, Zhang et al. sintetizaron poliuretanos a partir del diisocianato derivado de lisina y glucosa (LDI-glucosa).

El polímero LDI-glucosa se degrada por hidrólisis de los enlaces uretano liberando glucosa, lisina, etanol y CO<sub>2</sub>, es decir compuestos que no son tóxicos para el organismo. Los ensayos in vivo e in vitro de estos poliuretanos mostraron que ninguno de los dos polímeros

presentaban efectos perjudiciales en la viabilidad, crecimiento y proliferación celular.

#### **2.2.14 Polifumaratos.**

Los polifumaratos se han desarrollado principalmente como fijadores óseos. La principal ventaja de estos materiales son sus propiedades de inyectabilidad y entrecruzamiento in situ. Con N-vinilpirrolidona (N-VP) como entrecruzador, Payne et al. [61] demostraron en un estudio in vitro que el poli(propileno fumarato) (PPF) completamente entrecruzado puede actuar como un potencial sustrato para el crecimiento de osteoblastos de rata.

#### **2.2.15 Polipirrol y derivados.**

La interacción eléctrica es uno de los factores que puede influir en el crecimiento y regeneración del tejido neurológico. El polipirrol (PPy) es un polímero conductor cuyas propiedades físicas, químicas y eléctricas pueden ser modificadas y, consecuentemente, sus derivados han emergido como posibles candidatos para reparaciones del tejido neuronal. George et al. han investigado la influencia de la temperatura de deposición y el tipo de disolvente en el crecimiento de tejido neurológico in vivo al emplear PPy dopado con poliestirensulfonato (PSS) y con dodecibenceno sulfonato sódico. Los resultados presentados muestran que el PPy presenta una gran

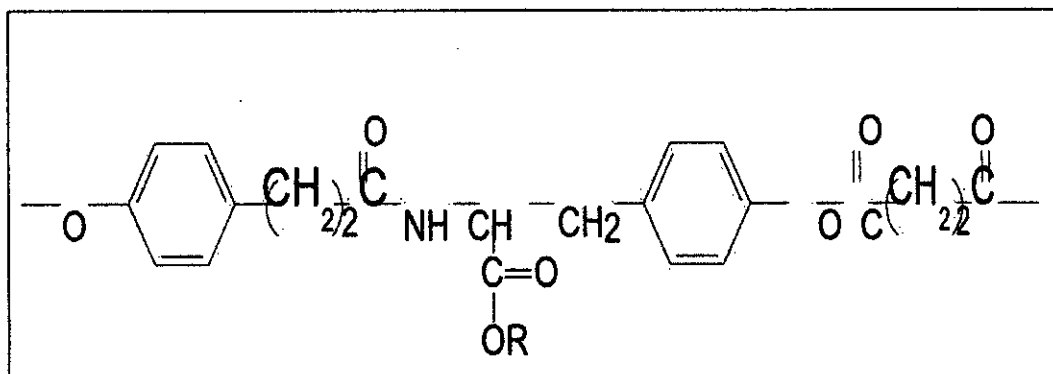
integración del tejido y una inflamación inferior que cuando se emplean implantes de Teflón que, actualmente es el material más utilizado como implante neurológico.

Actualmente también se estudian “blends” de PPy con péptidos o péptidos/proteínas en su superficie con la finalidad de aumentar la interacción y anclaje entre células y electrodo, evitando de esta forma la pérdida de la interacción neuronal con el tiempo.

#### **2.2.16 Poliarilatos.**

Schachter y Kohn introdujeron el uso de poliarilatos como sistemas transportadores de fármacos y como alternativa a los sistemas convencionales basados en PLA, PGA, o PLGA. Éstos ocasionan una disminución acusada del pH durante su degradación que puede repercutir en un aumento de la velocidad de liberación de fármacos al disminuir sus interacciones con la matriz polimérica. Los poliarilatos propuestos son polímeros derivados de tirosina que están dotados de un centro activo que permite establecer interacciones con unidades peptídicas del fármaco. Algunas de las posibles interacciones incluyen los puentes de hidrógeno o son de naturaleza hidrofóbica. El resultado final es que el material puede mantener una liberación constante. Estudios in vitro preliminares han mostrado también que la cinética de liberación se puede modificar variando las unidades en la cadena principal y en las unidades laterales del polímero

Fig.2.18 Síntesis de los poliacrilatos



Fuente: Charles Karl "" Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag  
456-471

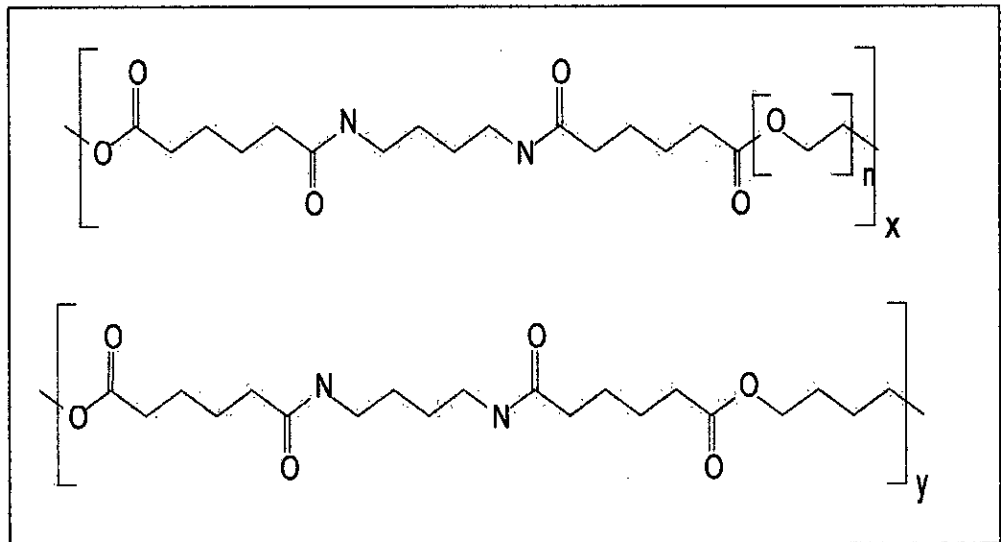
### 2.2.17 Poli(éter éster amidas)

Las poli(éter éster amidas) (PEEAs) constituyen otra familia de polímeros candidata para la liberación controlada de fármacos. Estos polímeros habitualmente se sintetizan a partir de oligómeros de etilenglicol y diéster-diamidas, de forma que presentan una naturaleza anfifílica. La diéster-diamida actúa como un bloque hidrofóbico que forma entrecruzamientos físicos reversibles, aumentando las propiedades mecánicas del material cuando éste se hincha.

Barbato et al. han estudiado PEEAs derivadas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) como sistemas para la liberación controlada de fármacos en forma de microesferas. Variando la longitud de los segmentos de PCL en el

copolímero es posible obtener polímeros con diferente hidrofiliicidad/hidrofobicidad y distinta cristalinidad.

Fig.2.19 Propiedades de esteramidas



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

La posibilidad de obtener polímeros biocompatibles donde la hifrofilicidad, las propiedades mecánicas y las velocidades de degradación y de liberación de fármacos se puedan modificar, variando simplemente las proporciones entre los grupos éter/éster/amida, hace que este tipo de materiales sea muy interesante para aplicaciones en el campo de la biomedicina.

### 2.2.18. Poliaminoácidos

Puesto que las proteínas están compuestas por aminoácidos, surgió la idea de estudiar la posible aplicación de los poli( $\alpha$ -aminoácidos) en

el campo de la biomedicina. Estos materiales parecían prometedores, debido a la presencia de grupos laterales con grupos funcionales, que posibilitan el enlace con fármacos y agentes de entrecruzamiento que pueden modificar las propiedades físicas o mecánicas del polímero. A pesar de su aparente potencial como biomateriales, los poli( $\alpha$ -aminoácidos) son escasamente empleados a nivel práctico ya que la mayoría son altamente insolubles y difíciles de procesar. Además, los polímeros que contienen tres o más aminoácidos resultan antigénicos, por lo que su aplicabilidad se ve ampliamente limitada. Para solventar estos problemas se han propuesto diversas estrategias de síntesis. En este sentido se patentaron copolímeros de ácido glutámico en aplicaciones como sistemas de liberación de fármacos y el poli(ácido-L-glutámico) como material de sutura.

#### **2.2.19 Poliesteramidas**

La incorporación de enlaces éster y amida en la cadena principal de un polímero constituye otra posibilidad para producir materiales sintéticos absorbibles y con buenas propiedades. En este caso, se puede combinar la degradabilidad aportada por los grupos éster con las buenas prestaciones mecánicas y térmicas que confieren los grupos amida.

Los primeros estudios con poliesteramidas de carácter biodegradable datan de 1979 y se realizaron con polímeros obtenidos mediante el



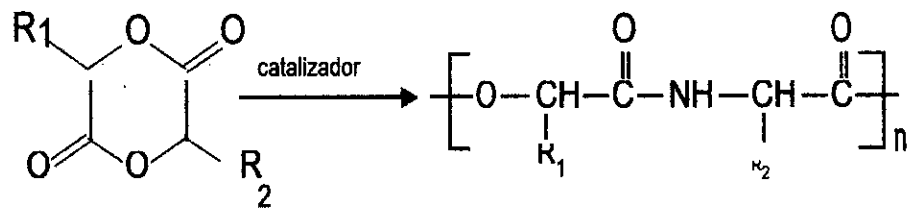
intercambio amida-éster que se produce al someter una poliamida y un poliéster a 270 °C. Se prepararon una serie de copoliesteramidas a partir de policaprolactona y diferentes nylons comerciales (6, 11, 12, 6 6, 6 9, 6 12). La degradabilidad enzimática de estos materiales fue demostrada al exponerlos en medios conteniendo lipasa (*Rhizopus delemar*).

En 1982 Barrows et al. patentaron una amplia gama de poliesteramidas con aplicación como sutura monofilamento y que incorporaban unidades de ácido glicólico como comonomero. La síntesis constaba de dos etapas, en la primera se hacía reaccionar un mol de diamina con dos moles de ácido glicólico para formar un monómero de diamidodiol. En la segunda etapa, el diol con los enlaces amida preformados, era poliesterificado con un ácido dicarboxílico o un derivado. Estas poliesteramidas combinaban las propiedades de formación de fibra y moldeado de los náilones derivados de diaminas y diácidos con la degradabilidad del poli(ácido glicólico). Los films o fibras obtenidos presentaban propiedades mecánicas considerablemente mejores que las del poli(ácido glicólico) (mayor flexibilidad) y una velocidad de pérdida de resistencia más reducida. Además, resultaron ser absorbibles independientemente del diácido empleado.

En 1986 Helder y Feijen describieron la síntesis de copolímeros de glicina y ácido D,L-láctico a partir de la 6-metilmorfolino-2,5-diona.

Dada su similitud con los copolímeros de ácido láctico y ácido glicólico se evaluó la poliesteramida obtenida in vitro como polímero biodegradable. Los derivados de morfolino-2,5-diona pueden ser polimerizados por apertura de anillo para obtener el correspondiente polidepsipéptido alternado. Además, se pueden copolimerizar con otras lactonas para dar copoliesteramidas biodegradables con un amplio rango de hidrofiliicidad, cristalinidad, tiempo de degradación y propiedades mecánicas

Fig.2.20 Síntesis de esteramidas



Fuente: Charles Karl " Síntesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471

A pesar de que las propiedades mencionadas parecen adecuadas para aplicaciones biomédicas todavía no se ha comercializado ninguna poliesteramida para su utilización en este campo.

### 2.2.20 Origen de los biomateriales:

Los biomateriales, tiene su origen debido a la necesidad principal de fabricar productos con alta competitividad en materia de propiedades

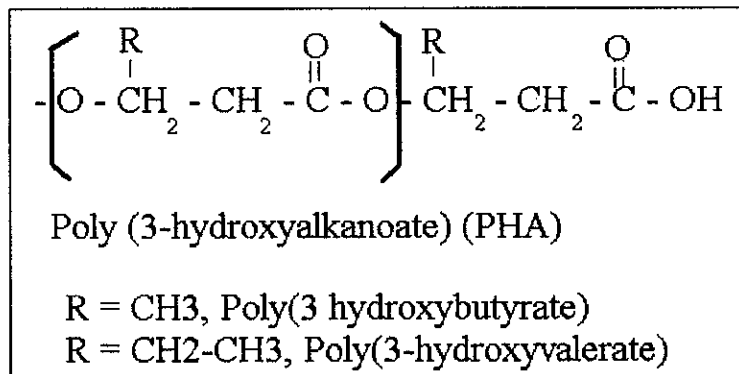
mecánicas frente a los derivados de la industria petroquímica, con ciertas características: no tóxicos, sin problemas de desecho y permitan una disposición final adecuada de estos residuos. El estudio y síntesis de nuevos plásticos es la necesidad prioritaria referente a los biomateriales. Criterios como la biocompatibilidad y biodegradabilidad los definen con más propiedad. (Jian Tao, 2009)

#### **2.2.20 Naturaleza de los PHAS:**

Los polihidroxicanoatos (PHA's) son una familia de poliésteres biológicos ópticamente activos con unidades de monómero (R)-3HA. Los ácidos 3-hidroxicanoatos están todos en la configuración R debido a la estereoespecificidad de la enzima polimérica, PHA sintetasa [30]. Con respecto a los PHA's, se puede destacar el carácter termoplástico y/o elastómero de estos materiales. De acuerdo, a la longitud de cadena se pueden organizar en tres grandes grupos: scl (siglas en inglés, Longitud de corto alcance)-P A, mcl (siglas en inglés, Longitud de medio alcance)-PHA y hcl (siglas en inglés, Longitud de largo alcance)-PHA [31]. Son polímeros lineales en los cuales el grupo carboxilo de un monómero forma un enlace tipo éster con el grupo hidroxilo del monómero siguiente. Los PHA se depositan de forma intracelular como cuerpos

de inclusión, por medio de sustratos compatibles y pueden llegar a representar más del 90% del peso seco celular.(Jimenez .A 2008 )

Fig. 2.21 Polihidroxiálcanoato



Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

### 2.2.21 Estudios de los PHAS

Los estudios de los PHA más recientes, han buscado mejorar los biomateriales ya obtenidos, realizando combinaciones y mezclas entre distintos Polihidroxiálcanoatos e incluso sustancias petroquímicas, y de origen natural como el látex, y aquí se mencionan los más destacados: Las mezclas de diferentes tipos de poliésteres han cautivado la atención de la comunidad científica y se han obtenido buenos resultados. Ejemplo de ello, es la caracterización realizada a la mezcla de policarbonato de propileno (PPC) con copolímero de poli (β- hidroxibutirato-co- β- hidroxivalerato) en diferentes proporciones. Características térmicas y análisis estructurales fueron estudiados a través de técnicas de DSC (escaneo de calorimetría diferencial) y TGA

(termogravimetría); HNMR (espectroscopia de resonancia nuclear magnética) y SEM (microscopia de escaneo electrón). Esto permitió un mejoramiento en la degradación del PPC del 65%, no solo comparando su estado sino también con respecto al copolímero. (Jimenez .A 2008)

#### **2.2.22 Polihidroxibutirato (PHB)**

El polihidroxibutirato (PHB) o ácido polihidroxibutírico es un polihidroxicanoato (PHA); un polímero perteneciente a la clase de los poliésteres, y fue aislado y caracterizado por primera vez en 1925 por el microbiólogo francés Maurice Lemoigne.<sup>2</sup> El PHB es producido por ciertos microorganismos como un producto de asimilación de carbono (a partir de glucosa o almidón) y es empleado por los microorganismos como una forma de almacenamiento de energía para ser metabolizado cuando otras fuentes de energía comunes no están disponibles .

El poli-3-hidroxibutirato (P3HB) es probablemente el tipo de PHB más común de los polihidroxibutiratos, pero muchos otros polímeros de esta clase son producidos por una buena variedad de organismos: estos incluyen poli-4-hidroxibutirato (P4HB), polihidroxivalerato (PHV) y copolímeros de éstos (como el PHBV que es un copolímero de PH3B y PHV) (J Pereyra 2008)

### 2.2.23. Producción de PHB con microorganismos

Se han realizado investigaciones en busca de obtener un buen rendimiento de PHA a partir de cepas bacterianas, los primeros procesos desarrollados para la producción de PHA con microorganismos se realizaron mediante procesos de fermentación utilizando la bacteria *Ralstonia eutropha*, la cual es capaz de producir Polihidroxibutirato (PHB) a partir de glucosa, o Polihidroxibutirato-Valerato (PHBV) a partir de glucosa y propionato, sustratos cuyo alto costo incidía en el precio final del polímero obtenido. (J Pereyra 2008)

Tabla 2.2 Microorganismos existentes y su rendimiento de síntesis de PHA,

<b>Bacteria</b>	<b>% en peso seco</b>
<i>Ralstonia Eutropha</i>	96
<i>Rhodobacter</i>	80
<i>Azospirillum</i>	75
<i>Azotobacter</i>	73
<i>Methylocitis</i>	70
<i>Leptothrix</i>	67
<i>Pseudomonas</i>	67
<i>Baggiatoa</i>	57
<i>Rhizobium</i>	57

Fuente: Rasal, Rahul M, E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35

Generalidades del género *azotobacter* sp. Los microorganismos de este género comprenden bacterias con forma bacilar,

reaccionan a la tinción de gram como gram negativos (-), las células son ovoides, y miden aproximadamente de 2µm a 4µm de diámetro, son aerobios pero algunos pueden vivir a tensiones bajas de oxígeno [36]. En medios libres de nitrógeno con glucosa como única fuente de carbono, las células jóvenes de diferentes especies presentan una forma bacilar con extremos redondeados. Las colonias jóvenes de estos microorganismos son generalmente lisas, opacas, poco convexas y viscosas.

#### **2.2.24 Sinergia**

La nueva tecnología co-elastic, constituye un avance en el diseño y desarrollo de membranas continuas de impermeabilización.

Su técnica está basada en una combinación optimizada de diferentes polímeros cuya mezcla, consigue una sinergia entre ellos, que confiere al producto final una serie de propiedades y ventajas únicas frente a las tecnologías convencionales.

Los aspectos más destacables del producto, son su alta resistencia al envejecimiento, térmico y por acción de los rayos UV (principales causantes del deterioro de las membranas), así como alta elasticidad y capacidad de puentear fisuras. También subrayar que

se trata de un producto mono componente, de fácil aplicación y ecológicamente sensible.

La sinergia entre las distintas tecnologías usadas nos permite tomar ventaja de cada una de ellas, de forma que podemos diseñar sencilla y rápidamente productos que se adapten a las necesidades

### 2.2.25 Caucho

El caucho es un polímero elástico, cis-1,4-polisopreno, polímero del isopreno o 2-metilbutadieno.  $C_5H_8$  que surge como una emulsión lechosa (conocida como látex) en la savia de varias plantas.

Fig. 2.22 Caucho



Fuente: Beliczky, Louis S. y Fajen, John. "Industrial del caucho". Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Agosto de 2000:3-4.

Otras plantas que contienen látex son el ficus euphorkingdom heartsbias y el diente de león común. Hay que notar que algunas de estas especies como la gutta percha son isómeros trans que



tienen la misma formulación química, es el mismo producto pero con isomería diferente.

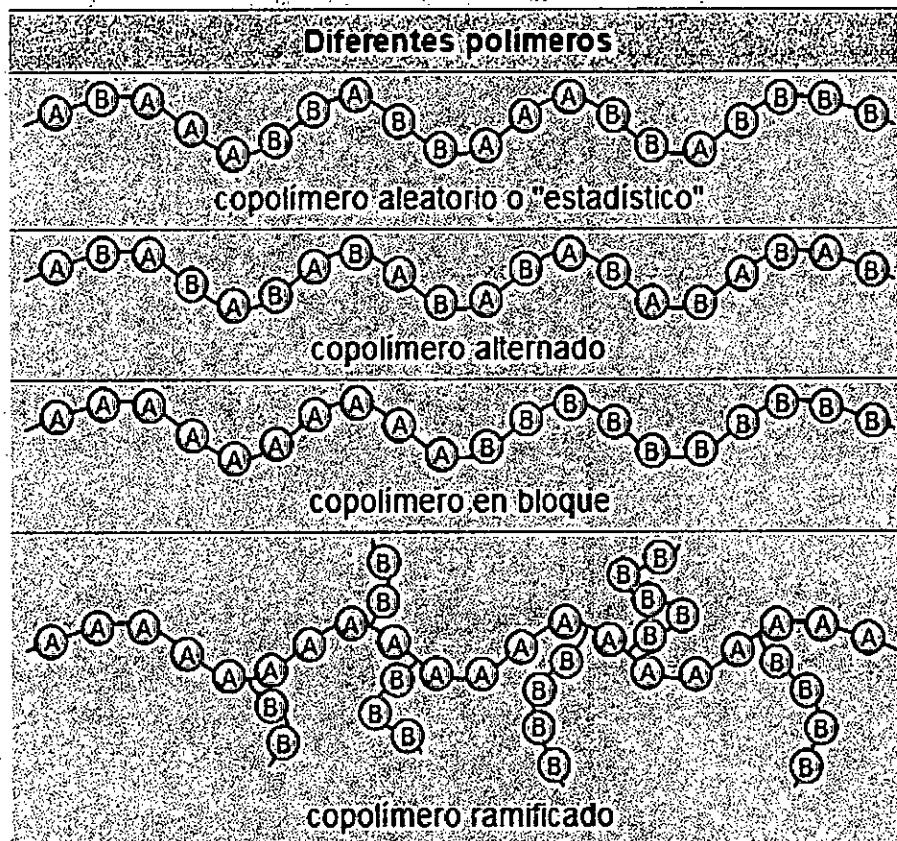
### **2.2.26 Copolímero**

Un copolímero es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos.

Los monómeros pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica. Si se alternan largas secuencias de uno y otro monómero, se denomina copolímero en bloque.<sup>1</sup> Si el cambio de composición se produce en las ramificaciones, se trata de un copolímero ramificado.<sup>2</sup> La importancia de los copolímeros reside especialmente en la variedad de utilidades que el ser humano le puede dar a estos compuestos. Así, como en la industria de la óptica y contactología, además están presentes en muchos de los alimentos o materias primas que consumimos, pero también en los textiles (incluso pudiéndose convertir en polímeros sintéticos a partir de la transformación de otros), en la electricidad, en materiales utilizados para la construcción como el caucho, en el plástico y otros materiales cotidianos como el poliestireno, el polietileno, en productos químicos como el cloro, en la silicona, etc.

Los copolímeros industriales más conocidos son: el plástico acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el caucho estireno-butadieno (SBR), el caucho de nitrilo, estireno acrilonitrilo, estireno-isopreno-estireno (SIS) y etileno-acetato de vinilo (más conocido como goma Eva).

Fig 2.23 Copolímero



Fuente: Segura, Daniel; Noguez, Raúl y Espín, Guadalupe. "Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables". Biotecnología V14 CS3 [en línea].2010.

Los polipéptidos de las proteínas o de los ácidos nucleicos son los copolímeros aleatorios más comunes. Un ejemplo de distribución periódica es el del peptidoglucano.(D. Jhonson 2008)

### **2.3 Definición de Términos:**

#### **Asiombiotico**

Es una relación entre miembros de dos especies que beneficia a ambos.

#### **Bioseparación**

Recuperación, aislamiento, purificación y refinamiento de productos sintetizados por procesos biotecnológicos

#### **Biodegradable**

Que puede descomponerse en elementos químicos naturales por la acción de agentes biológicos, como el sol, el agua, las bacterias, las plantas o los animales.

#### **Biocompatibilidad**

Los materiales biocompatibles, se caracterizan por tener la propiedad de no degradar o destruir el ambiente con el cual hacen coexistencia, es decir, no destruye el medio de carácter biológico donde ejercen su

acción, por tal razón, son materiales usados e implementados en seres vivos como los humanos, planta o animales, otro apelativo para los elementos biocompatible es "biomateriales"

### Bioproceso

Es cualquier proceso que usa células vivas completas o sus componentes (por ejemplo enzimas, cloroplastos, etc.) para obtener los cambios físicos o químicos deseados

### Polímeros

Son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Estos forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas. Los polímeros tienen elevadas masas moleculares.

### Sinergia

Incremento de la acción de diversas sustancias debido a que actúan conjuntamente

### Sustrato

Es una especie química que se considera, de forma explícita, objeto de la acción de otros reactivo

### III. VARIABLES E HIPOTESIS

#### 3.1. Variables de la investigación

##### 3.1.1 Variable Dependiente

La variable dependiente esta de la mano con nuestro objetivo general, es la consecuencia de nuestro estudio.

X = Obtención de un copolimero a partir de Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex).

##### 3.1.2 Variables Independientes

Las variables Independientes están conformadas por las variables que nos permitirán llegar a nuestra variable dependiente.

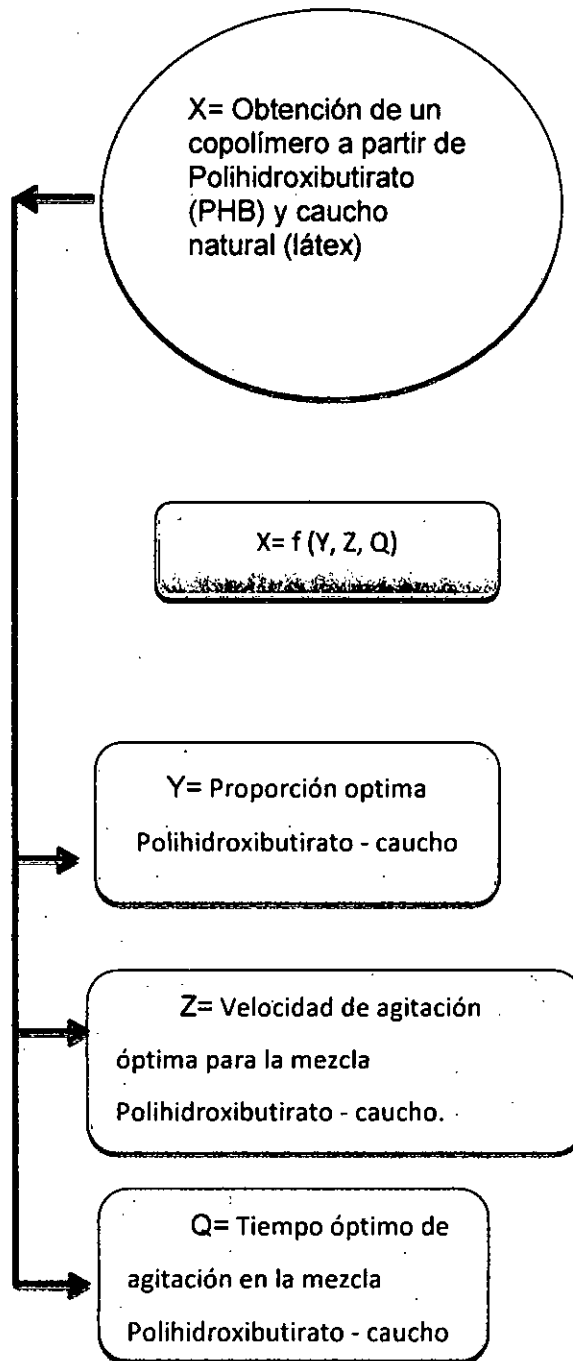
Y = Proporción optima Polihidroxitirato – caucho

Z = Velocidad de agitación óptima para la mezcla polihidroxitirato – caucho

Q = Tiempo óptimo de agitación en la mezcla polihidroxitirato - caucho

$$X = f(Y, Z, Q)$$

Fig. 3.1 Variables de Investigación



### 3.2. Operacionalización de variables

Variables dependientes.	Dimensiones	Indicadores	Métodos
X = Obtención de un copolimero a partir de Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex.	-Ensayos fisicoquímicos -Ensayos Mecánicos	- Resistencia Térmica(°C) -Resistencia Mecánica -Espesor(mm)	Experimentos en laboratorio
Variables independientes.	Dimensiones	Indicadores	Métodos
Y = Proporción optima Polihidroxitirato - caucho	-Ensayos fisicoquímicos	- Cantidad de latex por litro de solución(g/L) - Cantidad de PHB por Litro de solución(g/g) - Peso del Polímero respecto al volumen de Látex(g/g)	Experimentos en laboratorio
Z = Velocidad de agitación óptima para la mezcla Polihidroxitirato - caucho	-Ensayos fisicoquímicos	-Velocidad de agitación (rpm)	Experimentos en laboratorio
Q= Tiempo óptimo de agitación en la mezcla Polihidroxitirato - caucho	- Ensayos fisicoquímicos	-Tiempo de agitación(segundos)	Experimentos en laboratorio

### **3.3. Hipótesis**

#### **3.3.1. Hipótesis general**

- A partir de una mezcla sinérgica entre polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex), se obtendrá un copolimero biodegradable.

#### **3.3.2. Hipótesis específicas**

- ❖ Se obtendrá una proporción adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho.
- ❖ Se encontrará la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho.
- ❖ Se identificará el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato – caucho



## **IV METODOLOGÍA**

### **4.1 Tipo de investigación**

❖ **Por su finalidad**

La investigación será de tipo aplicada ya que servirá para ser aplicada en la práctica.

❖ **Por su diseño interpretativo**

La investigación va a ser tipo experimental ya que los estudios se realizarán mediante la observación, registro y análisis de las variables que intervienen

❖ **Por el nivel de estudios**

La investigación será del tipo aplicada ya que es una propuesta de un nuevo sistema el cual reducirá costos

❖ **Por el ámbito de desarrollo**

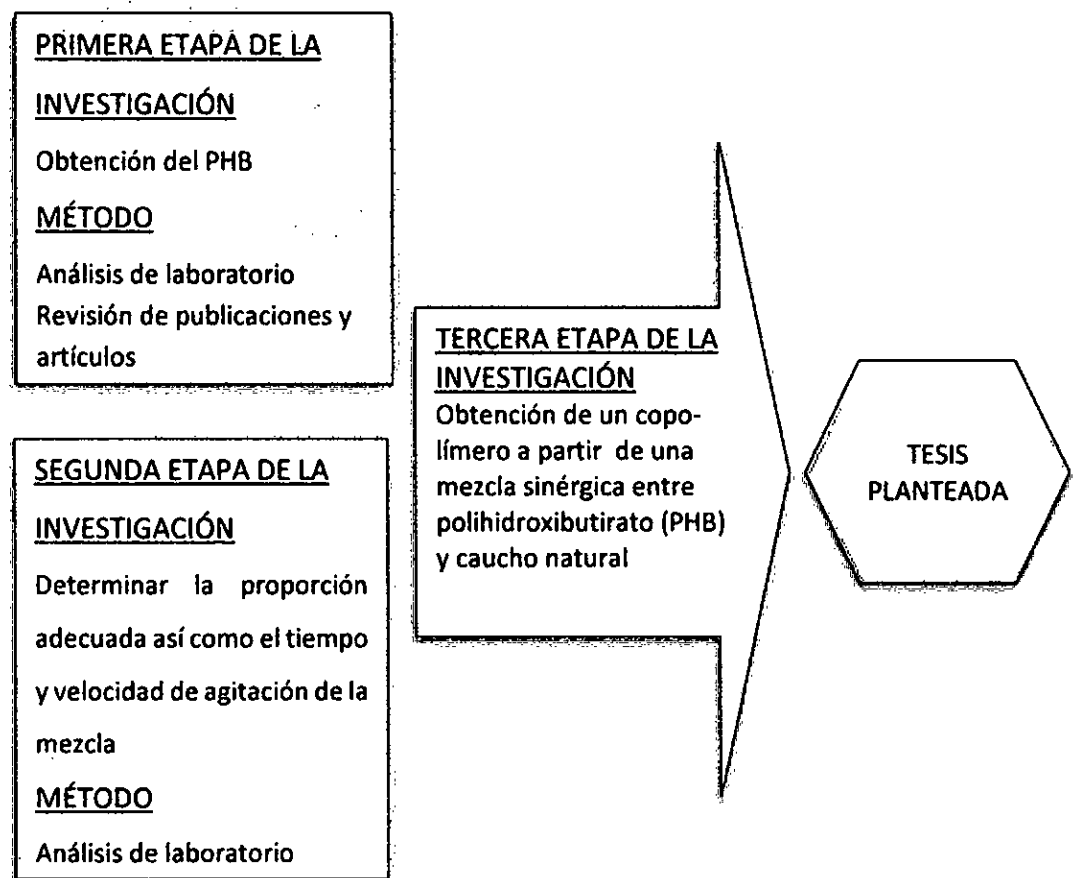
La investigación se desarrollará a nivel de laboratorio

### **4.2 Diseño de la Investigación**

Se propone estudiar la obtención de un copolímero biodegradable mediante una mezcla sinérgica entre polihidroxibutirato y caucho

natural, el método será de mezcla, donde se controlara la velocidad e agitación así como el tiempo de agitación, tal como se muestra en la figura 4.1.

Fig. 4.1 Diseño de la investigación



Fuente: Elaboración Propia

### **4.3. Población y Muestra**

#### **4.3.1. Población**

La Investigación empleó polihidroxitirato obtenido por crecimiento bacteriano y caucho natural adquirido para la experimentación

#### **4.3.2. Muestra**

La muestra correspondiente al caucho fue de 10 ml y se trabajó con cantidades de 5 ml y 10 ml de polihidroxitirato.

### **4.4. Técnicas e instrumentos de recolección datos**

Para la recolección de datos se tomó en cuenta bibliografías para tener en cuenta los valores de nuestras tres variables a estudiar, lo que nos llevó a realizar 8 experiencias

Número de variables = 3

Nivel de variables = 2

Entonces Número de experiencias =  $2^3 = 8$

Tabla 4.1 Número de Experiencias

Número de Experiencia	Variables			Niveles	
	Proporción de mezcla	Velocidad de agitación	Tiempo de agitación	Resistencia térmica	Propiedades mecánicas
1	5/10	500 rpm	15 min	-	-
2	5/10	700 rpm	15 min	-	-
3	5/10	500 rpm	25 min	-	-
4	5/10	700 rpm	25 min	-	-
5	10/10	500 rpm	15 min	-	-
6	10/10	700 rpm	15 min	-	-
7	10/10	500 rpm	25 min	-	-
8	10/10	700 rpm	25 min	-	-

Fuente: Elaboración Propia

**A) Técnicas**

- Análisis de documentos.
- Observación directa.
- Análisis fisicoquímicos a muestras

**B) Instrumentos**

- Fichas bibliográficas
- Guía de observación

## 4.5. Procedimientos de recolección de datos

### 4.5.1 Reactivos y equipos:

#### Reactivos:

- Glucosa anhidra Roquette grado alimenticio
- Solución  $K_2PO_4$  (0.1 M)
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  99.5 % pureza Sildra-Aldrich
- $CaCO_3$  99.8 % pureza Nanjing Hisilicon
- NaCl 99.8 % pureza Sildra-Aldrich
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  98% pureza Sildra-Aldrich
- $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  99.5 % pureza Sildra-Aldrich
- Solución HCl (0.2 M)
- Cepa Azotobacter

#### Materiales

- Vaso de Vidrio de 500 ml
- Placas Petri

#### Equipos:

- Incubadora Yamato
- Autoclave Kossodo
- Plancha con control de agitación magnética y temperatura Heidolph
- Texturometro Kossodo
- Espectrofotómetro Spectronic 20D
- Microscopio Nikon

- Medidor de pH Hanna
- Balanza analítica de 4 dígitos Mettler Toledo

#### 4.5.2 Desarrollo experimental

##### a) Tratamiento de materia prima:

##### a.1 Obtención del polihidroxibutirato:

##### a.1.1 Siembra de la cepa azotobacter liofilizada

- Se activó la cepa azotobacter la cual vino conservada
- Se suspendió la muestra en un medio de conservación , el cual era un líquido esterilizado
- Se utilizó el medio Norris, el cual tiene el siguiente contenido

- Glucosa anhidra 2.00 g
  - $K_2PO_4$  0.2 g
  - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.04 g
  - $CaCO_3$  0.2 g
  - NaCl 0.04 g
  - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.02 g
  - $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  1.00 mg
- } Medio Norris

- Finalmente se regula a un pH de 7 con HCL 0.20 M y se procede a inocular a 30°C por un tiempo de 72 horas .

- Del inoculo sembrado se muestreó en diferentes intervalos de tiempo con el fin de identificar el crecimiento bacteriano
- A cada muestra se le realizó la lectura de la densidad óptica en diferentes intervalos de tiempo, tal como se muestra en la tabla 4.2.

Tabla N°4.2: Intervalos de tiempo

MUESTRA	TIEMPO
1	0
2	15
3	16
4	17
5	18
6	19
7	20
8	21
9	24
10	25
11	39
12	40
13	48
14	63
15	71
16	72

Fuente: Elaboración Propia

### **a.1.2 Extracción del polihidroxi butirato**

- Determinado el tiempo óptimo de fermentación, se centrifugo lo obtenido realizando ensayos de muestras de 10 ml a 3000 rpm por tiempo de 12 min.
- La parte solida obtenida se llevó a digerir con una solución de cloroformo-hipoclorito de sodio (70%-30%) alrededor de 2 horas.
- Lo obtenido de la digestión se centrifugó a 3200 rpm por 15 min, formándose tres fases: la superior, de hipoclorito; la intermedia, restos celulares; y la inferior, solución de cloroformo y polihidroxi butirato.
- La fase superior se retiró con pipeta; la fase media y la fase inferior se filtraron, separando los restos celulares de la solución de cloroformo-PHB.
- Una vez se recogió el volumen total de la solución cloroformo-PHB, se calentó a temperatura constante de 70°C en una plancha de calentamiento para evaporar el cloroformo y concentrar el PHB.

### **b) Obtención del copolímero**

#### **b.1 Preparación mezclas de polihidroxi butirato - caucho**

- Se realizaron mezclas de PHB-Látex en relaciones 5:10, 10:10 (%P/V en mg/ml). El látex fue disuelto y



preservado en amoníaco. El PHB se agregó a la solución de látex y se agitó vigorosamente en un baño de temperatura a 70°C por 15 minutos, tiempo en el cual se removía completamente el solvente y disolvía el polímero.

- Se realizaron ensayos a diferentes velocidades de agitación (500 rpm y 700 rpm) y a diferentes tiempos de agitación (15 min y 25 min)

#### **b.2 Operación y pruebas de control**

- Una vez obtenida las mezclas se prepararon moldes con dimensiones de 4 cm de ancho, 5 cm de largo y un espesor de 3 mm, para obtener películas del copolímero y se realizaron las siguientes pruebas de resistencia térmica y de resistencia mecánica.

- Resistencia térmica
- Resistencia Mecánica
  - ❖ Fuerza de rotura
  - ❖ Desplazamiento de rotura

#### **c) Pruebas de biodegradabilidad**

- El producto obtenido se colocó en moldes de dimensiones 4cm x 4cm para formar películas del copolímero

- Seguidamente dichas películas formadas se colocaron al aire libre con presencia de oxígeno y en un ambiente cerrado (un desecador) sin presencia de oxígeno, para contrastar el comportamiento de la biodegradación.
- Se controló los cambios en el aspecto físico, como medio de contrastación de la biodegradación, por un período de tiempo de 20 días.

#### **4.6 Procesamiento estadístico y análisis de datos:**

Se han utilizado técnicas de la estadística descriptiva tomando medidas de dispersión, utilizando el paquete estadístico minitab 17, esta parte se realizó para el crecimiento bacteriano del polihidroxibutirato.

## V RESULTADOS

### 5.1 Tratamiento de la materia prima

#### a) Determinación del polihidroxitirato

En la primera etapa donde se obtiene el polihidroxitirato por crecimiento bacteriano. Se obtuvo como resultados la densidad óptica leída la cual nos indicara la masa formada que en este caso es el PHB, la medición se dará cada cierto intervalo de

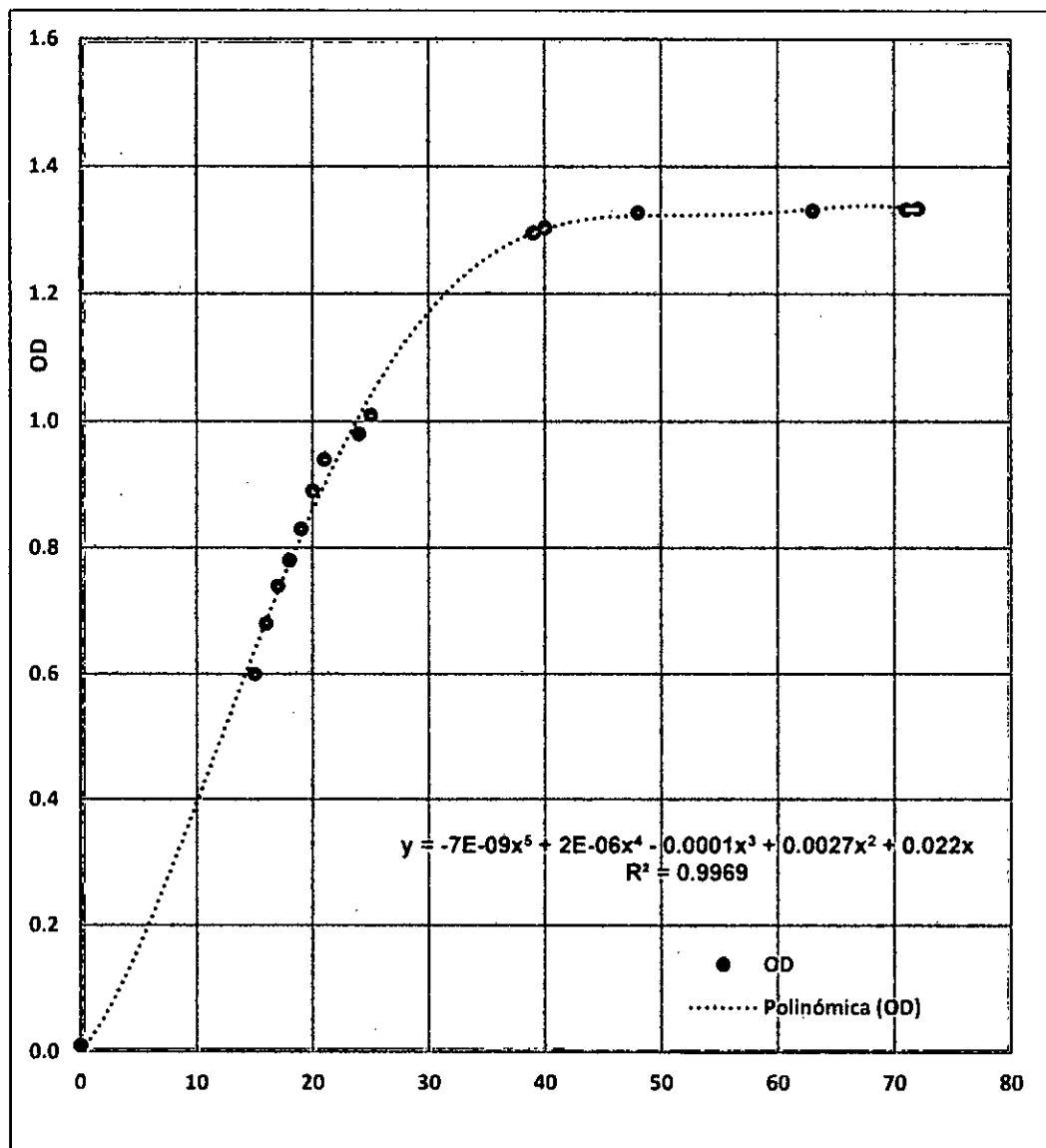
Tabla 5.1 Crecimiento bacteriano de la cepa azotobacter

MUESTRA	TIEMPO	OD
1	0	0.01
2	15	0.60
3	16	0.68
4	17	0.74
5	18	0.78
6	19	0.83
7	20	0.89
8	21	0.94
9	24	0.98
10	25	1.010
11	39	1.296
12	40	1.304
13	48	1.328
14	63	1.331
15	71	1.333
16	72	1.334

Fuente: Elaboración Propia

Con los datos obtenidos se realizó una gráfica con el fin de obtener el tiempo final de crecimiento bacteriano, tal como se puede observar en el gráfico 5.1.

Gráfico 5.1: Crecimiento bacteriano de la cepa azotobacter



Fuente: Elaboración Propia

De la gráfica se observó que para un tiempo de 72 horas el crecimiento bacteriano llegó a su límite a lo que se le denomina tiempo muerto, por ello se deduce que el tiempo adecuado de fermentación es de 72 horas.

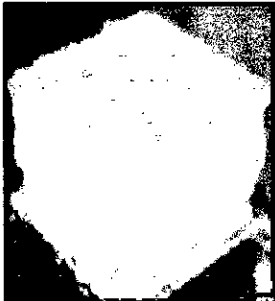
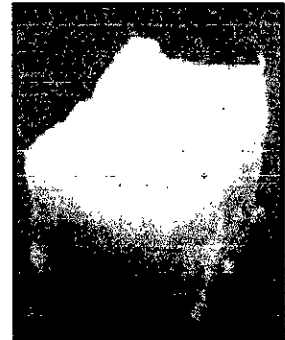
## **5.2 Obtención del copolímero**

### **5.2.1 Preparación de las mezclas polihidroxibutirato-caucho**

#### **a) Proporción de la mezclas PHB/caucho**

Se realizaron las mezclas PHB/caucho en las proporciones 5/10 y 10/10, pudiendo observar que para la proporción 5/10 la muestra era de una apariencia gelatinosa sin ninguna estabilidad, mientras que para la proporción 10/10 la muestra presentaba una mayor compatibilidad, estabilidad y dureza la cual más adelante por medio de los análisis de extrusión será medida, a continuación la tabla 5.2 con los resultados.

Tabla 5.2 Resultados obtención del copolímero

PHB/caucho	Producto	Resultados
5/10		Se puede visualizar que a proporción 10/10 la muestra presentó una mayor consistencia y compactibilidad
10/10		

Fuente: Elaboración Propia

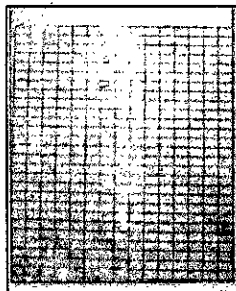
b) Proporción de la mezclas PHB/caucho

Ahora ya comprobado que la proporción de 10/10 es la adecuada, se puso en análisis la velocidad de agitación y el tiempo de agitación para poder identificar los otros factores esenciales en la mezcla.

Se realizaron ensayos a 500 y 700 rpm, y períodos de tiempo de 15 y 25 minutos.

Para una agitación a 500 rpm por 15 min, se observó una muestra estable pero muy pequeño espesor (2 mm) por lo tanto frágil, el color que poseía era transparente y con baja resistencia térmica solo 94°C, tal como se muestra en la figura 5.1.

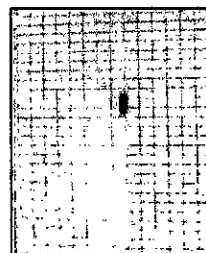
Fig. 5.1 Lámina de mezcla,  
500 rpm y 15 minutos



Fuente: Elaboración Propia

Para una agitación a 500 rpm por 25 min, se observó una muestra estable pero igual de poco espesor (2 mm) por lo tanto igual de frágil, el color que poseía era también transparente y con baja resistencia térmica solo 96°C, tal como se muestra en la figura 5.2.

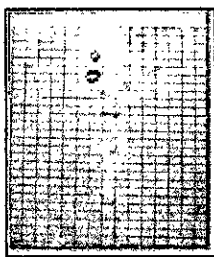
Fig. 5.2 Lamina de mezcla  
500 rpm y 25 minutos



Fuente: Elaboración Propia

Para una agitación a 700 rpm por 15 min, se observó una muestra estable con un mayor espesor (10 mm) por lo tanto con mayor resistencia, el color que poseía era entre crema y blanco, resistencia térmica llegaba a los 105 °C, tal como se muestra en la figura 5.3.

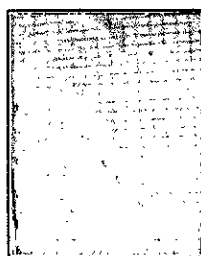
**Fig. 5.3 Lamina de mezcla  
700 rpm y 15 minutos**



Fuente: Elaboración Propia

Para una agitación a 700 rpm por 25 min, se observó una muestra estable con un mayor espesor incluso al caso anterior (12 mm) por lo tanto con mayor resistencia, el color que poseía se encontraba entre crema y blanco, mientras que la resistencia térmica llegaba a los 105 °C, tal como se muestra en la figura 5.4.

**Fig. 5.4 Lámina de mezcla  
700 rpm y 25 minutos**



Fuente: Elaboración Propia



## 5.2.2 Operación y control de pruebas

### a) Resistencia Térmica

Con nuestro producto final formulado se realizó las pruebas físicas a las muestras obtenidas, se les realizó pruebas de resistencia térmica (mantener las muestras a diferentes intervalos de temperatura y observar a que temperatura encuentra su punto de fusión o empieza a degradarse, obteniéndose así la tabla 5.3

Tabla N°5.3: Resistencia Térmica

Número de Experiencias	Variables			Resistencia Térmica
	Proporción	RPM	Tiempo	
1	5/10	500	15	94°C
2	5/10	700	15	95°C
3	5/10	500	25	96°C
4	5/10	700	25	94°C
5	10/10	500	15	94°C
6	10/10	700	15	104°C
7	10/10	500	25	95°C
8	10/10	700	25	105°C

Fuente: Elaboración Propia

Se observó una mejor resistencia térmica = 105°C para la muestra que se encontraba en relación 10/10, a una velocidad de agitación de 700 rpm y por 25 min de agitación.

b) Resistencia mecánica

La prueba de resistencia mecánica se realizó utilizando un texturometro. La resistencia mecánica de los productos relaciona la fuerza de rotura y el desplazamiento de rotura.

Los resultados de la resistencia mecánica para mezclas de proporción 10:5 y 10:10, se presentan en las tablas 5.4 y 5.5.

Tabla N°5.4 Resistencia de mezcla proporción(10:5)

<b>ANÁLISIS DE RESISTENCIA DE MATERIALES</b>			
<b>Material:</b>	<b>Látex+PHB (10:5)</b>	<b>Fecha de ensayo:</b>	<b>24/01/2016</b>
<b>Modo de ensayo:</b>	<b>Sencillo</b>	<b>Tipo de ensayo:</b>	<b>Tracción</b>
<b>Velocidad:</b>	<b>200 mm/min</b>	<b>Forma:</b>	<b>Plano</b>
<b>Ancho:</b>	<b>4 cm</b>	<b>Espesor:</b>	<b>3 mm</b>
<b>Largo:</b>	<b>5,3 cm</b>	<b>Nº de Muestras:</b>	<b>2</b>

<b>Nombre</b>	<b>Fuerza de Rotura</b>	<b>Desplazamiento de Rotura</b>
<b>Parámetros</b>	<b>Sensibilidad 10</b>	<b>Sensibilidad 10</b>
<b>Unidad</b>	<b>N</b>	<b>mm</b>
<b>Media 1 2</b>	<b>26,375</b>	<b>116,62</b>

Fuente: Elaboración Propia

Tabla N°5.5 Resistencia de mezcla proporción(10:10)

<b>ANÁLISIS DE RESISTENCIA DE MATERIALES</b>			
<b>Material:</b>	<b>Látex+PHB (10:10)</b>	<b>Fecha de ensayo:</b>	<b>24/01/2016</b>
<b>Modo de ensayo:</b>	<b>Sencillo</b>	<b>Tipo de ensayo:</b>	<b>Tracción</b>
<b>Velocidad:</b>	<b>200 mm/min</b>	<b>Forma:</b>	<b>Plana</b>
<b>Ancho:</b>	<b>4 cm</b>	<b>Espesor:</b>	<b>3 mm</b>
<b>Largo:</b>	<b>5,3 cm</b>	<b>Nº de Muestras:</b>	<b>2</b>

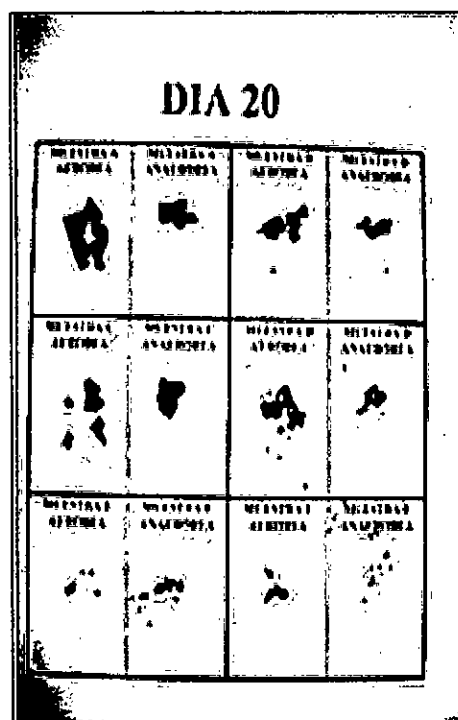
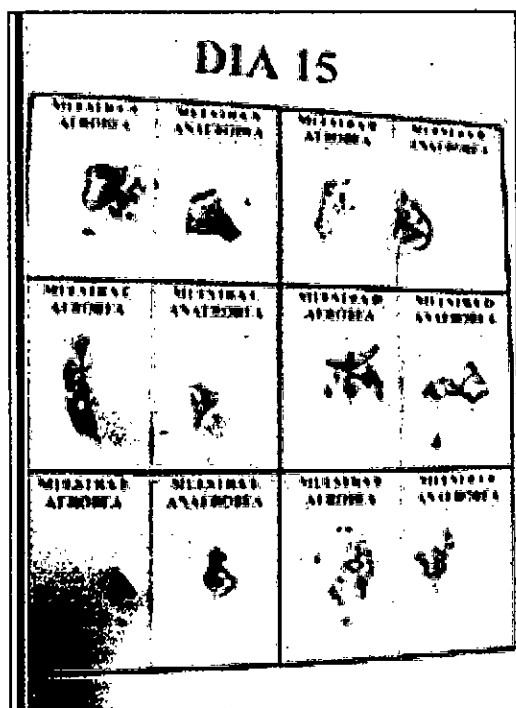
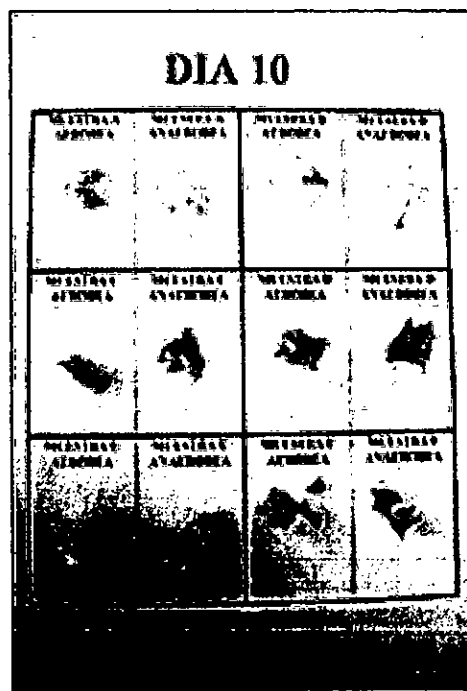
<b>Nombre</b>	<b>Fuerza de Rotura</b>	<b>Desplazamiento de Rotura</b>
<b>Parámetros</b>	<b>Sensibilidad 10</b>	<b>Sensibilidad 10</b>
<b>Unidad</b>	<b>N</b>	<b>mm</b>
<b>Media 1, 2</b>	<b>91,15</b>	<b>245,09</b>

Fuente: Elaboración Propia

### 5.2.3 Pruebas de biodegradabilidad

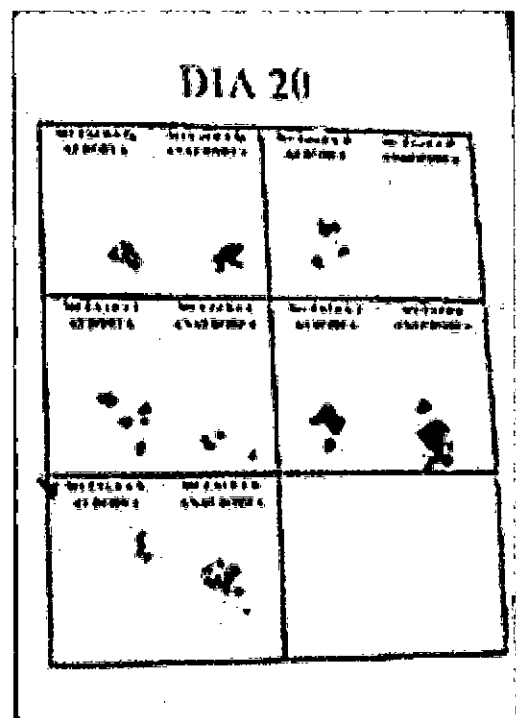
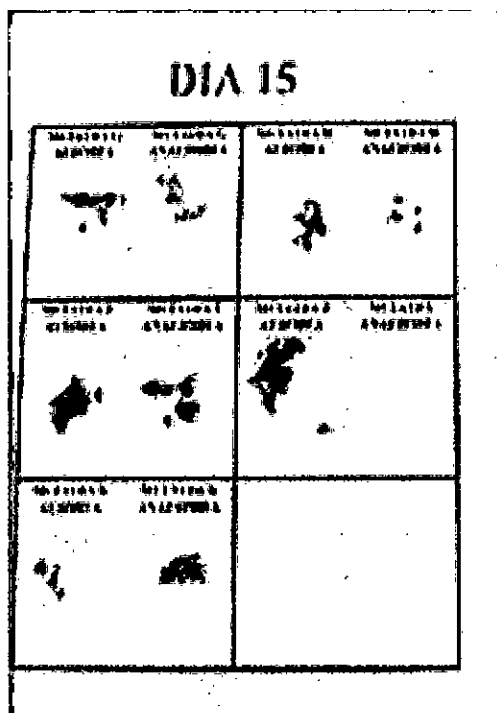
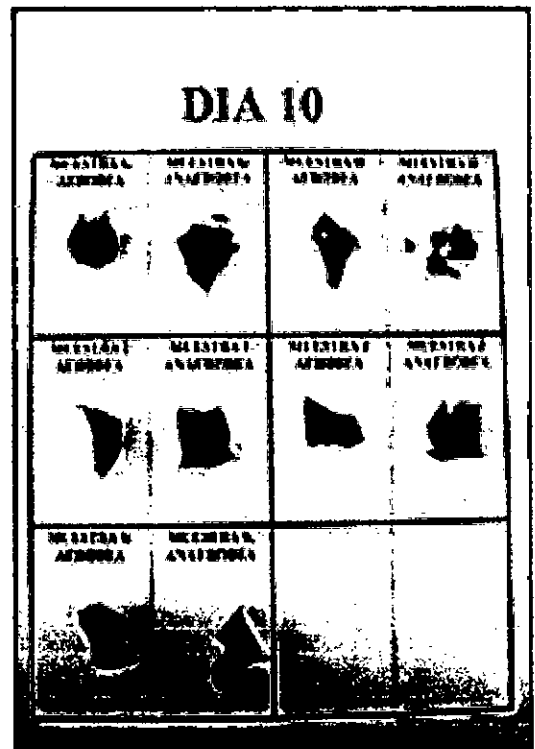
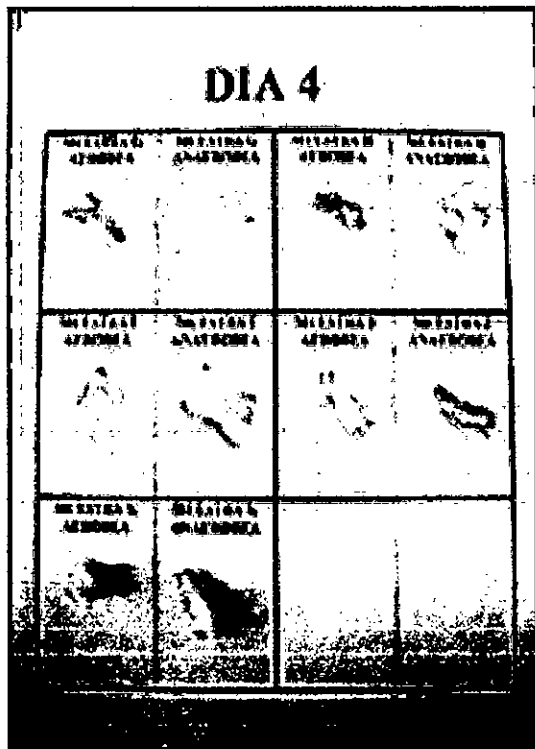
Después de haber generado las películas de copolímero 3cm x 3cm y espesor de 2 mm, éstas se mantuvieron en un medio aerobio (sin presencia de oxígeno) así como en medio anaerobio (con presencia de oxígeno) y se controló físicamente los cambios que sufría la película conforme transcurría el tiempo, hasta alcanzar un periodo de tiempo de 20 días, tal como se muestra en las figuras 5.8 y la figura 5.9 respectivamente

Figura 5.8 Descomposición anaerobia



Fuente: Elaboración Propia

Figura 5.9 Descomposición aerobia



Fuente: Elaboración Propia

## **VI DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **6.1 Contratación de Hipótesis con los resultados**

#### **6.1.1 Respecto a la hipótesis general:**

Al término de los 20 días se retiraron las muestras del medio al cual se encontraban y se observó lo siguiente:

- Para el medio aerobio (con presencia de oxígeno): Películas completamente degradables a un tiempo de 20 días
- Para el medio anaerobio (sin presencia de oxígeno): Películas completamente degradables a un tiempo de 20 días

Según los resultados en la prueba de biodegradabilidad se cumplió con la hipótesis ya que se logró obtener un copolímero a partir de polihidroxibutirato y caucho natural, con mejores propiedades físicas y mecánicas , el cual se comprobó que si es biodegradable-

#### **6.1.2 Respecto a las hipótesis específicas:**

- Se logró determinar que la proporción 5/10 se descarta ya que la mezcla no es estable ni compacta, mientras que la proporción 10/10 la muestra obtenida presentaba una mayor compactibilidad tal como se muestra en la figura 6.1.

Fig. 6.1 Copolímero 10/10



Por ello se escoge como proporción adecuada la relación 10/10 de PHB/caucho.

Cabe resaltar que dichas relaciones se tomaron en cuenta de manera de prueba, una vez obtenido la proporción 10/10 se escoge dicha proporción porque ya alcanzo las propiedades físicas y mecánicas necesarias para cumplir con la norma y ya no es necesario aumentar las dosis por ende materia prima ya que eso incluirá mas gastos en materia prima.

- Se logró determinar la velocidad de agitación y el tiempo adecuada para poder homogenizar la mezcla de la mejor manera. Se hicieron pruebas a 500 rpm y 700 rpm ambas a tiempos de 15 min y 25 min. Cabe resaltar que estos valores se tomaron como prueba, de los resultados se descarta trabajar a 500 rpm en ambos tiempos por no dar resultados de estabilidad en la mezcla, mientras que se escoge trabajar a una velocidad de 700 rpm y 25 min de agitación ya que a dichas condiciones

la resistencia térmica y las propiedades mecánicas eran, mayores y cumplían con las normas establecidas.

- **Ensayo de resistencia térmica (Norma 53200)**

En cuanto al ensayo de resistencia térmica que consiste en calentar una muestra del material en un horno y aplicar sobre dicha masa fundida un pistón con una carga normalizada. Se cuantifica la cantidad de material fundido que atraviesa una boquilla por unidad de tiempo. El ensayo se realiza con poca velocidad de cizallamiento. La temperatura a la cual el producto atraviesa la boquilla no debe ser menor a 100 °C para poder validar su uso en la industria.

La temperatura de resistencia térmica final es 105 °C, cumpliendo con la norma establecida.

- **Ensayo de tracción frente al ensayo de flexión (ISO 178, ASTM D 790)**

El ensayo de flexión se lleva a cabo a velocidades similares a las del ensayo de tracción y, por ello, proporciona propiedades parecidas del material. Si el material presenta orientaciones fuertes, se producen diferencias en los valores de medición en comparación con el ensayo de tracción. Esta norma indica que



las películas de plásticos deben tener una fuerza de rotura mayor a 28 N con un desplazamiento mínimo de 200 mm.

Los resultados de fuerza de rotura final fue de 31.15 N y el desplazamiento de rotura fue de 245.09 mm, cumpliendo con las normas establecidas.

También se ha realizado una contrastación de las características mecánicas del copolímero PHB-caucho con aquellas realizadas al PHB y al caucho por separado, para verificar si se presenta una mejora de estas características al mezclarlos, según se muestra en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Características mecánicas del PHB, caucho y del copolímero PHB-caucho

Característica mecánica	PHB	Caucho	Mezcla PHB/caucho 10/10
Resistencia térmica	103.62	104	104
Fuerza de rotura	23.31	26.31	31.15
Desplazamiento de rotura	237.2	241.02	245.09

Fuente: Elaboración Propia

Se puede demostrar que la mezcla tiene mejores propiedades que ambos productos por separado, es decir se comprueba una mejora en estos productos.

## 6.2 Contrastación de resultados con otros estudios similares

Comparando los resultados con los obtenidos por Naranjo Vasco, Javier Mauricio (2010) en su tesis "Producción de polihidroxibutirato a partir de residuos agroindustriales", la cual consistía en obtener un copolímero a partir de polihidroxibutirato y mezclarlo con glicerol, utilizando la cepa *Bacillus megaterium*, a las 72 horas de incubación, se alcanzó una densidad que equivale a 3.6 g/L de PHB. En el presente trabajo, utilizando la cepa *azotobacter*, se alcanzó una densidad óptica de 1.334 que equivale aproximadamente 8.2 g/L, lo cual demuestra que nuestra cepa es más efectiva para poder convertir las fuentes de carbono en PHB.

Tabla 6.2: Propiedades térmicas y mecánicas para copolímeros PHB-glicerol y PHB-caucho

	PHB-glicerol	PHB -caucho	Según norma
Fuerza de rotura	27.1 N	31.15 N	> 28 N
Desplazamiento de rotura	207.26 mm	245.09 mm	> 200 mm
Resistencia térmica	102	105	> 100°C

Elaboración propia

Se puede observar que el copolímero PHB-caucho cumple con las especificaciones según normas técnicas, mientras que para el copolímero PHB-glicerol se encuentra ligeramente por debajo de lo que dicta la norma para la fuerza de rotura.

## VII CONCLUSIONES

- Al término de los 20 días se observó que el producto se había degradado casi por completo, tanto para las condiciones anaerobias como aerobias.

Por lo mencionado concluimos que Si se puede obtener un copolimero biodegradable de la mezcla entre polihidroxibutirato y caucho natural.

- Se determinó que la mezcla en una relación 10 látex/10 PHB es la proporción adecuada ya que a estas proporciones ya cumple con lo establecido por las normas (resistencia térmica = 105 °C) y mecánicas (fuerza de rotura = 31.5 N y desplazamiento de rotura = 245.09 mm) y con estos valores llega a cumplir lo establecidos por las normas con respecto a este tipo de productos así que ya no es necesario aumentar las dosis y aumentar gastos de materia prima.
- Se demostró que a una velocidad de agitación de 700 rpm se obtiene una mezcla con mayor consistencia de la mezcla la cual nos lleva a obtener los resultados mencionados anteriormente así ya no es necesario aumentar velocidades y ocasionar gastos de energía.
- Se comprobó que llevar dicha agitación por un tiempo de 25 min nos produce mejores resultados que tiempos menores, y a este intervalo de tiempo se cumple lo establecido por la norma.

## VIII RECOMENDACIONES

- Uso de equipos adecuados para el control de las variables críticas en el proceso.
- Desarrollar un estudio de biodegradabilidad bacteriano y térmico para demostrar la capacidad que tienen este tipo de materiales.
- Aplicar mezclas con otro tipo de biopolímeros y cauchos naturales.
- Se podría incursionar en la investigación de polímeros y contribuir a la disminución en el uso de plásticos que no son biodegradables y por tanto son perjudiciales para el medio ambiente.
- Realizar análisis de comportamiento desde el punto de vista físico a distintos cambios de temperatura.

## IX REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Beliczky, Louis S. y Fajen, John. "Industrial del caucho". Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Agosto de 2000:3-4.
- 2- Bernd H.A y sus colaboradores. Caracterización de PHA`s con mezclas.Vol.1: 35 a 51.2008
- 3- Charles Karl "" Sintesis de poliésteres" Edición 2011 pag 456-471
- 4- Erceg, Matko; Kovacic, Tonka y Klaric, Ivka. Poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Isothermal degradation and kinetic analysis. *Thermochimica Acta* 485; (2009) 26–3
- 5- Franco-Correa, Marcela; Gómez-Méndez, David; Castro-Medina, Nicolás y Rendón-Ruiz, Marcela, Polihidroxicanoatos en actinomicetos nativos de suelos colombianos. *Rev. Perú Biológico*. 16(1): 115- 118 (Agosto 2009).
- 6- Gesira De Avila. Descripción metabólica en el paso a paso de los genes en la biosíntesis de determinados PHA`s, así como la caracterización de los mismos.Vol.1: 19 a 33. Julio 2013
- 7- Jiménez A., Diego J. "Caracterización molecular de cepas nativas colombianas de *Azotobacter* spp. Mediante Análisis de restricción del DNA Ribosomal 16S". Tesis de grado, Universidad Pontificia Bolivariana. Bogotá-Colombia. 2007.pág. 26-28

- 8- Mas-Castelli. Condiciones medioambientales encontradas en los residuos plásticos; microorganismos. Vol.1: 141 a 149. 2005
- 9- Naranjo Vasco, Javier Mauricio (2010) Producción de polihidroxitirato a partir de residuos agroindustriales. Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
- 10-Pankova, Yu. N., Shchegolikhin, A.N., Iordanskii, A.L., Zhulkina, A.L., Ol'khov, A.A. y Zaikov, G.E. The characterization of novel biodegradable blends based on polyhydroxybutyrate: The role of water transport .Journal of Molecular Liquids 2010; 65–69
- 11-Rasal, Rahul M, Janorkar, Amol V. y Hirt, Douglas E. Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science 35 (2010) 338–35
- 12-Reis, K.C., Pereira, J., Smith, A.C., Carvalho, W.P., Wellner, N. y Yakimets, I. “Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films”. Journal of Food Engineering. April 2008: 362.
- 13-Rozca, Chavata. Dupeyrón, Danay. Galego, Norma. “Miscibilidad de Mezclas Poliméricas de Polihidroxialcanoatos”. Revista Iberoamericana de Polímeros Rozca et al. Volumen 5 (2). La Habana-Cuba. Julio de 2004.
- 14-Segura, Daniel; Noguez, Raúl y Espín, Guadalupe. “Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables”. Biotecnología V14 CS3 [en línea].2010.

- 15-Tabassum Mumtaz, Noor Amalina Yahaya, Suraini Abd-Aziz, Nor'Aini Abdul Rahman, Phang Lai Yee, Yoshihito Shirai, et. al. Turning waste to wealth-biodegradable 79 plastics polyhydroxyalkanoates from palm oil mill effluent e a Malaysian perspective. *Journal of Cleaner Production* 18; (2010) 1393-1402
- 16-Volova,T.G., Boyandin, A.N., Vasiliev, A.D., Karpov, V.A., Prudnikova, S.V. y Mishukova, O.V. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. *Polymer Degradation and Stability* 95; (2010) 2350-2359
- 17-Wallen y Rohwedder. Identificación de hidroxialcanoatos distintos del 3HB .Vol.1: 7 a 14. Abril 2004
- 18-Xu Li, Kerh Li Liu, Miao Wang, Siew Yee Wong, Wuiwui Chauhari Tjiu, Chao Bin He, et. al. Improving hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly [(R)-3-hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene oxide). *Acta Biomaterialia* 5; (2009) 2002–2012

# **ANEXOS**



## MATRIZ DE CONSISTENCIA

### Obtención De Un Copolimero Biodegradable, A Partir De Una Mezcla Sinérgica De Polihidroxitirato Y Caucho Natural

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPOTESIS GENERAL	Variables Dep.	Dimensiones	Indicadores
¿Cómo se obtiene un Copolimero Biodegradable a partir de Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex)?	Obtener un copolimero Biodegradable a partir de Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex)	A partir de una mezcla sinérgica entre Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex), se obtendrá un Copolimero biodegradable.	X = Obtención de un copolimero a partir de Polihidroxitirato (PHB) y caucho natural (látex).	-Ensayos fisicoquímicos -Ensayos Mecánicos	- Resistencia Térmica(°C) -Resistencia Mecánica -Espesor(mm)
PROBLEMAS ESPECIFICOS	OBJ. ESPECIFICOS	HIP.ESPECIFICA	Variables Ind.	Dimensiones	Indicadores
¿Cuál es la proporción adecuada de polihidroxitirato - caucho?	Obtener la proporción adecuada polihidroxitirato – caucho.	Se obtendrá una proporción adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho.	Y = Proporción optima Polihidroxitirato - caucho	-Ensayos fisicoquímicos	- Cantidad de látex por litro de solución(g/L) - Cantidad de PHB por Litro de solución(g/g) - Peso del Polímero respecto al volumen de Látex(g/g)
¿Cuál es la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho?	Obtener la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato – caucho.	Se encontrara la velocidad de agitación adecuada para la mezcla polihidroxitirato - caucho.	Z = Velocidad de agitación óptima para la mezcla Polihidroxitirato - caucho	-Ensayos fisicoquímicos	-Velocidad de agitación (rpm)
¿Cuál es el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato - caucho?	Identificar el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato – caucho	Se identificara el tiempo adecuado de agitación en la mezcla polihidroxitirato - caucho	Q= Tiempo óptimo de agitación en la mezcla Polihidroxitirato - caucho	-Ensayos fisicoquímicos	-Tiempo de agitación(segundos)

## UTILIDAD DEL PRODUCTO

Se pudo comprobar que el producto era biodegradable, para láminas de 3cm x 3cm y espesor de 2 mm, se comprobó una biodegradabilidad tanto anaerobiamente y aerobiamente casi completa en un tiempo de 20 – 30 días (70% de biodegradabilidad aproximadamente), con estas propiedades esta acto para poder entrar al mercado compitiendo con productos con este tiempo de biodegradación similar como es el caso de los ErcrosBio pH los cuales se muestran a continuación:



Dra. Belén Pascual, Jefa de I+D  
Domingo Font, Jefe de Ventas de Especialidades  
División de Plásticos de Ercros

## ErcrosBio®

Los nuevos materiales ErcrosBio® están basados en poliésteres alifáticos de origen natural (*biobased*) y al final de su vida útil son biodegradables y compostables.

Se presentan bajo las siguientes familias:

- ErcrosBio® PH: basadas en el PHA.
- ErcrosBio® L y ErcrosBio® LM: basadas en el PLA.



## ErcrosBio® PH: características generales

- ErcrosBio® PH es la familia de poliésteres alifáticos **producidos directamente por fermentación de azúcares y/o lípidos** mediante bacterias Gram negativas (intracelularmente), basados en polihidroxicanoatos (PHA).

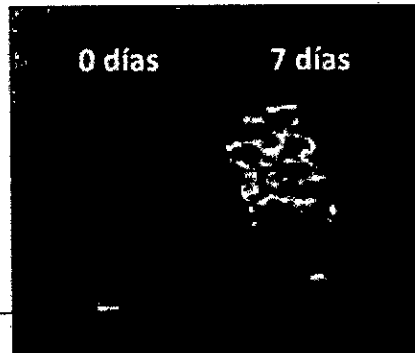
- Estructura química:



- Hay unos 150 tipos de PHA distintos . Los más conocidos son (n=1):
  - **Homopolímeros:**
    - PHB (polihidroxibutirato): R= CH<sub>3</sub>-
    - PHV (polihidroxivaleriato) R= CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-
    - PHH (polihidroxihexanoato) R= CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-
  - **Copolímeros:**
    - PHBV ó P(3HB-co-3HV) (butirato-co-valeriato)
    - PHBH ó P(3HB-co-3HH) (butirato-co-hexanoato)

## ErcrosBio® PH: ensayo de degradación

- Resultado del ensayo de **degradación por compostaje** según la norma europea EN 13432 de un film de ErcrosBio® PH 110.



 ErcrosBio®

## ErcrosBio® PH: aplicaciones

Los productos de la familia ErcrosBio® PH están indicados para las aplicaciones que demandan una degradabilidad rápida y fácil, tanto aeróbica como anaeróbica:

- Embalajes alimentarios y no alimentarios.
- Utensilios de catering y domésticos en general.
- Usos textiles: producción de fibra para no tejido, hilatura, textil hogar.
- Usos médicos y quirúrgicos.

Otras aplicaciones:

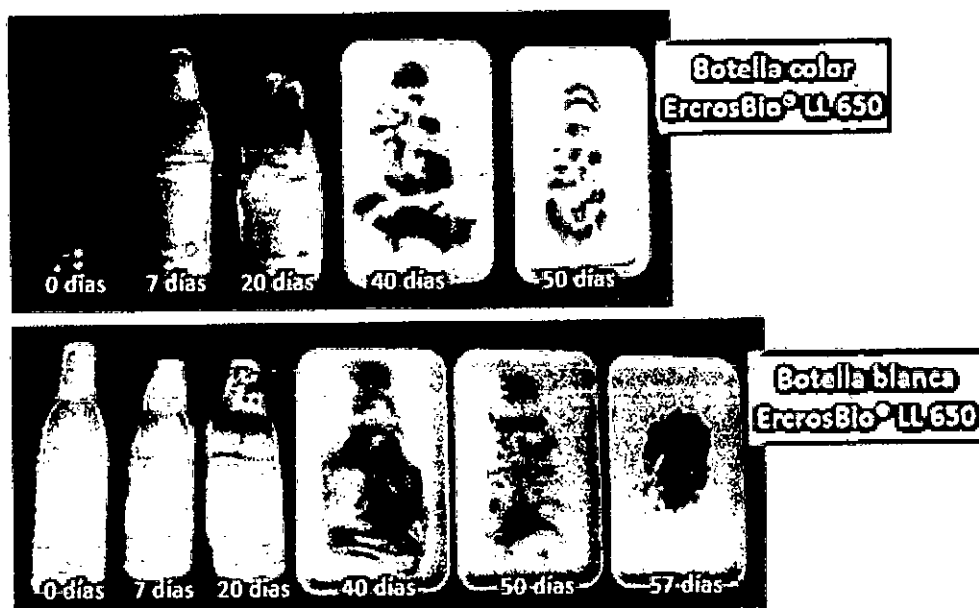
- Plastificantes del PVC.
- Aditivos de efecto barrera, etc.



 ErcrosBio®

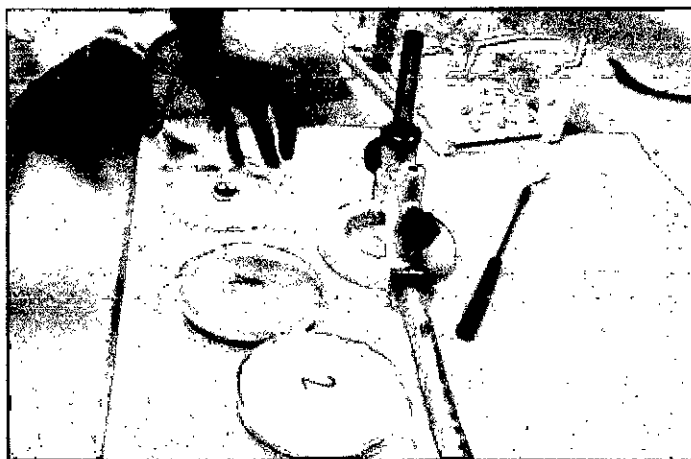
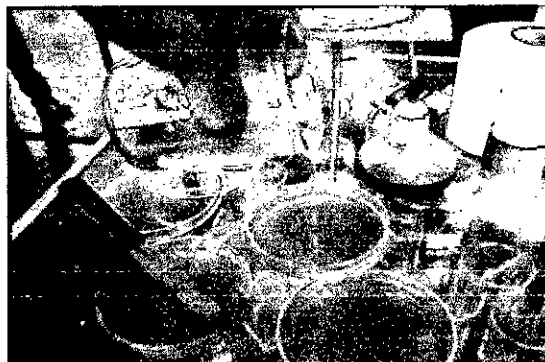
Nuestro producto puede ser competencia de este tipo de productos, por lo mismo puede tener las aplicaciones mencionadas.

Ahora cabe resaltar que el tiempo de biodegradación de 20 días calculado es para las dimensiones de la película de 3cm x 3cm y espesor de 2 mm, este tiempo de biodegradabilidad para láminas con mayor espesor y volumen crecería proporcionalmente, aproximadamente 2 a 3 meses en caso de envases, este también sería un uso probable para nuestro producto



## GALERIA DE FOTOS

### Preparación del cultivo



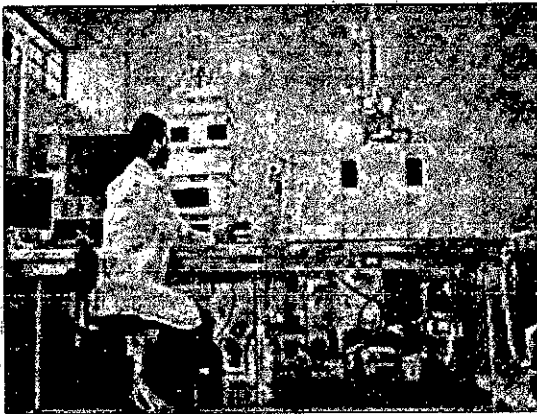
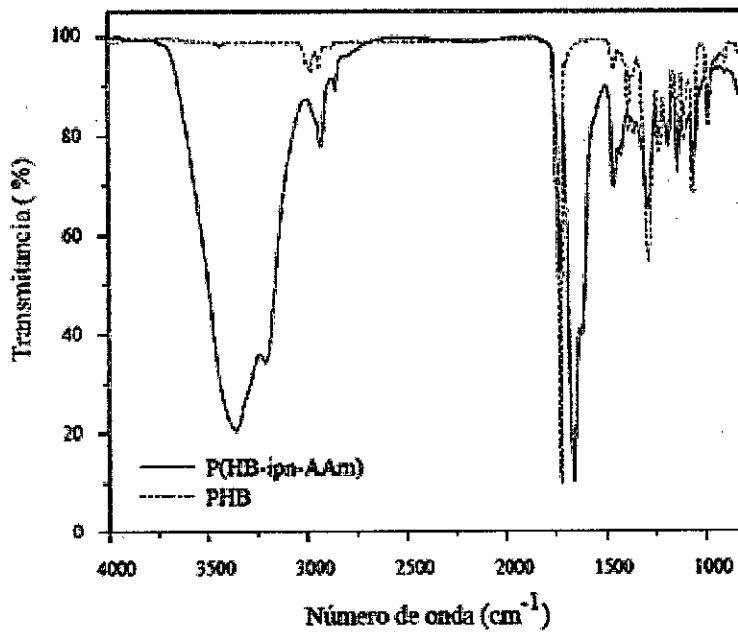
## Lectura del OD

### Cromatograma del crecimiento del PHB

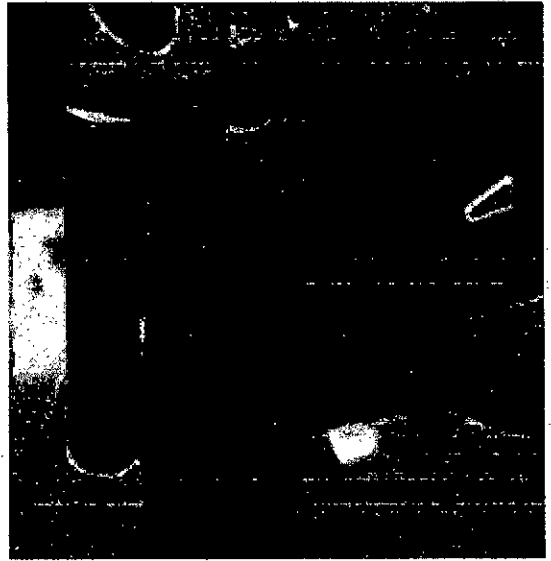
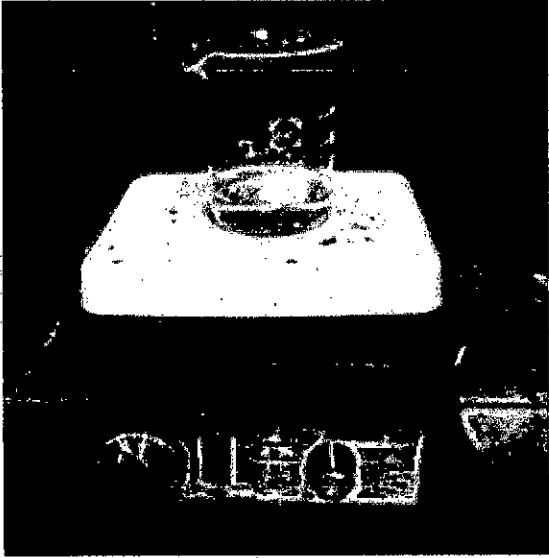
A continuación se ven los picos que indican la presencia de los

Chemical group	Pertaining to	Absorbance
-CH <sub>2</sub> -	PHB	3500

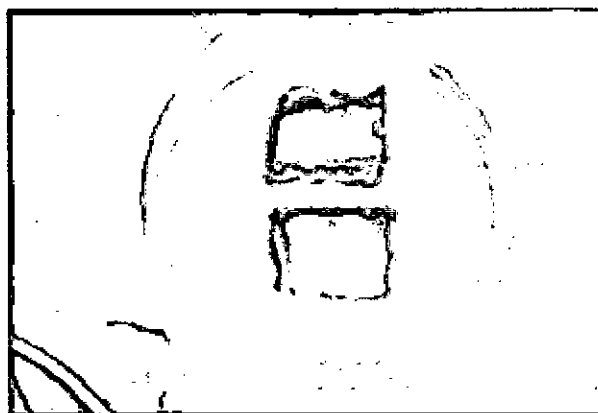
### Espectro IR del PHB



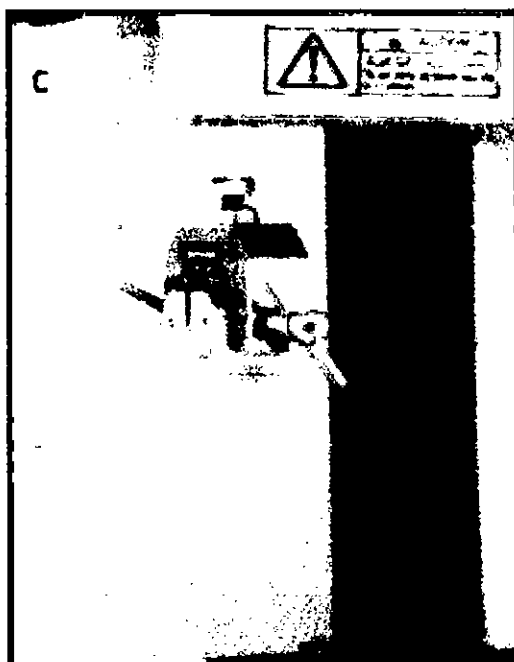
## Obtención del PHB



## Preparación de la Mezcla



## Pruebas Mecánicas






**Normas 53200**

**ISO 178**

**ASTMD790**

	<p style="text-align: center;"><b>Plastics</b>  Determination of flexural properties  (ISO 178 : 2001)  English version of DIN EN ISO 178</p>	 <b>EN ISO 178</b>
--	---	--

ICS 83.080.01

Supersedes  
February 1997 edition.

Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 178 : 2001)

**European Standard EN ISO 178 : 2003 has the status of a DIN Standard.***A comma is used as the decimal marker.***National foreword**

This standard has been published in accordance with a decision taken by CEN/TC 249 to adopt, without alteration, International Standard ISO 178 as a European Standard.

The responsible German body involved in its preparation was the *Normenausschuss Kunststoffe* (Plastics Standards Committee), Technical Committee *Mechanische Eigenschaften und Probekörperherstellung*.

The DIN Standards corresponding to the International Standards referred to in clause 2 of the EN are as follows:

ISO Standard	DIN Standard(s)
ISO 291	DIN EN ISO 291
ISO 293	DIN 16770-1 and DIN EN ISO 293 *)
ISO 294-1	DIN EN ISO 294-1
ISO 295	DIN EN ISO 295
ISO 2818	DIN EN ISO 2818
ISO 3167	DIN EN ISO 3167
ISO 10724-1	DIN EN ISO 10724-1

**Amendments**

This standard differs from the February 1997 edition in that it has been revised in form and substance.

**Previous editions**

DIN 53452: 1941-05, 1944-11, 1952-02, 1977-04; DIN 53453: 1943-11, 1952-02, 1954-07, 1958-05, 1965-10, 1975-05; DIN 53457: 1968-05, 1987-06, 1987-10; DIN EN ISO 178: 1997-02.

\*) Currently at draft stage.

Continued overleaf.  
EN comprises 17 pages.

## National Annex NA

### Standards referred to

(and not included in **Normative references, Bibliography and Annex ZA**)

DIN 16770-1	Preparation of specimens of thermoplastic moulding materials by compression moulding
DIN EN ISO 291	Plastics – Standard atmospheres for conditioning and testing (ISO 291 : 1997)
DIN EN ISO 294-1	Plastics – Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials – Part 1: General principles, and moulding of multipurpose and bar test specimens (ISO 294-1 : 1996)
DIN EN ISO 295	Plastics – Compression moulding of test specimens of thermosetting materials (ISO 295 : 1991)
DIN EN ISO 2818	Plastics – Preparation of test specimens by machining (ISO 2818 : 1994)
DIN EN ISO 3167	Plastics – Multi-purpose test specimens (ISO 3167 : 1993)
DIN EN ISO 10724-1	Injection moulding of test specimens of thermosetting powder moulding compounds (PMCs) – Part 1: General principles and moulding of multipurpose test specimens (ISO 10724-1 : 1998)

**English version**

**Plastics**  
Determination of flexural properties  
(ISO 178 : 2001)

Plastiques – Détermination des  
propriétés en flexion (ISO 178 : 2001)

Kunststoffe – Bestimmung der  
Biegeeigenschaften (ISO 178 : 2001)

This European Standard was approved by CEN on 2002-12-12.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration.

Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Management Centre or to any CEN member.

The European Standards exist in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Management Centre has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, the Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Malta, the Netherlands, Norway, Portugal, Slovakia, Spain, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom.

**CEN**

European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung

**Management Centre: rue de Stassart 36, B-1050 Brussels**

## Foreword

International Standard

ISO 178 : 2001 Plastics – Determination of flexural properties,

which was prepared by ISO/TC 61 'Plastics' of the International Organization for Standardization, has been adopted by Technical Committee CEN/TC 249 'Plastics', the Secretariat of which is held by IBN, as a European Standard.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, and conflicting national standards withdrawn, by August 2003 at the latest.

In accordance with the CEN/CENELEC Internal Regulations, the national standards organizations of the following countries are bound to implement this European Standard:

Austria, Belgium, the Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Malta, the Netherlands, Norway, Portugal, Slovakia, Spain, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom.

## Endorsement notice

The text of the International Standard ISO 178 : 2001 was approved by CEN as a European Standard without any modification.

NOTE: Normative references to international publications are listed in Annex ZA (normative).

## Contents

	Page
Foreword.....	2
1 Scope .....	3
2 Normative references .....	3
3 Terms and definitions .....	4
4 Principle.....	6
5 Test machine .....	7
6 Test specimens.....	8
7 Conditioning.....	11
8 Procedure .....	11
9 Calculation and expression of results.....	13
10 Precision.....	15
11 Test report .....	15
Annex A (normative) Compliance correction.....	16
Bibliography.....	17

## 1 Scope

**1.1** This International Standard specifies a method for determining the flexural properties of rigid (see 3.12) and semi-rigid plastics under defined conditions. A standard test specimen is defined, but parameters are included for alternative specimen sizes for use where appropriate. A range of test speeds is included.

**1.2** The method is used to investigate the flexural behaviour<sup>[1]</sup> of the test specimens and for determining the flexural strength, flexural modulus and other aspects of the flexural stress/strain relationship under the conditions defined. It applies to a freely supported beam, loaded at midspan (three-point loading test).

**1.3** The method is suitable for use with the following range of materials:

- thermoplastics moulding and extrusion materials, including filled and reinforced compounds in addition to unfilled types; rigid thermoplastics sheets;
- thermosetting moulding materials, including filled and reinforced compounds; thermosetting sheets.

In agreement with ISO 10350-1 and ISO 10350-2, this International Standard applies to fibre-reinforced compounds with fibre lengths  $\leq 7,5$  mm prior to processing. For long-fibre-reinforced materials (laminates) with fibre lengths  $> 7,5$  mm, see reference [2] in the bibliography.

The method is not normally suitable for use with rigid cellular materials and sandwich structures containing cellular material<sup>[3, 4]</sup>.

**NOTE** For certain types of textile-fibre-reinforced plastics, a four-point bending test is preferred. It is described in reference [2].

**1.4** The method is performed using specimens which may be moulded to the specified dimensions, machined from the central portion of a standard multipurpose test specimen (see ISO 3167) or machined from finished or semi-finished products such as mouldings, or extruded or cast sheet.

**1.5** The method specifies preferred dimensions for the test specimen. Tests which are carried out on specimens of different dimensions, or on specimens which are prepared under different conditions, may produce results which are not comparable. Other factors, such as the test speed and the conditioning of the specimens, can also influence the results. Especially for semi-crystalline polymers, the thickness of the oriented skin layer, which is dependent on moulding conditions and thickness, affects the flexural properties. Consequently, when comparable data are required, these factors must be carefully controlled and recorded.

**1.6** Flexural properties can only be used for engineering design purposes for materials with linear stress/strain behaviour. For non-linear behaviour, the flexural properties are only nominal. The bending test should preferentially be used with brittle materials, for which tensile tests are difficult.

## 2 Normative references

The following normative documents contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. For dated references, subsequent amendments to, or revisions of, any of these publications do not apply. However, parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative documents indicated below. For

undated references, the latest edition of the normative document referred to applies. Members of ISO and IEC maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 291:1997, *Plastics — Standard atmospheres for conditioning and testing*

ISO 293:1986, *Plastics — Compression moulding test specimens of thermoplastic materials*

ISO 294-1:1996, *Plastics — Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials — Part 1: General principles, and moulding of multipurpose and bar specimens*

ISO 295:—<sup>1)</sup>, *Plastics — Compression moulding of test specimens of thermosetting materials*

ISO 2602:1980, *Statistical interpretation of test results — Estimation of the mean — Confidence interval*

ISO 2818:1994, *Plastics — Preparation of test specimens by machining*

ISO 3167:2001, *Plastics — Multipurpose test specimens*

ISO 5893:1993, *Rubber and plastics test equipment — Tensile, flexural and compression types (constant rate of traverse) — Description*

ISO 10724-1:1998, *Plastics — Injection moulding of test specimens of thermosetting powder moulding compounds (PMCs) — Part 1: General principles and moulding of multipurpose test specimens*

### 3 Terms and definitions

For the purposes of this International Standard, the following terms and definitions apply.

#### 3.1

##### test speed

$v$   
rate of relative movement between the supports and the loading edge

NOTE It is expressed in millimetres per minute (mm/min).

#### 3.2

##### flexural stress

$\sigma_f$   
nominal stress of the outer surface of the test specimen at midspan

NOTE It is calculated from the relationship given in 9.1, equation (5), and is expressed in megapascals (MPa).

#### 3.3

##### flexural stress at break

$\sigma_{fB}$   
flexural stress at break of the test specimen (see Figure 1, curves a and b)

NOTE It is expressed in megapascals (MPa).

#### 3.4

##### flexural strength

$\sigma_{fM}$   
maximum flexural stress sustained by the test specimen during a bending test (see Figure 1, curves a and b)

NOTE It is expressed in megapascals (MPa).

---

1) To be published. (Revision of ISO 295:1991)

**3.5 flexural stress at conventional deflection**

$\sigma_{fc}$   
flexural stress at the conventional deflection  $s_C$  defined in 3.7 (see Figure 1, curve c)

NOTE It is expressed in megapascals (MPa).

**3.6 deflection**

$s$   
distance over which the top or bottom surface of the test specimen at midspan deviates from its original position during flexure

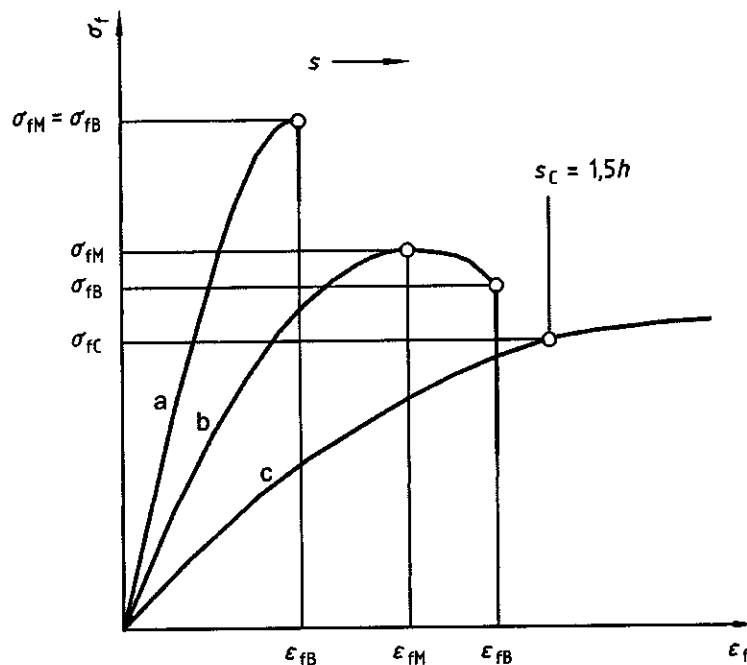
NOTE It is expressed in millimetres (mm).

**3.7 conventional deflection**

$s_C$   
deflection equal to 1,5 times the thickness  $h$  of the test specimen

NOTE 1 It is expressed in millimetres (mm).

NOTE 2 Using a span  $L$  of  $16h$ , the conventional deflection corresponds to a flexural strain (see 3.8) of 3,5 %.



- Curve a Specimen that breaks before yielding.
- Curve b Specimen that gives a maximum and then breaks before the conventional deflection  $s_C$ .
- Curve c Specimen that neither gives a maximum nor breaks before the conventional deflection  $s_C$ .

**Figure 1 — Typical curves of flexural stress  $\sigma_f$  versus flexural strain  $\epsilon_f$  and deflection  $s$**



### 3.8 flexural strain

$\varepsilon_f$   
nominal fractional change in length of an element of the outer surface of the test specimen at midspan

NOTE 1 It is expressed as a dimensionless ratio or as a percentage (%).

NOTE 2 It is calculated in accordance with the relationships given in 9.2, equations (6) and (7).

### 3.9 flexural strain at break

$\varepsilon_{fB}$   
flexural strain at break of the test specimen (see Figure 1, curves a and b)

NOTE It is expressed as a dimensionless ratio or as a percentage (%).

### 3.10 flexural strain at flexural strength

$\varepsilon_{fM}$   
flexural strain at maximum flexural stress (see Figure 1, curves a and b)

NOTE It is expressed as a dimensionless ratio or as a percentage (%).

### 3.11 modulus of elasticity in flexure flexural modulus

$E_f$   
ratio of the stress difference  $\sigma_{f2} - \sigma_{f1}$  to the corresponding strain difference  $\varepsilon_{f2} (= 0,0025) - \varepsilon_{f1} (= 0,0005)$  [see 9.2, equation (9)]

NOTE 1 It is expressed in megapascals (MPa).

NOTE 2 The flexural modulus is only an approximate value of Young's modulus of elasticity.

NOTE 3 With computer-aided equipment, the determination of the modulus  $E_f$  using two distinct stress/strain points can be replaced by a linear regression procedure applied to the part of the curve between these two points.

### 3.12 rigid plastic

a plastic that has a modulus of elasticity in flexure or, if that is not applicable, then in tension, greater than 700 MPa under stated conditions [ISO 472]

## 4 Principle

The test specimen, supported as a beam, is deflected at a constant rate at the midspan until the specimen fractures or until the deformation reaches some predetermined value. During this procedure, the force applied to the test specimen is measured.

## 5 Test machine

### 5.1 General

The machine shall comply with ISO 5893 and the requirements given in 5.2 to 5.4.

### 5.2 Test speed

The machine shall be capable of maintaining the test speed (see 3.1), as specified in Table 1.

**Table 1 — Recommended values of the test speed,  $v$**

Test speed, $v$ mm/min	Tolerance %
1 <sup>a</sup>	$\pm 20^b$
2	$\pm 20^b$
5	$\pm 20$
10	$\pm 20$
20	$\pm 10$
50	$\pm 10$
100	$\pm 10$
200	$\pm 10$
500	$\pm 10$

<sup>a</sup> The lowest speed is used for specimens with thicknesses between 1 mm and 3,5 mm (see 8.5).

<sup>b</sup> The tolerances on the 1 mm/min and 2 mm/min speeds are lower than indicated in ISO 5893.

Acceleration, seating and machine compliance may contribute to a curved region at the start of the stress/strain curve. This can be avoided as explained in 8.4 and 9.2.

### 5.3 Supports and loading edge

Two supports and a central loading edge shall be arranged as shown in Figure 2. The supports and the loading edge shall be parallel to within  $\pm 0,2$  mm over the width of the test specimen.

The radius  $R_1$  of the loading edge and the radius  $R_2$  of the supports shall be as follows:

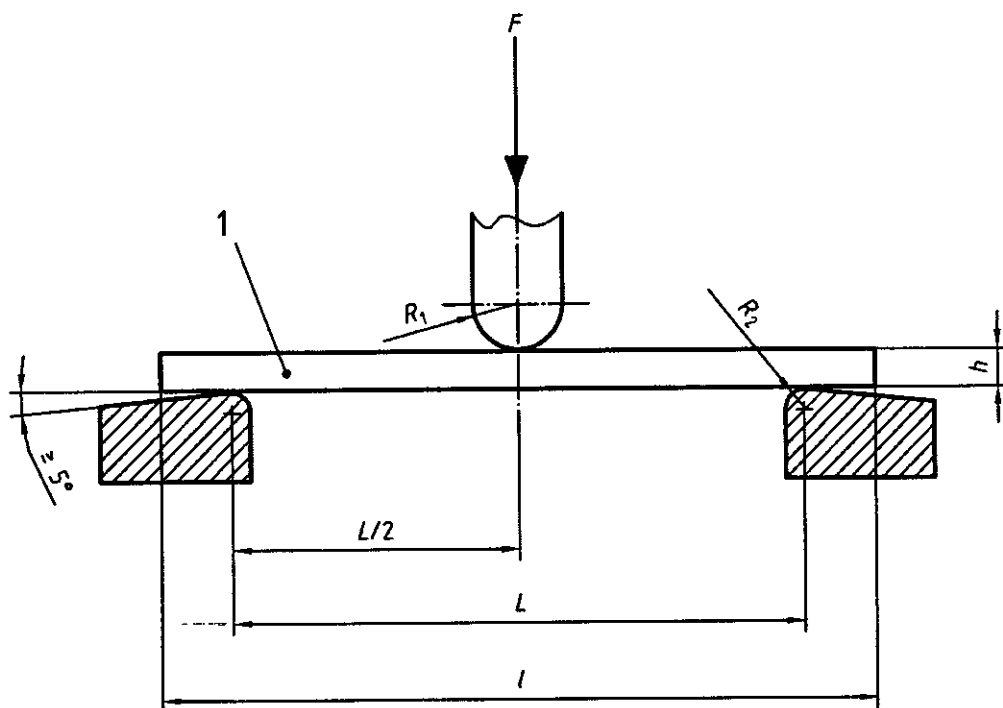
$$R_1 = 5,0 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm};$$

$$R_2 = 2,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm for test specimen thicknesses} \leq 3 \text{ mm};$$

$$R_2 = 5,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm for test specimen thicknesses} > 3 \text{ mm}.$$

The span  $L$  shall be adjustable.

**NOTE** It may be necessary to prestress the specimen to obtain correct alignment and specimen seating and to avoid a curved region at the start of the stress/strain curve (see 8.4).



**Key**

- |       |                        |     |                                 |
|-------|------------------------|-----|---------------------------------|
| 1     | Test specimen          | $h$ | Thickness of specimen           |
| $F$   | Applied force          | $l$ | Length of specimen              |
| $R_1$ | Radius of loading edge | $L$ | Length of span between supports |
| $R_2$ | Radius of supports     |     |                                 |

**Figure 2 — Position of test specimen at start of test**

**5.4 Load- and deflection-indicating equipment**

The error in the indicated force shall not exceed 1 % of the actual value and the error in the indicated deflection shall not exceed 1 % of the actual value (see ISO 5893).

NOTE 1 When determining the flexural modulus, the actual values used are those corresponding to the upper limit of the strain difference, i.e.  $\varepsilon_2 = 0,0025$ . Thus when using the preferred specimen type (see 6.1.2), a specimen thickness  $h$  of 4 mm and a span  $L$  of  $16h$  (see 8.3), for instance, equation (6) gives a deflection  $s_2$  of 0,43 mm. In this case, the tolerance on the deflection-measuring system has to be  $\pm 4,3 \mu\text{m}$ .

NOTE 2 Systems have become commercially available that use ring-shaped strain gauges, and thus any lateral forces which may be generated by misalignment of the test set-up are compensated for.

**6 Test specimens**

**6.1 Shape and dimensions**

**6.1.1 General**

The dimensions of the test specimens shall comply with the relevant material standard and, as applicable, with 6.1.2 or 6.1.3. Otherwise, the type of specimen shall be agreed between the interested parties.

### 6.1.2 Preferred specimen type

The dimensions, in millimetres, of the preferred test specimen are

length,  $l$ :  $80 \pm 2$

width,  $b$ :  $10,0 \pm 0,2$

thickness,  $h$ :  $4,0 \pm 0,2$

In any one test specimen, the thickness within the central third of the length shall not deviate by more than 2 % from its mean value. The width shall not deviate from its mean value within this part of the specimen by more than 3 %. The specimen cross-section shall be rectangular, with no rounded edges.

NOTE The preferred specimen may be machined from the central part of a multipurpose test specimen complying with ISO 3167.

### 6.1.3 Other test specimens

When it is not possible or desirable to use the preferred test specimen, the following limits shall apply.

The length and thickness of the test specimen shall be in the same ratio as for the preferred test specimen, i.e.

$$\frac{l}{h} = 20 \pm 1 \quad (1)$$

unless affected by the provisions of 8.3 a), 8.3 b) or 8.3 c).

NOTE Certain specifications require that test specimens from sheets of thickness greater than a specified upper limit shall be reduced to a standard thickness by machining one face only. In such cases, it is conventional practice to place the test specimen such that the original surface of the specimen is in contact with the two supports and the force is applied by the central loading edge to the machined surface of the specimen.

The width of the specimen shall be as given in Table 2.

**Table 2 — Values of specimen width  $b$  in relation to thickness  $h$**

Dimensions in millimetres

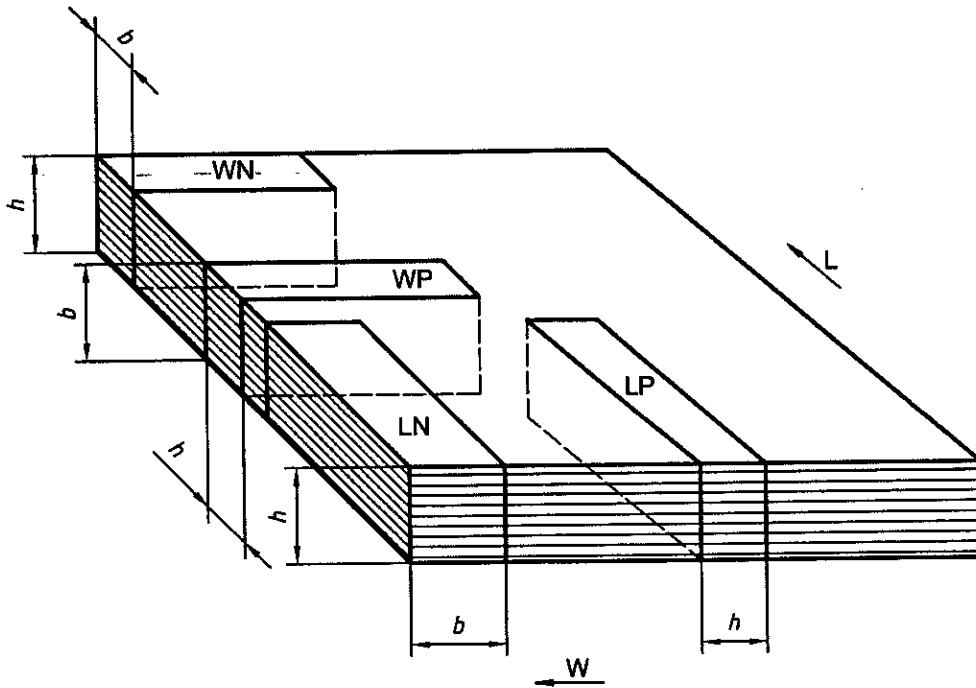
Nominal thickness $h$	Width $b^a$
$1 < h \leq 3$	$25,0 \pm 0,5$
$3 < h \leq 5$	$10,0 \pm 0,5$
$5 < h \leq 10$	$15,0 \pm 0,5$
$10 < h \leq 20$	$20,0 \pm 0,5$
$20 < h \leq 35$	$35,0 \pm 0,5$
$35 < h \leq 50$	$50,0 \pm 0,5$
<sup>a</sup> For materials with very coarse fillers, the minimum width shall be 30 mm.	

## 6.2 Anisotropic materials

6.2.1 In the case of materials having physical properties that depend on direction, e.g. elasticity, the test specimens shall be chosen so that the flexural stress will be applied in the same, or in a similar, direction as that to which products (moulded articles, sheets, tubes, etc.) will be subjected in service, if this direction is known. The relationship between the test specimen and the end-product envisaged will determine the feasibility of using standard test specimens.

NOTE The position or orientation and the dimensions of the test specimens sometimes have a very significant influence on the test results.

6.2.2 When the material shows a significant difference in flexural properties in two principal directions, it shall be tested in these two directions. The orientation of the test specimen relative to the principal directions shall be recorded (see Figure 3).



### Key

L Product length direction  
W Product width direction

Position of specimen	Product direction	Direction of force
LN	Length	Normal
WN	Width	
LP	Length	Parallel
WP	Width	

Figure 3 — Position of test specimen in relation to product direction and direction of force

## 6.3 Preparation of test specimens

### 6.3.1 Moulding and extrusion compounds

Specimens shall be prepared in accordance with the relevant material specification. When none exists, and unless otherwise specified, specimens shall be directly compression moulded or injection moulded from the material in accordance with ISO 293, ISO 294-1, ISO 295 or ISO 10724-1, as appropriate.

### 6.3.2 Sheets

Specimens shall be machined from sheets in accordance with ISO 2818.

## 6.4 Specimen inspection

The specimens shall be free of twist, and their opposite surfaces shall be parallel and adjacent surfaces perpendicular. All surfaces and edges shall be free from scratches, pits, sink marks and flash.

The specimens shall be checked for conformity with these requirements by visual observation against straight edges, squares and flat plates, and by measuring with micrometer calipers.

Specimens showing measurable or observable departures from one or more of these requirements shall be rejected or machined to proper size and shape before testing.

**NOTE** Injection-moulded test specimens usually have draft angles of between 1° and 2° to facilitate demoulding. Therefore, the side faces of moulded test specimens will generally not be quite parallel.

## 6.5 Number of test specimens

6.5.1 At least five test specimens shall be tested in each direction of test (see Figure 3). The number of specimens may be more than five if greater precision of the mean value is required. It is possible to evaluate this by means of the confidence interval (95 % probability, see ISO 2602).

6.5.2 In the case of directly injection-moulded test specimens, at least five shall be tested.

**NOTE** It is recommended that specimens always be tested oriented in the same way, i.e. with the surface which was in contact with the cavity plate or that which was in contact with the fixed plate (see ISO 294-1 or ISO 10724-1, as appropriate) always in contact with the supports, in order to exclude the effects of any asymmetry generated by the moulding process.

6.5.3 The results from test specimens that rupture outside the central third of their span length shall be discarded and new test specimens tested in their place.

## 7 Conditioning

The test specimens shall be conditioned as specified in the standard for the material being tested. In the absence of this information, select the most appropriate conditions from ISO 291, unless otherwise agreed upon by the interested parties, e.g. for testing at high or low temperatures. The preferred set of conditions in ISO 291 is atmosphere 23/50, except when the flexural properties of the material are known to be insensitive to moisture, in which case humidity control is unnecessary.

## 8 Procedure

8.1 Conduct the test in the atmosphere specified in the standard for the material being tested. In the absence of this information, select the most appropriate conditions from ISO 291, unless otherwise agreed upon by the interested parties, e.g. for testing at high or low temperatures.

**8.2** Measure the width  $b$  of the test specimens to the nearest 0,1 mm and the thickness  $h$  to the nearest 0,01 mm in the centre of the test specimens. Calculate the mean thickness  $\bar{h}$  for the set of specimens.

Discard any specimens with a thickness exceeding the tolerance of  $\pm 2\%$  of the mean value and replace them by other specimens chosen at random.

**NOTE** For the purposes of this International Standard, the test specimen dimensions used to calculate flexural properties are measured at room temperature only. For the measurement of properties at other temperatures, therefore, the effects of thermal expansion are not taken into account.

**8.3** Adjust the span  $L$  to comply with the following equation:

$$L = (16 \pm 1) \bar{h} \quad (2)$$

and measure the resulting span to the nearest 0,5 %.

Equation (2) shall be used except in the following cases:

- For very thick and unidirectional fibre-reinforced test specimens, if necessary to avoid delamination in shear, use a span length based on a higher value of the ratio  $L/\bar{h}$ .
- For very thin test specimens, if necessary to enable measurements to be made within the working range of the test machine, use a span length based on a lower value of the ratio  $L/\bar{h}$ .
- For soft thermoplastics, if necessary to prevent indentation of the supports into the test specimen, use a higher value of the ratio  $L/\bar{h}$ .

**8.4** Do not load the specimen substantially prior to testing. Such loads may be necessary, however, to avoid a curved region at the start of the stress/strain diagram. For modulus measurement, the flexural stress in the specimen at the start of a test  $\sigma_{f0}$  (see Figure 4) shall be positive and shall lie within the range

$$0 \leq \sigma_{f0} \leq 5 \times 10^{-4} E_f \quad (3)$$

which corresponds to a prestrain of  $\varepsilon_{f0} \leq 0,05\%$ , and when measuring characteristics such as  $\sigma_{fM}$ ,  $\sigma_{fC}$  or  $\sigma_{fB}$  it shall lie within the range

$$0 \leq \sigma_{f0} \leq 10^{-2} \sigma_f \quad (4)$$

**NOTE** The flexural modulus of strongly viscoelastic, ductile materials like polyethylene, polypropylene or moist polyamides is influenced markedly by prestressing.

**8.5** Set the test speed in accordance with the standard for the material being tested. In the absence of this information, select a value from Table 1 that gives a flexural strain rate as near as possible to 1 % per minute. This gives a test speed of 2 mm/min for the preferred test specimen specified in 6.1.2.

**8.6** Place the test specimen symmetrically on the two supports and apply the force at midspan (see Figure 2).

**8.7** Record the force and the corresponding deflection of the specimen during the test, using, if practicable, an automatic recording system that yields a complete flexural-stress/deflection curve for this operation [see 9.1, equation (5)].

Determine all relevant stresses, deflections and strains defined in clause 3 from a force/deflection or stress/deflection curve or from equivalent data. See annex A for a method of compliance correction.

NOTE All equations concerning flexural properties hold exactly for linear stress/strain behaviour only (see 1.6); thus for most plastics they are accurate at small deflections only. The equations given may, however, be used for comparison purposes.

#### 9.4 Statistical parameters

Calculate the arithmetic mean of the test results and, if required, the standard deviation and the 95 % confidence interval of the mean value using the procedure given in ISO 2602.

#### 9.5 Significant figures

Calculate the stresses and the modulus to three significant figures. Calculate the deflections to two significant figures.

### 10 Precision

The precision of this test method is not known because interlaboratory data are not available. When interlaboratory data are obtained, a precision statement will be added at the following revision.

### 11 Test report

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard;
- b) all the information necessary for identification of the material tested, including type, source, manufacturer's code-number, form and previous history where these are known;
- c) for sheets, the thickness of the sheet and, if applicable, the directions of the major axes of the specimens in relation to some feature of the sheet;
- d) the shape and dimensions of the test specimens;
- e) the method of preparing the specimens;
- f) the test conditions and conditioning procedures, if applicable;
- g) the number of specimens tested;
- h) the nominal span used;
- i) the test speed;
- j) the accuracy grading of the test machine (see ISO 5893);
- k) the surface on which the force was applied;
- l) the individual test results, if required;
- m) the mean values of the individual results;
- n) the standard deviations and the 95 % confidence intervals of these mean values, if required;
- o) the date of the test.



## Annex A (normative)

### Compliance correction

If the deflection  $s$  cannot be measured directly and must be replaced by precisely recording the change  $s_C$  in the distance between the crossheads of the test machine, this change in distance shall be corrected for the compliance  $C_M$  of the machine.  $C_M$  is determined using a reference bar of highly rigid reference material of known tensile modulus, e.g. steel sheeting. The deflection  $s$  is calculated using the equations

$$s = s_C - C_M F \quad (\text{A.1})$$

and

$$C_M = \frac{s_R}{F} - \frac{L_R^3}{4E_R b_R h_R^3} \quad (\text{A.2})$$

where

$s$  is the deflection, in millimetres;

$s_C$  is the change, in millimetres, in the distance between two selected points on the test machine;

$C_M$  is the compliance, in millimetres per newton, of the test machine between the selected points;

$s_R$  is the change, in millimetres, in the distance between the selected points when using the reference specimen;

$F$  is the force, in newtons;

$E_R$  is the tensile modulus, in megapascals, of the reference material;

$L_R$  is the span, in millimetres, during compliance determination;

$b_R$  is the width, in millimetres, of the reference specimen;

$d_R$  is the thickness, in millimetres, of the reference specimen.

Alternatively, if it is possible to measure precisely the deflection  $\Delta s_R$  of the reference specimen relative to the supports, the machine compliance can be determined from the equation

$$C_M = \frac{1}{F}(s^* - \Delta s_R) \quad (\text{A.3})$$

where

$s^*$  is the displacement indicated by the equipment during the test, e.g. crosshead displacement;

$\Delta s_R$  is the deflection of the reference specimen as determined by a calibrated reference instrument.

In this case, the modulus of the reference material does not have to be known.

Ensure that the compliance  $C_M$  is constant for the relevant range of forces. The simple linear relation assumed here ( $s_C = C_M \times F$ ) for machine deformation due to compliance may be not valid if e.g. seating effects in one or more components of the machine occur.

## Bibliography

- [1] ISO 527-1:1993, *Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles*
- [2] ISO 14125:1998, *Fibre-reinforced plastic composites — Determination of flexural properties*
- [3] ISO 1209-1:1990, *Cellular plastics, rigid — Flexural tests — Part 1: Bending test*
- [4] ISO 1209-2:1990, *Cellular plastics, rigid — Flexural tests — Part 2: Determination of flexural properties*
- [5] ISO 472:1999, *Plastics — Vocabulary*

### Annex ZA (normative)

#### Normative references to international publications with their relevant European publications

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies (including amendments).

NOTE Where an International Publication has been modified by common modifications, indicated by (mod.), the relevant EN/HD applies.

Publication	Year	Title	EN	Year
ISO 291	1997	Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing	EN ISO 291	1997
ISO 294-1	1996	Plastics - Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials - Part 1: General principles, and moulding of multipurpose and bar test specimens	EN ISO 294-1	1998
ISO 2 818	1994	Plastics - Preparation of test specimens by machining	EN ISO 2818	1996
ISO 3167	1993	Plastics - Multipurpose-test specimens	EN ISO 3167	1996
ISO 10724-1	1998	Plastics - Injection moulding of test specimens of thermosetting powder moulding compounds (PMCs) - Part 1: General principles and moulding of multi purpose test specimens	EN ISO 10724-1	2001

Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and  
the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics  
(EN 53200: 1992)  
English version of DIN EN 53200

EN 53200

ICS 83.080.20

Supersedes  
EN 53200: 1992  
February 1993 edition.

Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und  
der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten  
(EN 53200 : 1992)

**European Standard EN 53200: 1992 has the status of a DIN Standard.**

*A comma is used as the decimal marker.*

### National foreword

This standard has been published in accordance with a decision taken by CEN/TC 249 to adopt, without alteration, International Standard EN 53200: 1992 as a European Standard.

The responsible German body involved in its preparation was the *Normenausschuss Kunststoffe* (Plastics Standards Committee), Technical Committee *Physikalische, rheologische und analytische Prüfungen*.

The DIN Standards corresponding to the International Standards referred to in clause 2 of the EN are as follows:

ISO Standard	DIN Standard(s)
ISO 1622-1	DIN 7741-1 and DIN EN ISO 1622-1
ISO 1872-1	DIN 16776-1 and DIN EN ISO 1872-1
ISO 1873-1	DIN EN ISO 1873-1
ISO 2580-1	DIN 16772-1 and DIN EN ISO 2580-1
ISO 2897-1	DIN 16771-1 and DIN EN ISO 2897-1
ISO 4613-1	DIN 16778-1 and DIN EN ISO 4613-1
ISO 4894-1	DIN 16775-1 and DIN EN ISO 4894-1
ISO 6402-1	DIN 16777-1 and DIN EN ISO 6402-1
ISO 6507-1	DIN EN ISO 6507-1
ISO 7391-1	DIN 7744-1
ISO 8257-1	DIN 7745-1
ISO 8986-1	DIN EN ISO 8986-1
ISO 9988-1	DIN 16781-1
ISO 10366-1	DIN EN ISO 10366-1

### Amendments

ISO 1133 having been adopted as a European Standard, the status of the corresponding DIN Standard (DIN ISO 1133) has been changed accordingly.

### Previous editions

DIN 53735: 1970-08, 1977-11, 1983-01, 1988-02; DIN ISO 1133: 1993-02.

Continued overleaf.  
EN comprises 15 pages.

## National Annex NA

### Standards referred to

(and not included in Normative references and Annex ZA)

DIN 7741-1	Polystyrene (PS) moulding materials – Classification and designation
DIN 7744-1	Polycarbonate (PC) moulding materials – Classification and designation
DIN 7745-1	Polymethyl methacrylate (PMMA) moulding materials – Classification and designation
DIN 16771-1	Styrene/butadiene (SB) moulding materials – Classification and designation
DIN 16772-1	Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) moulding materials – Classification and designation
DIN 16775-1	Styrene-acrylonitrile (SAN) moulding materials – Classification and designation
DIN 16776-1	Polyethylene (PE) moulding materials – Classification and designation
DIN 16777-1	Impact resistant acrylonitrile/styrene (ASA, AES, ACS) moulding materials (except for butadiene-modified moulding materials) – Classification and designation
DIN 16778-1	Plastics – Ethylene/vinyl acetate (EVAC) moulding and extrusion materials – Designation and specification
DIN 16781-1	Polyoxymethylene (POM) moulding materials – Classification and designation
DIN EN ISO 1622-1	Polystyrene (PS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 1622-1 : 1994)
<del>DIN EN ISO 1872-1</del>	<del>Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 1872-1 : 1993)</del>
DIN EN ISO 1873-1	Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 1873-1 : 1995)
DIN EN ISO 2580-1	Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 2580-1 : 1997)
DIN EN ISO 2897-1	Impact-resistant polystyrene (PS-I) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 2897-1 : 1997)
DIN EN ISO 4613-1	Ethylene/vinyl acetate (E/VAC) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation and specification (ISO 4613-1 : 1993)
DIN EN ISO 4894-1	Styrene/acrylonitrile (SAN) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 4894-1 : 1997)
DIN EN ISO 6402-1	Impact-resistant acrylonitrile/styrene (ASA, AES, ACS) moulding and extrusion materials, excluding butadiene-modified materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 6402-1 : 1997)
DIN EN ISO 6507-1	Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method (ISO 6507-1 : 1997)
DIN EN ISO 8986-1	Polybutene (PB) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 8986-1 : 1993)
DIN EN ISO 10366-1	Methyl methacrylate/acrylonitrile/butadiene/styrene (MABS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications (ISO 10366-1 : 1993)

**English version**

Plastics

**Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and  
the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics**  
(EN 53200: 1997)

- Plastiques — Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermo- plastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR) (ISO 1133 : 1997)	-----	Kunststoffe — Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten (ISO 1133 : 1997)
---	-------	---

This European Standard was approved by CEN on 1999-04-16.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration.

Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Central Secretariat or to any CEN member.

The European Standards exist in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Central Secretariat has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, the Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, the Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom.

# ÈÉÈ

European Committee for Standardization  
Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung

**Central Secretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brussels**

## Foreword

International Standard

ISO 1133 : 1997 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics,

which was prepared by ISO/TC 61 'Plastics' of the International Organization for Standardization, has been adopted by Technical Committee CEN/TC 249 'Plastics', the Secretariat of which is held by IBN, as a European Standard.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, and conflicting national standards withdrawn, by November 1999 at the latest.

In accordance with the CEN/CENELEC Internal Regulations, the national standards organizations of the following countries are bound to implement this European Standard:

Austria, Belgium, the Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, the Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland, and the United Kingdom.

## Endorsement notice

The text of the International Standard EN 53200: 1997 was approved by CEN as a European Standard without any modification.

NOTE: Normative references to international publications are listed in Annex ZA (normative).

## 1 Scope

**1.1** This International Standard specifies a method for the determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastic materials under specified conditions of temperature and load. Normally, the test conditions for measurement of melt flow rate are specified in the material standard with a reference to this International Standard. The test conditions normally used for thermoplastics are listed in annexes A and B. The melt volume-flow rate will normally be found useful when comparing filled and unfilled thermoplastics. The melt flow rate can now be determined by automatic measurement provided the melt density at the test temperature is known.

This method is not applicable to thermoplastics for which the rheological behaviour is affected by phenomena such as hydrolysis, condensation or crosslinking.

**1.2** The melt mass-flow rate and melt volume-flow rate of thermoplastics are dependent on the rate of shear. The rates of shear in this test are much smaller than those used under normal conditions of fabrication, and therefore data obtained by this method for various thermoplastics may not always correlate with their behaviour in actual use. Both methods are useful in quality control.

## 2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 468:1982, *Surface roughness — Parameters, their values and general rules for specifying requirement.*

ISO 1622-1:1994, *Plastics — Polystyrene (PS) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 1872-1:1993, *Plastics — Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 1873-1:1995, *Plastics — Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 2580-1:1990, *Plastics — Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation.*

ISO 2897-1:1990, *Plastics — Impact-resistant polystyrene (SB) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation.*

ISO 4613-1:1993, *Plastics — Ethylene/vinyl acetate (EVAC) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation and specification.*

ISO 4894-1:1990, *Plastics — Styrene/acrylonitrile (SAN) copolymer moulding and extrusion materials — Part 1: Designation.*

ISO 6402-1:1990, *Plastics — Impact-resistant acrylonitrile/styrene moulding and extrusion materials (ASA, AES, ACS), excluding butadiene-modified materials — Part 1: Designation.*

ISO 6507-1:—<sup>1)</sup>, *Metallic materials — Vickers hardness test — Part 1: Test method.*

ISO 7391-1:—<sup>2)</sup>, *Plastics — Polycarbonate moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 8257-1:—<sup>3)</sup>, *Plastics — Poly(methyl methacrylate) (PMMA) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 8986-1:1993, *Plastics — Polybutene (PB) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

ISO 9988-1:1991, *Plastics — Polyoxymethylene (POM) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation.*

ISO 10366-1:1993, *Plastics — Methyl methacrylate/acrylonitrile/butadiene/styrene (MABS) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications.*

### 3 Apparatus

#### 3.1 Basic apparatus

3.1.1 The apparatus is basically an extrusion plastometer operating at a fixed temperature. The general design is as shown in figure 1. The thermoplastic material, which is contained in a vertical cylinder, is extruded through a die by a loaded piston. The apparatus consists of the following essential parts:

3.1.2 **Cylinder**, fixed in a vertical position. The cylinder shall consist of a material resistant to wear and corrosion up to the maximum temperature of the heating system and shall be inert to the test sample. For particular materials, measurements may be required at temperatures up to 450 °C. The cylinder length shall be between 115 mm and 180 mm and the internal diameter 9,550 mm ± 0,025 mm. The base of the cylinder shall be thermally insulated in such a way that the area of the exposed metal is less than 4 cm<sup>2</sup>, and it is recommended that an insulating material such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic fibre or another suitable material be used in order to avoid sticking of the extrudate.

The bore shall be hardened to a Vickers hardness of no less than 500 (HV 5 to HV 100) (see ISO 6507-1) and shall have a surface roughness less than  $R_a$  (arithmetic mean discrepancy) = 0,25 µm (see ISO 468). If necessary, a piston guide shall be provided to keep friction caused by misalignment of the piston does not differ down to a level at which the actual load from the nominal load by more than ± 0,5 %.

3.1.3 **Steel piston**, having a working length at least as long as the cylinder. The piston shall have a head 6,35 mm ± 0,10 mm in length. The diameter of the head shall be less than the internal diameter of the cylinder by 0,075 mm ± 0,010 mm. The upper edge shall have its sharp edge removed. Above the head, the piston shall be

1) To be published. (Revision of ISO 6507-1:1982, ISO 6507-2:1983, ISO 6507-3:1989, ISO 409-1:1982, ISO 409-2:1983 and ISO/DIS 409-3)

2) To be published. (Revision of ISO 7391-1:1987)

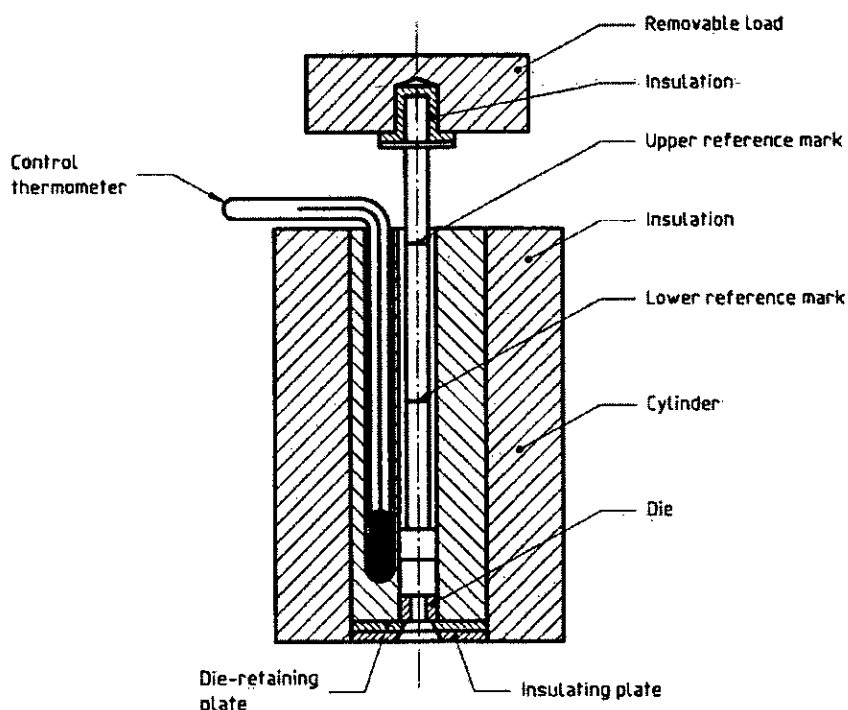
3) To be published. (Revision of ISO 8257-1:1987)



relieved to about 9 mm diameter. A stud may be added at the top of the piston to support the removable load, but the piston shall be thermally insulated from the load. Along the piston stem, two thin annular reference marks shall be scribed 30 mm apart and so positioned that the upper one is aligned with the top of the cylinder when the distance between the lower edge of the piston head and the top of the die is 20 mm. These annular marks on the piston are used as reference points during the determination (see 6.3 and 7.4).

To ensure satisfactory operation of the apparatus, the cylinder and the piston shall be made of materials of different hardness. It is convenient for ease of maintenance and renewal to make the cylinder of the harder material.

The piston may be either hollow or solid. In tests with lower loads, the piston shall be hollow, otherwise it may not be possible to obtain the lowest prescribed load. When the test is performed with the higher loads, the hollow piston is not desirable, as the higher load may distort such a piston. In such tests, a solid piston or a hollow piston with suitable guides shall be used. When using this latter modification, it is essential that the heat loss along the piston, which is generally longer than usual, does not alter the test temperature of the material.



**Figure 1 — Typical apparatus for determining melt flow rate (showing one of the possible methods of retaining the die and one type of piston)**

### 3.1.4 Temperature-control system.

For all cylinder temperatures that can be set, the temperature control shall be such that between the die and the permissible filling height of the barrel, the temperature differences measured at the wall do not exceed those given in table 1 throughout the duration of the test.

NOTE — The wall temperature may be measured with thermocouples or Pt thermometers embedded in the wall. If the apparatus is not equipped in this way, the temperature is measured in the melt at a certain distance from the wall, depending on the type of thermometer used.

The temperature-control system shall allow the test temperature to be set in steps of 1 °C or less.

**Table 1 — Maximum allowable variation in temperature with distance and with time**

Test temperature, $\theta$ °C	Variation in temperature, °C	
	with distance	with time
$\theta \leq 200$	$\pm 1$	$\pm 0,5$
$200 < \theta \leq 300$	$\pm 1,5$	$\pm 1,0$
$\theta > 300$	$\pm 2$	$\pm 1,5$

**3.1.5 Dies**, made of tungsten carbide or hardened steel, 8,000 mm  $\pm$  0,025 mm in length. The interior shall be circular, straight and uniform in diameter such that in all positions it is within 0,005 mm of a true cylinder of nominal diameter 2,095 mm.

The bore shall be hardened to a Vickers hardness of no less than 500 (HV 5 to HV 100) (see ISO 6507-1) and shall have a surface roughness less than  $R_a$  (arithmetic mean discrepancy) = 0,25  $\mu$ m (see ISO 468). The die shall not project beyond the base of the cylinder (see figure 1) and shall be mounted so that its bore is co-axial with the cylinder bore.

### **3.1.6 Means of setting and maintaining the cylinder truly vertical**

A two-directional bubble level, set normal to the cylinder axis, and adjustable supports for the apparatus are suitable for the purpose.

NOTE — This is to avoid excessive friction caused by the piston or bending under heavy loads. A dummy piston with a spirit level on its upper end is a suitable means of checking conformity with this requirement.

**3.1.7 Removable load**, on the top of this piston, which consists of a set of weights which may be adjusted so that the combined mass of the load and the piston gives the selected nominal load to an accuracy of 0,5 %. An alternative mechanical loading device may be used for higher loads.

## **3.2 Accessory equipment**

### **3.2.1 General**

**3.2.1.1 Equipment for introducing test samples into the cylinder**, consisting of a packing rod made of non-abrasive material.

### **3.2.1.2 Cleaning equipment.**

**3.2.1.3 Mercury-in-glass thermometer** (calibration thermometer) or another temperature-measuring device. This measuring device shall be calibrated to permit temperature measurement to  $\pm 0,5$  °C at the temperature and immersion conditions to be used when calibrating the temperature-control system in accordance with 5.1.

### **3.2.2 For procedure A**

**3.2.2.1 Cutting tool**, for cutting off extruded sample. A sharp-edged spatula has been found suitable.

**3.2.2.2 Timer**, accurate to  $\pm 0,1$  s.

**3.2.2.3 Balance**, accurate to  $\pm 0,5$  mg.

### **3.2.3 For procedure B**

**Measurement equipment**, for the automatic measurement of distance and time for the piston movement.

## 4 Test sample

**4.1** The test sample may be in any form that can be introduced into the bore of the cylinder, for example powder, granules or strips of film.

NOTE — Some materials in powder form do not give a bubble-free filament if they are not previously compressed.

**4.2** The test sample shall be conditioned and, if necessary, stabilized prior to the test, in accordance with the material specifications.

## 5 Temperature calibration, cleaning and maintenance of the apparatus

### 5.1 Calibration of the temperature-control system

**5.1.1** It is necessary to verify regularly the accuracy of the temperature-control system (3.1.4). For this purpose, adjust the temperature-control system until the cylinder will remain at the required temperature as indicated by the control thermometer. Preheat a calibration thermometer (3.2.1.3) to the same temperature. Then charge the cylinder with a quantity of the material to be tested, or a material representative thereof (see 5.1.2), using the same technique as for a test (see 6.2). Four minutes after completing the charging of the material, introduce the calibration thermometer into the sample chamber and immerse it in the material therein until the tip of the bulb is 10 mm from the upper face of the die. After a further interval of not less than 4 min and not more than 10 min, correct the temperature indicated by the control thermometer by algebraic addition of the difference between the temperatures read on the two thermometers. It is also necessary to verify the temperature profile along the cylinder. For this, measure the temperature of the material every 10 mm up to a point 60 mm above the upper face of the die. The maximum variation between the extreme values shall conform to table 1.

**5.1.2** It is essential that the material used during calibration be sufficiently fluid to permit, for instance, a mercury-filled thermometer bulb to be introduced without excessive force or risk of damage. A material with an MFR of greater than 45 g/10 min (2,16 kg load) at the calibration temperature has been found suitable.

If such a material is used for calibration purposes in place of a more viscous material which is to be tested, the dummy material shall have a thermal diffusivity similar to that of the material to be tested, so that warm-up behaviour is similar. It is necessary that the quantity charged for calibration be such that, when the calibration thermometer is subsequently introduced, the appropriate length of the thermometer stem is immersed for accurate temperature measurement. This can be checked by inspecting the upper limit of the material coating the end of the calibration thermometer, removing the thermometer from the cylinder if necessary.

### 5.2 Cleaning the apparatus

The apparatus shall be cleaned thoroughly after each determination. The cylinder may be cleaned with cloth patches. The piston shall be cleaned while hot with a cloth. The die may be cleaned with a closely fitting brass reamer or wooden peg. Pyrolytic cleaning in a nitrogen atmosphere at about 550 °C may also be used. Abrasives or materials likely to damage the surface of the piston, cylinder or die shall not be used. Take care that the cleaning procedure used does not affect the die dimensions or surface finish.

If solvent are used to clean the cylinder, take care that any effect they may have on the next determination is negligible.

NOTE — It is recommended that, at fairly frequent intervals, for example once a week for instruments in constant use, the insulating plate and the die-retaining plate, if fitted as in figure 1, be removed, and the cylinder cleaned throughout.

## 6 Procedure A

**6.1** Clean the apparatus (see 5.2). Before beginning a series of tests, ensure that the cylinder (3.1.2) has been at the selected temperature for not less than 15 min.

**6.2** Then charge the cylinder with 3 g to 8 g of the sample according to the anticipated melt flow rate (see, as a guide, table 2). During the charging, compress the material with the packing rod (3.2.1.1), using hand pressure. To ensure a charge as free from air as possible for material susceptible to oxidative degradation, complete the charging process in 1 min. Put the piston, loaded or unloaded according to the flow rate of the material, in the cylinder.

If the melt flow rate of the material is high, that is, more than 10 g/10 min, the loss of sample during preheating will be appreciable. In this case, use an unloaded piston or one carrying a smaller weight during the preheating period, and then change to the desired weight at the end of the 4 min preheating time. In the case of very high melt flow rates, a die-plug may be necessary.

**Table 2**

Melt flow rate <sup>1)</sup> g/10 min	Mass of test sample in cylinder <sup>2)</sup> g	Extrudate cut-off time-interval s
≥ 0,1 but ≤ 0,5	3 to 5	240
> 0,5 but ≤ 1	4 to 6	120
> 1 but ≤ 3,5	4 to 6	60
> 3,5 but ≤ 10	6 to 8	30
> 10	6 to 8	5 to 15 <sup>3)</sup>

1) It is recommended that melt a flow rate should not be measured if the value obtained in this test is less than 0,1 g/10 min or greater than 100 g/10 min.

2) When the density of the material is greater than 1,0 g/cm<sup>3</sup>, it may be necessary to increase the mass of the test portion.

3) To achieve adequate repeatability when testing materials having an MFR greater than 25 g/10 min, it may be necessary either to control and measure cut-off intervals automatically to less than 0,1 s or to use procedure B.

**6.3** Four minutes after completing the introduction of the test sample, during which time the temperature shall have returned to that selected, place the selected load on the piston, if it was unloaded or under-loaded. Allow the piston to descend under gravity, until a bubble-free filament is extruded; this may be done before or after loading, depending on the actual viscosity of the material. The time for this operation shall not exceed 1 min. Cut off the extrudate with the cutting tool (3.2.2.1), and discard. Continue to allow the loaded piston to descend under gravity. When the lower reference mark has reached the top edge of the cylinder, start the timer (3.2.2.2), and simultaneously cut off the extrudate with the cutting tool and again discard.

Then collect successive cut-offs in order to measure the extrusion rate at time-intervals, depending on the melt flow rate, so chosen that the length of a single cut-off is not less than 10 mm and preferably between 10 mm and 20 mm (see cut-off time-intervals in table 2 as a guide).

For low values of MFR (and MVR) and/or materials which exhibit a relatively high degree of die swell, it may not be possible to take a cut-off with a length of 10 mm or more within the maximum time-interval of 240 s. In such cases, procedure A may be used, but only if the mass of each cut-off obtained in 240 s is greater than 0,04 g. If not, procedure B shall be used.

Stop cutting when the upper mark on the piston stem reaches the top edge of the cylinder. Discard any cut-off containing visible air bubbles. After cooling, weigh individually, to the nearest 1 mg, the remaining cut-offs, which shall number at least three, and calculate their average mass. If the difference between the maximum and the minimum value of the individual weighings exceeds 15 % of the average, discard the result and repeat the test or a fresh portion of the sample.

The time between charging the cylinder and the last measurement shall not exceed 25 min.

**6.4** The melt mass-flow rate (MFR), expressed in grams per 10 min, is given by the equation

$$\text{MFR}(\theta, m_{\text{nom}}) = \frac{t_{\text{ref}} \cdot m}{t}$$

where

- $\theta$  is the test temperature, in degrees Celsius;
- $m_{\text{nom}}$  is the nominal load, in kilograms;
- $m$  is the average mass, in grams, of the cut-offs;
- $t_{\text{ref}}$  is the reference time (10 min), in seconds (600 s);
- $t$  is the cut-off time-interval, in seconds.

Express the result to two significant figures and record the test conditions used (e.g. 190/2,16).

## 7 Procedure B

### 7.1 Principle

The melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) are determined by using either of the following two principles:

- a) measurement of the distance the piston moves in a specified time;
- b) measurement of the time in which the piston moves a specified distance.

### 7.2 Optimum measurement accuracy

For repeatable determination of MFR between 0,1 g/10 min and 50 g/10 min or MVR between 0,1 cm<sup>3</sup>/10 min and 50 cm<sup>3</sup>/10 min, the movement of the piston has to be measured to the nearest  $\pm 0,1$  mm and the time to an accuracy of 0,1 s.

### 7.3 Pretreatment

Follow procedure A specified in 6.1 to 6.3 (to end of first paragraph).

### 7.4 Determination

**7.4.1** When the lower reference mark has reached the top edge of the cylinder, start the automatic measurement.

**7.4.2** Take measurements as follows:

- a) If using the principle given in 7.1 a), measure the distance moved by the piston at predetermined times.
- b) If using the principle given in 7.1 b), measure the times taken by the reference mark to cover a specific distance.

Stop the measurement when the upper mark on the piston stem reaches the top edge of the cylinder.

**7.4.3** The time between charging the cylinder and the last measurement shall not exceed 25 min.

## 7.5 Expression of results

7.5.1 The melt volume-flow rate (MVR), expressed in cubic centimetres per 10 min, is given by the equation

$$\text{MVR}(\theta, m_{\text{nom}}) = \frac{A \cdot t_{\text{ref}} \cdot l}{t} = \frac{427l}{t}$$

where

- $\theta$  is the test temperature, in degrees Celsius;
- $m_{\text{nom}}$  is the nominal load, in kilograms;
- $A$  is the mean cross-sectional area, in square centimetres of the piston and the cylinder (= 0,711 cm<sup>2</sup>);
- $t_{\text{ref}}$  is the reference time (10 min), in seconds (600 s);
- $t$  is the predetermined time of measurement [see 7.4.2a)] or the mean value of the individual time measurements [see 7.4.2b)], in seconds;
- $l$  is the predetermined distance moved by the piston [see 7.4.2b)] or the mean value of the individual distance measurements [see 7.4.2a)], in centimetres.

7.5.2 The melt-mass-flow-rate (MFR), expressed in grams per 10 min, is given by the equation...

$$\text{MFR}(\theta, m_{\text{nom}}) = \frac{A \cdot t_{\text{ref}} \cdot l \cdot \rho}{t} = \frac{427 \cdot l \cdot \rho}{t}$$

where

- $\theta$ ,  $m_{\text{nom}}$ ,  $A$ ,  $t_{\text{ref}}$ ,  $t$  and  $l$  are as defined in 7.5.1;
- $\rho$  is the density, in grams per cubic centimetre, of the melt at the test temperature and is given by the equation

$$\rho = \frac{m}{0,711l}$$

$m$  being the mass, determined by weighing, of extrudate expelled by a piston movement of  $l$  cm.

7.5.3 Express the result to two significant figures and record the test conditions used (e.g. 190/2,16).

## 8 Flow rate ratio (FRR)

The relationship between two values of MFR (or MVR) is called the flow rate ratio, e.g.

$$\text{FRR} = \frac{\text{MFR}(190/21,6)}{\text{MFR}(190/2,16)}$$

It is commonly used as an indication of the way in which the rheological behaviour is influenced by the molecular mass distribution of the material.

NOTE — The conditions to be used for the determination of the flow rate ratio are given in the appropriate material standards.

## 9 Precision

When the method is used with certain materials, consideration shall be given to the factors leading to a decrease in repeatability. Such factors include the following:

- a) thermal degradation or crosslinking of the material, causing the melt flow rate to change during the preheating or test period (powdered materials requiring long preheating times are sensitive to this effect and, in certain cases, the inclusion of stabilizers is necessary to reduce the variability);
- b) filled or reinforced materials, where the distribution or orientation of the filler may affect the melt flow rate.

The precision of the method is not known because interlaboratory data are not available. A single precision statement would not be suitable because of the number of materials covered. However, a coefficient of variation of about  $\pm 10\%$  could be expected.

## 10 Test report

The test report shall include the following particulars:

- a) a reference to this International Standard;
- b) all details necessary for the complete identification of the test sample, including the physical form of the material with which the cylinder was charged;
- c) the details of conditioning;
- d) the details of any stabilization (see 4.2);
- e) the temperature and load used in the test;
- f) for procedure A, the masses of the cut-offs and the cut-off times-intervals or, for procedure B, the predetermined time of measurement or distance moved by the piston and the corresponding measured values of the distance moved by the piston or time of measurement;
- g) the melt mass-flow rate, in grams per 10 min, or the melt volume-flow rate, in cubic centimetre per 10 min, expressed to two significant figures (when more than one value has been obtained, all the individual values shall be reported);
- h) if desired, the flow rate ratio (FRR);
- i) a report of any unusual behaviour of the test sample, such as discoloration, sticking, extrudate distortion or unexpected variation in melt flow rate;
- j) the date of the test.

## Annex A (normative)

### Test conditions for melt flow rate determination

The conditions used shall be as indicated in the appropriate material designation or specification. Table A.1 indicates test conditions that have been found useful.

Table A.1

Conditions (code letter)	Test temperature, $\theta$ °C	Nominal load (combined), $m_{\text{nom}}$ kg
A	250	2,16
B	150	2,16
D	190	2,16
E	190	0,325
F	190	10,00
G	190	21,60
H	200	5,00
M	230	2,16
N	230	3,80
S	280	2,16
T	190	5,00
U	220	10,00
W	300	1,20
Z	125	0,325

NOTE — If, in the future, conditions other than those listed in this table are necessary, e.g. for new thermoplastics, only the loads already in use shall be chosen. Temperatures shall also be selected from those already in the table. If absolutely necessary, new temperatures might have to be taken because of the nature of the new thermoplastic. In this case, application to ISO/TC 61/SC 5 shall be made to include the new conditions. If approved, a suitable code-letter will provisionally be issued and the standard amended at the 5-year revision.



**Annex B**  
(informative)

**Conditions in use for the designation of standards  
for thermoplastic materials**

Table B.1 indicates test conditions that are currently specified in relevant International Standards. Other test conditions not listed here may be used, if necessary, for a particular material.

**Table B.1**

International Standard (see clause 2)	Materials	Conditions (code letter)	Test temperature, $\theta$ °C	Nominal load (combined), $m_{nom}$ kg
ISO 1622-1	PS	H	200	5,00
ISO 1872-1	PE	D	190	2,16
ISO 1872-1	PE	E	190	0,325
ISO 1872-1	PE	G	190	21,60
ISO 1872-1	PE	T	190	5,00
ISO 1873-1	PP	M	230	2,16
ISO 2580-1	ABS	U	220	10,00
ISO 2897-1	PS-I	H	200	5,00
ISO 4613-1	E/VAC	B	150	2,16
ISO 4613-1	E/VAC	D	190	2,16
ISO 4613-1	E/VAC	Z	125	0,325
ISO 4894-1	SAN	U	220	10,00
ISO 6402-1	ASA, ACS, AES	U	220	10,00
ISO 7391-1	PC	W	300	1,20
ISO 8257-1	PMMA	N	230	3,80
ISO 8986-1	PB	D	190	2,16
ISO 8986-1	PB	F	190	10,00
ISO 9988-1	POM	D	190	2,16
ISO 10366-1	MABS	U	220	10,00

**Annex ZA (normative)**  
**Normative references to international publications**  
**with their relevant European publications**

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

<u>Publication</u>	<u>Year</u>	<u>Title</u>	<u>EN</u>	<u>Year</u>
ISO 1622-1	1994	Plastics – Polystyrene (PS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 1622-1	1999
ISO 1872-1	1993	Plastics - Polyethylene (PE) moulding and extrusion materials - Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 1872-1	1999
ISO 1873-1	1995	Plastics – Polypropylene (PP) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 1873-1	1995
ISO 2580-1	1997	Plastics – Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 2580-1	1999
ISO 2897-1	1997	Plastics – Impact-resistant polystyrene (PS-I) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 2897-1	1999
ISO 4613-1	1993	Plastics – Ethylene/vinyl acetate (E/VAC) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation and specification	EN ISO 4613-1	1999

ISO 4894-1	1997	Plastics – Styrene/acrylonitrile (SAN) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 4894-1	1999
ISO 6402-1	1997	Plastics – Impact-resistant acrylonitrile/styrene (ASA, AES, ACS) moulding and extrusion materials, excluding butadiene-modified materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 6402-1	1999
ISO 6507-1	1997	Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method	EN ISO 6507-1	1997
ISO 7391-1	<del>1996</del>	Plastics – Polycarbonate (PC) moulding and extrusion materials - Part 1: Designation system and basis for specifications	<del>EN ISO 7391-1</del>	1999
ISO 8986-1	1993	Plastics – Polybutene (PB) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 8986-1	1999
ISO 10366-1	1993	Plastics – Methyl methacrylate/acrylonitrile/butadiene/styrene (MABS) moulding and extrusion materials – Part 1: Designation system and basis for specifications	EN ISO 10366-1	1999



Designation: D 790 – 03

# Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 790; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

## 1. Scope\*

1.1 These test methods cover the determination of flexural properties of unreinforced and reinforced plastics, including high-modulus composites and electrical insulating materials in the form of rectangular bars molded directly or cut from sheets, plates, or molded shapes. These test methods are generally applicable to both rigid and semirigid materials. However, flexural strength cannot be determined for those materials that do not break or that do not fail in the outer surface of the test specimen within the 5.0 % strain limit of these test methods. These test methods utilize a three-point loading system applied to a simply supported beam. A four-point loading system method can be found in Test Method D 6272.

1.1.1 *Procedure A*, designed principally for materials that break at comparatively small deflections.

1.1.2 *Procedure B*, designed particularly for those materials that undergo large deflections during testing.

1.1.3 Procedure A shall be used for measurement of flexural properties, particularly flexural modulus, unless the material specification states otherwise. Procedure B may be used for measurement of flexural strength only. Tangent modulus data obtained by Procedure A tends to exhibit lower standard deviations than comparable data obtained by means of Procedure B.

1.2 Comparative tests may be run in accordance with either procedure, provided that the procedure is found satisfactory for the material being tested.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values provided in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

NOTE 1—These test methods are not technically equivalent to ISO 178.

<sup>1</sup> These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D20 on Plastics and are the direct responsibility of Subcommittee D20.10 on Mechanical Properties.

Current edition approved March 10, 2003. Published April 2003. Originally approved in 1970. Last previous edition approved in 2002 as D 790 – 02.

## 2. Referenced Documents

### 2.1 ASTM Standards:

D 618 Practice for Conditioning Plastics for Testing<sup>2</sup>

D 638 Test Method for Tensile Properties of Plastics<sup>2</sup>

D 883—Terminology-Relating to Plastics<sup>2</sup>

D 4000 Classification System for Specifying Plastic Materials<sup>3</sup>

D 5947 Test Methods for Physical Dimensions of Solid Plastic Specimens<sup>4</sup>

D 6272 Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials by Four-Point Bending<sup>4</sup>

E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines<sup>5</sup>

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method<sup>6</sup>

## 3. Terminology

3.1 *Definitions*—Definitions of terms applying to these test methods appear in Terminology D 883 and Annex A1 of Test Method D 638.

## 4. Summary of Test Method

4.1 A bar of rectangular cross section rests on two supports and is loaded by means of a loading nose midway between the supports (see Fig. 1). A support span-to-depth ratio of 16:1 shall be used unless there is reason to suspect that a larger span-to-depth ratio may be required, as may be the case for certain laminated materials (see Section 7 and Note 8 for guidance).

4.2 The specimen is deflected until rupture occurs in the outer surface of the test specimen or until a maximum strain (see 12.7) of 5.0 % is reached, whichever occurs first.

4.3 Procedure A employs a strain rate of 0.01 mm/mm/min [0.01 in./in./min] and is the preferred procedure for this test method, while Procedure B employs a strain rate of 0.10 mm/mm/min [0.10 in./in./min].

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 08.01.

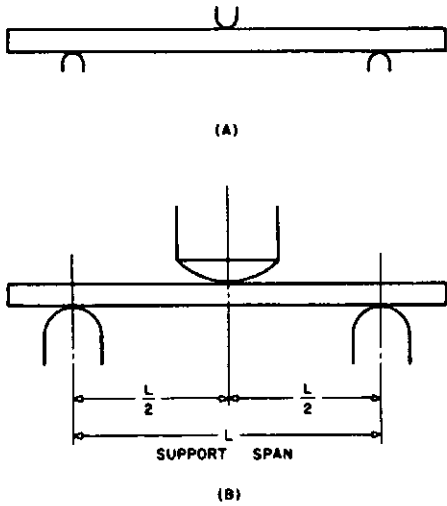
<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 08.02.

<sup>4</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 08.03.

<sup>5</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01.

<sup>6</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 14.02.

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.



NOTE—(a) Minimum radius = 3.2 mm [ $\frac{1}{8}$  in.]. (b) Maximum-radius supports 1.6 times specimen depth; maximum-radius loading nose = 4 times specimen depth.

FIG. 1 Allowable Range of Loading Nose and Support Radii

5. Significance and Use

5.1 Flexural properties as determined by these test methods are especially useful for quality control and specification purposes.

5.2 Materials that do not fail by the maximum strain allowed under these test methods (3-point bend) may be more suited to a 4-point bend test. The basic difference between the two test methods is in the location of the maximum bending moment and maximum axial fiber stresses. The maximum axial fiber stresses occur on a line under the loading nose in 3-point bending and over the area between the loading noses in 4-point bending.

5.3 Flexural properties may vary with specimen depth, temperature, atmospheric conditions, and the difference in rate of straining as specified in Procedures A and B (see also Note 8).

5.4 Before proceeding with these test methods, reference should be made to the specification of the material being tested. Any test specimen preparation, conditioning, dimensions, or testing parameters, or combination thereof, covered in the materials specification shall take precedence over those mentioned in these test methods. If there are no material specifications, then the default conditions apply. Table 1 in Classification System D 4000 lists the ASTM materials standards that currently exist for plastics.

6. Apparatus

6.1 *Testing Machine*— A properly calibrated testing machine that can be operated at constant rates of crosshead motion over the range indicated, and in which the error in the load measuring system shall not exceed  $\pm 1\%$  of the maximum load expected to be measured. It shall be equipped with a deflection measuring device. The stiffness of the testing machine shall be such that the total elastic deformation of the system does not exceed 1% of the total deflection of the test specimen during

TABLE 1 Flexural Strength

Material	Mean, 10 <sup>3</sup> psi	Values Expressed in Units of % of 10 <sup>3</sup> psi			
		V <sub>L</sub> <sup>A</sup>	V <sub>R</sub> <sup>B</sup>	r <sup>C</sup>	R <sup>D</sup>
ABS	9.99	1.59	6.05	4.44	17.2
DAP thermoset	14.3	6.58	6.58	18.6	18.6
Cast acrylic	16.3	1.67	11.3	4.73	32.0
GR polyester	19.5	1.43	2.14	4.05	6.08
GR polycarbonate	21.0	5.16	6.05	14.6	17.1
SMC	26.0	4.76	7.19	13.5	20.4

<sup>A</sup> V<sub>L</sub> = within-laboratory coefficient of variation for the indicated material. It is obtained by first pooling the within-laboratory standard deviations of the test results from all of the participating laboratories:  $S_r = \sqrt{[(s_1)^2 + (s_2)^2 + \dots + (s_n)^2]/n}$  1/2 then V<sub>L</sub> = (S<sub>r</sub> divided by the overall average for the material) × 100.

<sup>B</sup> V<sub>R</sub> = between-laboratory reproducibility, expressed as the coefficient of variation:  $S_R = \{S_r^2 + S_L^2\}^{1/2}$  where S<sub>L</sub> is the standard deviation of laboratory means. Then: V<sub>R</sub> = (S<sub>R</sub> divided by the overall average for the material) × 100.

<sup>C</sup> r = within-laboratory critical interval between two test results = 2.8 × V<sub>L</sub>.  
<sup>D</sup> R = between-laboratory critical interval between two test results = 2.8 × V<sub>R</sub>.

testing, or appropriate corrections shall be made. The load indicating mechanism shall be essentially free from inertial lag at the crosshead rate used. The accuracy of the testing machine shall be verified in accordance with Practices E 4.

6.2 *Loading Noses and Supports*—The loading nose and supports shall have cylindrical surfaces. In order to avoid excessive indentation, or failure due to stress concentration directly under the loading nose, the radii of the loading nose and supports shall be  $5.0 \pm 0.1$  mm [ $0.197 \pm 0.004$  in.] unless otherwise specified or agreed upon between the interested clients. When other loading noses and supports are used they must comply with the following requirements: they shall have a minimum radius of 3.2 mm [ $\frac{1}{8}$  in.] for all specimens, and for specimens 3.2 mm or greater in depth, the radius of the supports may be up to 1.6 times the specimen depth. They shall be this large if significant indentation or compressive failure occurs. The arc of the loading nose in contact with the specimen shall be sufficiently large to prevent contact of the specimen with the sides of the nose (see Fig. 1). The maximum radius of the loading nose shall be no more than 4 times the specimen depth.

NOTE 2—Test data have shown that the loading nose and support dimensions can influence the flexural modulus and flexural strength values. The loading nose dimension has the greater influence. Dimensions of the loading nose and supports must be specified in the material specification.

6.3 *Micrometers*— Suitable micrometers for measuring the width and thickness of the test specimen to an incremental discrimination of at least 0.025 mm [0.001 in.] should be used. All width and thickness measurements of rigid and semirigid plastics may be measured with a hand micrometer with ratchet. A suitable instrument for measuring the thickness of nonrigid test specimens shall have: a contact measuring pressure of  $25 \pm 2.5$  kPa [ $3.6 \pm 0.36$  psi], a movable circular contact foot  $6.35 \pm 0.025$  mm [ $0.250 \pm 0.001$  in.] in diameter and a lower fixed anvil large enough to extend beyond the contact foot in all directions and being parallel to the contact foot within 0.005 mm [0.002 in.] over the entire foot area. Flatness of foot and anvil shall conform to the portion of the Calibration section of Test Methods D 5947.

## 7. Test Specimens

7.1 The specimens may be cut from sheets, plates, or molded shapes, or may be molded to the desired finished dimensions. The actual dimensions used in Section 4.2, Calculation, shall be measured in accordance with Test Methods D 5947.

NOTE 3—Any necessary polishing of specimens shall be done only in the lengthwise direction of the specimen.

7.2 *Sheet Materials (Except Laminated Thermosetting Materials and Certain Materials Used for Electrical Insulation, Including Vulcanized Fiber and Glass Bonded Mica):*

7.2.1 *Materials 1.6 mm [ $1/16$  in.] or Greater in Thickness—* For flatwise tests, the depth of the specimen shall be the thickness of the material. For edgewise tests, the width of the specimen shall be the thickness of the sheet, and the depth shall not exceed the width (see Notes 4 and 5). For all tests, the support span shall be 16 (tolerance  $\pm 1$ ) times the depth of the beam. Specimen width shall not exceed one fourth of the support span for specimens greater than 3.2 mm [ $1/8$  in.] in depth. Specimens 3.2 mm or less in depth shall be 12.7 mm [ $1/2$  in.] in width. The specimen shall be long enough to allow for overhanging on each end of at least 10 % of the support span, but in no case less than 6.4 mm [ $1/4$  in.] on each end. Overhang shall be sufficient to prevent the specimen from slipping through the supports.

NOTE 4—Whenever possible, the original surface of the sheet shall be unaltered. However, where testing machine limitations make it impossible to follow the above criterion on the unaltered sheet, one or both surfaces shall be machined to provide the desired dimensions, and the location of the specimens with reference to the total depth shall be noted. The value obtained on specimens with machined surfaces may differ from those obtained on specimens with original surfaces. Consequently, any specifications for flexural properties on thicker sheets must state whether the original surfaces are to be retained or not. When only one surface was machined, it must be stated whether the machined surface was on the tension or compression side of the beam.

NOTE 5—Edgewise tests are not applicable for sheets that are so thin that specimens meeting these requirements cannot be cut. If specimen depth exceeds the width, buckling may occur.

7.2.2 *Materials Less than 1.6 mm [ $1/16$  in.] in Thickness—* The specimen shall be 50.8 mm [2 in.] long by 12.7 mm [ $1/2$  in.] wide, tested flatwise on a 25.4-mm [1-in.] support span.

NOTE 6—Use of the formulas for simple beams cited in these test methods for calculating results presumes that beam width is small in comparison with the support span. Therefore, the formulas do not apply rigorously to these dimensions.

NOTE 7—Where machine sensitivity is such that specimens of these dimensions cannot be measured, wider specimens or shorter support spans, or both, may be used, provided the support span-to-depth ratio is at least 14 to 1. All dimensions must be stated in the report (see also Note 6).

7.3 *Laminated Thermosetting Materials and Sheet and Plate Materials Used for Electrical Insulation, Including Vulcanized Fiber and Glass-Bonded Mica—* For paper-base and fabric-base grades over 25.4 mm [1 in.] in nominal thickness, the specimens shall be machined on both surfaces to a depth of 25.4 mm. For glass-base and nylon-base grades, specimens over 12.7 mm [ $1/2$  in.] in nominal depth shall be machined on both surfaces to a depth of 12.7 mm. The support span-to-depth ratio shall be chosen such that failures occur in

the outer fibers of the specimens, due only to the bending moment (see Note 8). Therefore, a ratio larger than 16:1 may be necessary (32:1 or 40:1 are recommended). When laminated materials exhibit low compressive strength perpendicular to the laminations, they shall be loaded with a large radius loading nose (up to four times the specimen depth to prevent premature damage to the outer fibers).

7.4 *Molding Materials (Thermoplastics and Thermosets)—* The recommended specimen for molding materials is 127 by 12.7 by 3.2 mm [5 by  $1/2$  by  $1/8$  in.] tested flatwise on a support span, resulting in a support span-to-depth ratio of 16 (tolerance  $\pm 1$ ). Thicker specimens should be avoided if they exhibit significant shrink marks or bubbles when molded.

7.5 *High-Strength Reinforced Composites, Including Highly Orthotropic Laminates—* The span-to-depth ratio shall be chosen such that failure occurs in the outer fibers of the specimens and is due only to the bending moment (see Note 8). A span-to-depth ratio larger than 16:1 may be necessary (32:1 or 40:1 are recommended). For some highly anisotropic composites, shear deformation can significantly influence modulus measurements, even at span-to-depth ratios as high as 40:1. Hence, for these materials, an increase in the span-to-depth ratio to 60:1 is recommended to eliminate shear effects when modulus data are required, it should also be noted that the flexural modulus of highly anisotropic laminates is a strong function of ply-stacking sequence and will not necessarily correlate with tensile modulus, which is not stacking-sequence dependent.

NOTE 8—As a general rule, support span-to-depth ratios of 16:1 are satisfactory when the ratio of the tensile strength to shear strength is less than 8 to 1, but the support span-to-depth ratio must be increased for composite laminates having relatively low shear strength in the plane of the laminate and relatively high tensile strength parallel to the support span.

## 8. Number of Test Specimens

8.1 Test at least five specimens for each sample in the case of isotropic materials or molded specimens.

8.2 For each sample of anisotropic material in sheet form, test at least five specimens for each of the following conditions. Recommended conditions are flatwise and edgewise tests on specimens cut in lengthwise and crosswise directions of the sheet. For the purposes of this test, “lengthwise” designates the principal axis of anisotropy and shall be interpreted to mean the direction of the sheet known to be stronger in flexure. “Crosswise” indicates the sheet direction known to be the weaker in flexure and shall be at 90° to the lengthwise direction.

## 9. Conditioning

9.1 *Conditioning—* Condition the test specimens at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  [ $73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$ ] and  $50 \pm 5\%$  relative humidity for not less than 40 h prior to test in accordance with Procedure A of Practice D 618 unless otherwise specified by contract or the relevant ASTM material specification. Reference pre-test conditioning, to settle disagreements, shall apply tolerances of  $\pm 1^\circ\text{C}$  [ $1.8^\circ\text{F}$ ] and  $\pm 2\%$  relative humidity.

9.2 *Test Conditions—* Conduct the tests at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  [ $73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$ ] and  $50 \pm 5\%$  relative humidity unless otherwise

specified by contract or the relevant ASTM material specification. Reference testing conditions, to settle disagreements, shall apply tolerances of  $\pm 1^\circ\text{C}$  [ $1.8^\circ\text{F}$ ] and  $\pm 2\%$  relative humidity.

## 10. Procedure

### 10.1 Procedure A:

10.1.1 Use an untested specimen for each measurement. Measure the width and depth of the specimen to the nearest 0.03 mm [0.001 in.] at the center of the support span. For specimens less than 2.54 mm [0.100 in.] in depth, measure the depth to the nearest 0.003 mm [0.0005 in.]. These measurements shall be made in accordance with Test Methods D 5947.

10.1.2 Determine the support span to be used as described in Section 7 and set the support span to within 1% of the determined value.

10.1.3 For flexural fixtures that have continuously adjustable spans, measure the span accurately to the nearest 0.1 mm [0.004 in.] for spans less than 63 mm [2.5 in.] and to the nearest 0.3 mm [0.012 in.] for spans greater than or equal to 63 mm [2.5 in.]. Use the actual measured span for all calculations. For flexural fixtures that have fixed machined span positions, verify the span distance the same as for adjustable spans at each machined position. This distance becomes the span for that position and is used for calculations applicable to all subsequent tests conducted at that position. See Annex A2 for information on the determination of and setting of the span.

10.1.4 Calculate the rate of crosshead motion as follows and set the machine for the rate of crosshead motion as calculated by Eq 1:

$$R = ZL^2/6d \quad (1)$$

where:

$R$  = rate of crosshead motion, mm [in.]/min,  
 $L$  = support span, mm [in.],  
 $d$  = depth of beam, mm [in.], and  
 $Z$  = rate of straining of the outer fiber, mm/mm/min [in./in./min].  $Z$  shall be equal to 0.01.

In no case shall the actual crosshead rate differ from that calculated using Eq 1, by more than  $\pm 10\%$ .

10.1.5 Align the loading nose and supports so that the axes of the cylindrical surfaces are parallel and the loading nose is midway between the supports. The parallelism of the apparatus may be checked by means of a plate with parallel grooves into which the loading nose and supports will fit when properly aligned (see A2.3). Center the specimen on the supports, with the long axis of the specimen perpendicular to the loading nose and supports.

10.1.6 Apply the load to the specimen at the specified crosshead rate, and take simultaneous load-deflection data. Measure deflection either by a gage under the specimen in contact with it at the center of the support span, the gage being mounted stationary relative to the specimen supports, or by measurement of the motion of the loading nose relative to the supports. Load-deflection curves may be plotted to determine the flexural strength, chord or secant modulus or the tangent modulus of elasticity, and the total work as measured by the area under the load-deflection curve. Perform the necessary toe

compensation (see Annex A1) to correct for seating and indentation of the specimen and deflections in the machine.

10.1.7 Terminate the test when the maximum strain in the outer surface of the test specimen has reached 0.05 mm/mm [in./in.] or at break if break occurs prior to reaching the maximum strain (Notes 9 and 10). The deflection at which this strain will occur may be calculated by letting  $r$  equal 0.05 mm/mm [in./in.] in Eq 2:

$$D = rL^2/6d \quad (2)$$

where:

$D$  = midspan deflection, mm [in.],  
 $r$  = strain, mm/mm [in./in.],  
 $L$  = support span, mm [in.], and  
 $d$  = depth of beam, mm [in.].

NOTE 9—For some materials that do not yield or break within the 5% strain limit when tested by Procedure A, the increased strain rate allowed by Procedure B (see 10.2) may induce the specimen to yield or break, or both, within the required 5% strain limit.

NOTE 10—Beyond 5% strain, this test method is not applicable. Some other mechanical property might be more relevant to characterize materials that neither yield nor break by either Procedure A or Procedure B within the 5% strain limit (for example, Test Method D 638 may be considered).

### 10.2 Procedure B:

10.2.1 Use an untested specimen for each measurement.

10.2.2 Test conditions shall be identical to those described in 10.1, except that the rate of straining of the outer surface of the test specimen shall be 0.10 mm/mm [in./in.]/min.

10.2.3 If no break has occurred in the specimen by the time the maximum strain in the outer surface of the test specimen has reached 0.05 mm/mm [in./in.], discontinue the test (see Note 10).

## 11. Retests

11.1 Values for properties at rupture shall not be calculated for any specimen that breaks at some obvious, fortuitous flaw, unless such flaws constitute a variable being studied. Retests shall be made for any specimen on which values are not calculated.

## 12. Calculation

12.1 Toe compensation shall be made in accordance with Annex A1 unless it can be shown that the toe region of the curve is not due to the take-up of slack, seating of the specimen, or other artifact, but rather is an authentic material response.

12.2 *Flexural Stress* ( $\sigma_f$ )—When a homogeneous elastic material is tested in flexure as a simple beam supported at two points and loaded at the midpoint, the maximum stress in the outer surface of the test specimen occurs at the midpoint. This stress may be calculated for any point on the load-deflection curve by means of the following equation (see Notes 11-13):

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \quad (3)$$

where:

$\sigma$  = stress in the outer fibers at midpoint, MPa [psi],

$P$  = load at a given point on the load-deflection curve, N [lbf],  
 $L$  = support span, mm [in.],  
 $b$  = width of beam tested, mm [in.], and  
 $d$  = depth of beam tested, mm [in.].

NOTE 11—Eq 3 applies strictly to materials for which stress is linearly proportional to strain up to the point of rupture and for which the strains are small. Since this is not always the case, a slight error will be introduced if Eq 3 is used to calculate stress for materials that are not true Hookean materials. The equation is valid for obtaining comparison data and for specification purposes, but only up to a maximum fiber strain of 5% in the outer surface of the test specimen for specimens tested by the procedures described herein.

NOTE 12—When testing highly orthotropic laminates, the maximum stress may not always occur in the outer surface of the test specimen.<sup>7</sup> Laminated beam theory must be applied to determine the maximum tensile stress at failure. If Eq 3 is used to calculate stress, it will yield an apparent strength based on homogeneous beam theory. This apparent strength is highly dependent on the ply-stacking sequence of highly orthotropic laminates.

NOTE 13—The preceding calculation is not valid if the specimen slips excessively between the supports.

12.3 *Flexural Stress for Beams Tested at Large Support Spans* ( $\sigma_f$ )—If support span-to-depth ratios greater than 16 to 1 are used such that deflections in excess of 10% of the support span occur, the stress in the outer surface of the specimen for a simple beam can be reasonably approximated with the following equation (see Note 14):

$$\sigma_f = (3PL/2bd^2)[1 + 6(D/L)^2 - 4(d/L)(D/L)] \quad (4)$$

where:

$\sigma_f$ ,  $P$ ,  $L$ ,  $b$ , and  $d$  are the same as for Eq 3, and  
 $D$  = deflection of the centerline of the specimen at the middle of the support span, mm [in.].

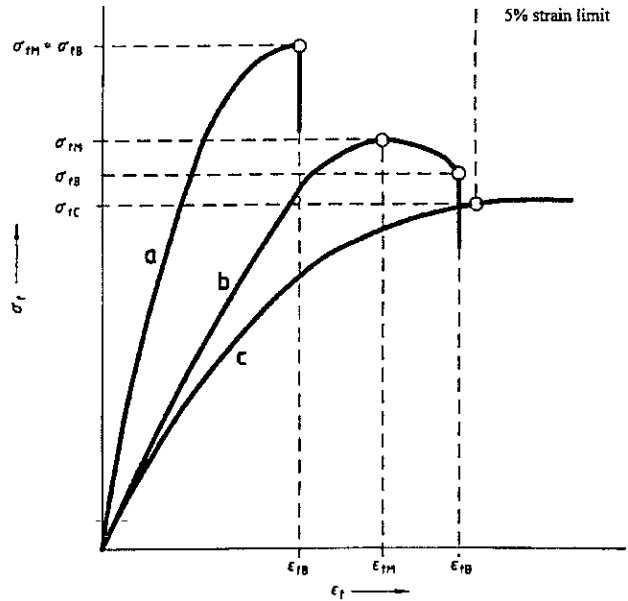
NOTE 14—When large support span-to-depth ratios are used, significant end forces are developed at the support noses which will affect the moment in a simple supported beam. Eq 4 includes additional terms that are an approximate correction factor for the influence of these end forces in large support span-to-depth ratio beams where relatively large deflections exist.

12.4 *Flexural Strength* ( $\sigma_{fb}$ )—Maximum flexural stress sustained by the test specimen (see Note 12) during a bending test. It is calculated according to Eq 3 or Eq 4. Some materials that do not break at strains of up to 5% may give a load deflection curve that shows a point at which the load does not increase with an increase in strain, that is, a yield point (Fig. 2, Curve B),  $Y$ . The flexural strength may be calculated for these materials by letting  $P$  (in Eq 3 or Eq 4) equal this point,  $Y$ .

12.5 *Flexural Offset Yield Strength*—Offset yield strength is the stress at which the stress-strain curve deviates by a given strain (offset) from the tangent to the initial straight line portion of the stress-strain curve. The value of the offset must be given whenever this property is calculated.

NOTE 15—This value may differ from flexural strength defined in 12.4.

<sup>7</sup> For a discussion of these effects, see Zweben, C., Smith, W. S., and Wardle, M. W., "Test Methods for Fiber Tensile Strength, Composite Flexural Modulus and Properties of Fabric-Reinforced Laminates," *Composite Materials: Testing and Design (Fifth Conference)*, ASTM STP 674, 1979, pp. 228-262.



NOTE—Curve a: Specimen that breaks before yielding.  
 Curve b: Specimen that yields and then breaks before the 5% strain limit.  
 Curve c: Specimen that neither yields nor breaks before the 5% strain limit.

FIG. 2 Typical Curves of Flexural Stress ( $\sigma_f$ ) Versus Flexural Strain ( $\epsilon_f$ )

Both methods of calculation are described in the annex to Test Method D 638.

12.6 *Flexural Stress at Break* ( $\sigma_{fb}$ )—Flexural stress at break of the test specimen during a bending test. It is calculated according to Eq 3 or Eq 4. Some materials may give a load deflection curve that shows a break point,  $B$ , without a yield point (Fig. 2, Curve a) in which case  $\sigma_{fb} = \sigma_{bf}$ . Other materials may give a yield deflection curve with both a yield and a break point,  $B$  (Fig. 2, Curve b). The flexural stress at break may be calculated for these materials by letting  $P$  (in Eq 3 or Eq 4) equal this point,  $B$ .

12.7 *Stress at a Given Strain*—The stress in the outer surface of a test specimen at a given strain may be calculated in accordance with Eq 3 or Eq 4 by letting  $P$  equal the load read from the load-deflection curve at the deflection corresponding to the desired strain (for highly orthotropic laminates, see Note 12).

12.8 *Flexural Strain*,  $\epsilon_f$ —Nominal fractional change in the length of an element of the outer surface of the test specimen at midspan, where the maximum strain occurs. It may be calculated for any deflection using Eq 5:

$$\epsilon_f = 6Dd/L^2 \quad (5)$$

where:

$\epsilon_f$  = strain in the outer surface, mm/mm [in./in.],  
 $D$  = maximum deflection of the center of the beam, mm [in.],  
 $L$  = support span, mm [in.], and



- $d$  = depth, mm [in.].
- $D$  = maximum deflection of the center of the beam, mm [in.].
- $L$  = support span, mm [in.], and
- $d$  = depth, mm [in.].

**12.9 Modulus of Elasticity:**

**12.9.1 Tangent Modulus of Elasticity**—The tangent modulus of elasticity, often called the “modulus of elasticity,” is the ratio, within the elastic limit, of stress to corresponding strain. It is calculated by drawing a tangent to the steepest initial straight-line portion of the load-deflection curve and using Eq 6 (for highly anisotropic composites, see Note 16).

$$E_B = L^3 m / 4bd^3 \quad (6)$$

where:

- $E_B$  = modulus of elasticity in bending, MPa [psi],
- $L$  = support span, mm [in.],
- $b$  = width of beam tested, mm [in.],
- $d$  = depth of beam tested, mm [in.], and
- $m$  = slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve, N/mm [lbf/in.] of deflection.

**NOTE 16**—Shear deflections can seriously reduce the apparent modulus of highly anisotropic composites when they are tested at low span-to-depth ratios.<sup>7</sup> For this reason, a span-to-depth ratio of 60 to 1 is recommended for flexural modulus determinations on these composites. Flexural strength should be determined on a separate set of replicate specimens at a lower span-to-depth ratio that induces tensile failure in the outer fibers of the beam along its lower face. Since the flexural modulus of highly anisotropic laminates is a critical function of ply-stacking sequence, it will not necessarily correlate with tensile modulus, which is not stacking-sequence dependent.

**12.9.2 Secant Modulus**—The secant modulus is the ratio of stress to corresponding strain at any selected point on the stress-strain curve, that is, the slope of the straight line that joins the origin and a selected point on the actual stress-strain curve. It shall be expressed in megapascals [pounds per square inch]. The selected point is chosen at a prespecified stress or strain in accordance with the appropriate material specification or by customer contract. It is calculated in accordance with Eq 6 by letting  $m$  equal the slope of the secant to the load-

deflection curve. The chosen stress or strain point used for the determination of the secant shall be reported.

**12.9.3 Chord Modulus ( $E_f$ )**—The chord modulus may be calculated from two discrete points on the load deflection curve. The selected points are to be chosen at two prespecified stress or strain points in accordance with the appropriate material specification or by customer contract. The chosen stress or strain points used for the determination of the chord modulus shall be reported. Calculate the chord modulus,  $E_f$  using the following equation:

$$E_f = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (7)$$

where:

$\sigma_2$  and  $\sigma_1$  are the flexural stresses, calculated from Eq 3 or Eq 4 and measured at the predefined points on the load deflection curve, and  $\epsilon_2$  and

$\epsilon_1$  are the flexural strain values, calculated from Eq 5 and measured at the predetermined points on the load deflection curve.

**12.10 Arithmetic Mean**—For each series of tests, the arithmetic mean of all values obtained shall be calculated to three significant figures and reported as the “average value” for the particular property in question.

**12.11 Standard Deviation**—The standard deviation (estimated) shall be calculated as follows and be reported to two significant figures:

$$s = \sqrt{(\sum X^2 - n\bar{X}^2) / (n - 1)} \quad (8)$$

where:

- $s$  = estimated standard deviation,
- $X$  = value of single observation,
- $n$  = number of observations, and
- $\bar{X}$  = arithmetic mean of the set of observations.

**13. Report**

13.1 Report the following information:

- 13.1.1 Complete identification of the material tested, including type, source, manufacturer’s code number, form, principal dimensions, and previous history (for laminated materials, ply-stacking sequence shall be reported),
- 13.1.2 Direction of cutting and loading specimens, when appropriate,
- 13.1.3 Conditioning procedure,
- 13.1.4 Depth and width of specimen,
- 13.1.5 Procedure used (A or B),
- 13.1.6 Support span length,
- 13.1.7 Support span-to-depth ratio if different than 16:1,
- 13.1.8 Radius of supports and loading noses if different than 5 mm,
- 13.1.9 Rate of crosshead motion,
- 13.1.10 Flexural strain at any given stress, average value and standard deviation,
- 13.1.11 If a specimen is rejected, reason(s) for rejection,
- 13.1.12 Tangent, secant, or chord modulus in bending, average value, standard deviation, and the strain level(s) used if secant or chord modulus,
- 13.1.13 Flexural strength (if desired), average value, and standard deviation,

**TABLE 2 Flexural Modulus**

Material	Mean, 10 <sup>3</sup> psi	Values Expressed in units of % of 10 <sup>3</sup> psi			
		$V_r^A$	$V_r^B$	$r^C$	$R^D$
		ABS	338	4.79	7.69
DAP thermoset	485	2.89	7.18	8.15	20.4
Cast acrylic	810	13.7	16.1	38.8	45.4
GR polyester	816	3.49	4.20	9.91	11.9
GR polycarbonate	1790	5.52	5.52	15.6	15.6
SMC	1950	10.9	13.8	30.8	39.1

<sup>A</sup>  $V_r$  = within-laboratory coefficient of variation for the indicated material. It is obtained by first pooling the within-laboratory standard deviations of the test results from all of the participating laboratories:  $S_r = \{[(s_1)^2 + (s_2)^2 + \dots + (s_n)^2] / n\}^{1/2}$  then  $V_r = (S_r \text{ divided by the overall average for the material}) \times 100$ .

<sup>B</sup>  $V_r$  = between-laboratory reproducibility, expressed as the coefficient of variation:  $S_R = \{S_r^2 + S_L^2\}^{1/2}$  where  $S_L$  is the standard deviation of laboratory means. Then:  $V_R = (S_R \text{ divided by the overall average for the material}) \times 100$ .

<sup>C</sup>  $r$  = within-laboratory critical interval between two test results =  $2.8 \times V_r$ .

<sup>D</sup>  $R$  = between-laboratory critical interval between two test results =  $2.8 \times V_R$ .

13.1.14 Stress at any given strain up to and including 5 % (if desired), with strain used, average value, and standard deviation,

13.1.15 Flexural stress at break (if desired), average value, and standard deviation,

13.1.16 Type of behavior, whether yielding or rupture, or both, or other observations, occurring within the 5 % strain limit, and

13.1.17 Date of specific version of test used.

#### 14. Precision and Bias <sup>8</sup>

14.1 Tables 1 and 2 are based on a round-robin test conducted in 1984, in accordance with Practice E 691, involving six materials tested by six laboratories using Procedure A. For each material, all the specimens were prepared at one source. Each "test result" was the average of five individual determinations. Each laboratory obtained two test results for each material.

NOTE 17—**Caution:** The following explanations of  $r$  and  $R$  (14.2-14.2.3) are intended only to present a meaningful way of considering the approximate precision of these test methods. The data given in Tables 2 and 3 should not be applied rigorously to the acceptance or rejection of materials, as those data are specific to the round robin and may not be representative of other lots, conditions, materials, or laboratories. Users of

<sup>8</sup> Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR: D20 - 1128.

these test methods should apply the principles outlined in Practice E 691 to generate data specific to their laboratory and materials, or between specific laboratories. The principles of 14.2-14.2.3 would then be valid for such data.

14.2 *Concept of "r" and "R" in Tables 1 and 2*—If  $S$ , and  $S_R$  have been calculated from a large enough body of data, and for test results that were averages from testing five specimens for each test result, then:

14.2.1 *Repeatability*—Two test results obtained within one laboratory shall be judged not equivalent if they differ by more than the  $r$  value for that material.  $r$  is the interval representing the critical difference between two test results for the same material, obtained by the same operator using the same equipment on the same day in the same laboratory.

14.2.2 *Reproducibility*—Two test results obtained by different laboratories shall be judged not equivalent if they differ by more than the  $R$  value for that material.  $R$  is the interval representing the critical difference between two test results for the same material, obtained by different operators using different equipment in different laboratories.

14.2.3 The judgments in 14.2.1 and 14.2.2 will have an approximately 95 % (0.95) probability of being correct.

14.3 *Bias*—No statement may be made about the bias of these test methods, as there is no standard reference material or reference test method that is applicable.

#### 15. Keywords

15.1 flexural properties; plastics; stiffness; strength

### ANNEXES

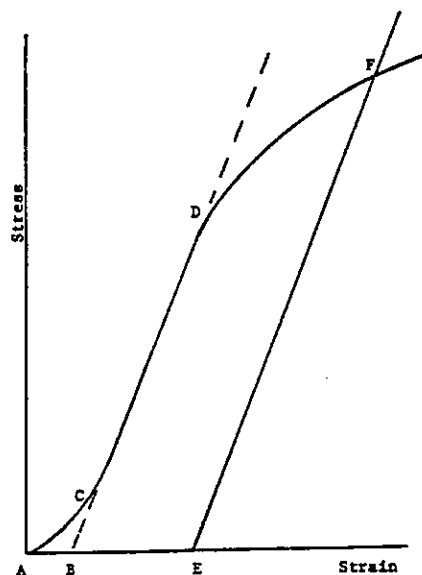
#### (Mandatory Information)

#### A1. TOE COMPENSATION

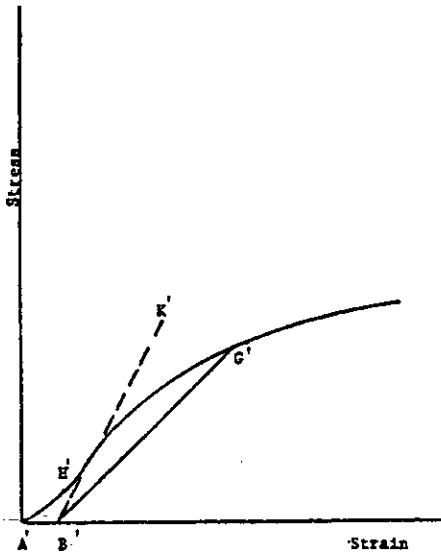
A1.1 In a typical stress-strain curve (see Fig. A1.1) there is a toe region,  $AC$ , that does not represent a property of the material. It is an artifact caused by a takeup of slack and alignment or seating of the specimen. In order to obtain correct values of such parameters as modulus, strain, and offset yield point, this artifact must be compensated for to give the corrected zero point on the strain or extension axis.

A1.2 In the case of a material exhibiting a region of Hookean (linear) behavior (see Fig. A1.1), a continuation of the linear ( $CD$ ) region of the curve is constructed through the zero-stress axis. This intersection ( $B$ ) is the corrected zero-strain point from which all extensions or strains must be measured, including the yield offset ( $BE$ ), if applicable. The elastic modulus can be determined by dividing the stress at any point along the Line  $CD$  (or its extension) by the strain at the same point (measured from Point  $B$ , defined as zero-strain).

A1.3 In the case of a material that does not exhibit any linear region (see Fig. A1.2), the same kind of toe correction of the zero-strain point can be made by constructing a tangent to the maximum slope at the inflection Point  $H'$ . This is extended to intersect the strain axis at Point  $B'$ , the corrected zero-strain



NOTE—Some chart recorders plot the mirror image of this graph.  
**FIG. A1.1 Material with Hookean Region**

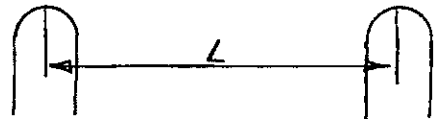


NOTE—Some chart recorders plot the mirror image of this graph.  
**FIG. A1.2 Material with No Hookean Region**

point. Using Point  $B'$  as zero strain, the stress at any point ( $G'$ ) on the curve can be divided by the strain at that point to obtain a secant modulus (slope of Line  $B' G'$ ). For those materials with no linear region, any attempt to use the tangent through the inflection point as a basis for determination of an offset yield point may result in unacceptable error.

**A2. MEASURING AND SETTING SPAN**

A2.1 For flexural fixtures that have adjustable spans, it is important that the span between the supports is maintained constant or the actual measured span is used in the calculation of stress, modulus, and strain, and the loading nose or noses are positioned and aligned properly with respect to the supports. Some simple steps as follows can improve the repeatability of your results when using these adjustable span fixtures.

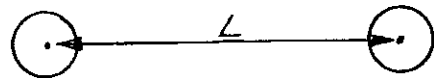


**FIG. A2.1 Markings on Fixed Specimen Supports**

**A2.2 Measurement of Span:**

A2.2.1 This technique is needed to ensure that the correct span, not an estimated span, is used in the calculation of results.

A2.2.2 Scribe a permanent line or mark at the exact center of the support where the specimen makes complete contact. The type of mark depends on whether the supports are fixed or rotatable (see Figs. A2.1 and A2.2).



**FIG. A2.2 Markings on Rotatable Specimen Supports**

A2.2.3 Using a vernier caliper with pointed tips that is readable to at least 0.1 mm [0.004 in.], measure the distance between the supports, and use this measurement of span in the calculations.

A2.3 *Setting the Span and Alignment of Loading Nose(s)*—To ensure a consistent day-to-day setup of the span and ensure the alignment and proper positioning of the loading nose, simple jigs should be manufactured for each of the standard setups used. An example of a jig found to be useful is shown in Fig. A2.3.

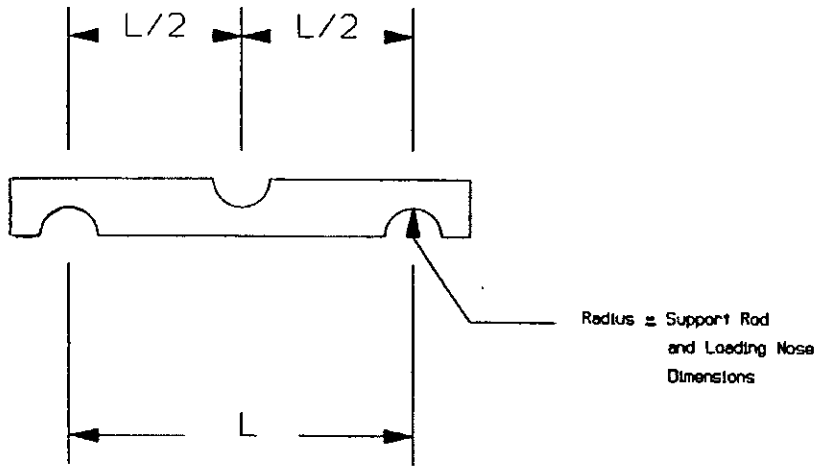


FIG. A2.3 Fixture Used to Set Loading Nose and Support Spacing and Alignment

## APPENDIX

(Nonmandatory Information)

### X1. DEVELOPMENT OF A FLEXURAL MACHINE COMPLIANCE CORRECTION

#### X1.1 Introduction

X1.1.1 Universal Testing instrument drive systems always exhibit a certain level of compliance that is characterized by a variance between the reported crosshead displacement and the displacement actually imparted to the specimen. This variance is a function of load frame stiffness, drive system wind-up, load cell compliance and fixture compliance. To accurately measure the flexural modulus of a material, this compliance should be measured and empirically subtracted from test data. Flexural modulus results without the corrections are lower than if the correction is applied. The greater the stiffness of the material the more influence the system compliance has on results.

X1.1.2 It is not necessary to make the machine compliance correction when a deflectometer/extensometer is used to measure the actual deflection occurring in the specimen as it is deflected.

#### X1.2 Terminology

X1.2.1 *Compliance*—The displacement difference between test machine drive system displacement values and actual specimen displacement

X1.2.2 *Compliance Correction*—An analytical method of modifying test instrument displacement values to eliminate the amount of that measurement attributed to test instrument compliance.

#### X1.3 Apparatus

- X1.3.1 Universal Testing machine
- X1.3.2 Load cell
- X1.3.3 Flexure fixture including loading nose and specimen supports
- X1.3.4 Computer Software to make corrections to the displacements

X1.3.5 Steel bar, with smoothed surfaces and a calculated flexural stiffness of more than 100 times greater than the test material. The length should be at least 13 mm greater than the support span. The width shall match the width of the test specimen and the thickness shall be that required to achieve or exceed the target stiffness.

#### X1.4 Safety Precautions

X1.4.1 The universal testing machine should stop the machine crosshead movement when the load reaches 90 % of load cell capacity, to prevent damage to the load cell.

X1.4.2 The compliance curve determination should be made at a speed no higher than 2 mm/min. Because the load builds up rapidly since the steel bar does not deflect, it is quite easy to exceed the load cell capacity.

#### X1.5 Procedure

NOTE X1.1—A new compliance correction curve should be established each time there is a change made to the setup of the test machine, such as, load cell changed or reinstallation of the flexure fixture on the machine. If the test machine is dedicated to flexural testing, and there are no changes to the setup, it is not necessary to re-calculate the compliance curve.

NOTE X1.2—On those machines with computer software that automatically make this compliance correction; refer to the software manual to determine how this correction should be made.

X1.5.1 The procedure to determine compliance follows:

X1.5.1.1 Configure the test system to match the actual test configuration.

X1.5.1.2 Place the steel bar in the test fixture, duplicating the position of a specimen during actual testing.

X1.5.1.3 Set the crosshead speed to 2 mm/min. or less and start the crosshead moving in the test direction recording crosshead displacement and the corresponding load values.

X1.5.1.4 Increase load to a point exceeding the highest load expected during specimen testing. Stop the crosshead and return to the pre-test location.

X1.5.1.5 The recorded load-deflection curve, starting when the loading nose contacts the steel bar to the time that the highest load expected is defined as test system compliance.

X1.5.2 Procedure to apply compliance correction is as follows:

X1.5.2.1 Run the flexural test method on the material at the crosshead required for the measurement.

X1.5.2.2 It is preferable that computer software be used to make the displacement corrections, but if it is not available compliance corrections can be made manually in the following manner. Determine the range of displacement (D) on the load versus displacement curve for the material, over which the modulus is to be calculated. For Young's Modulus that would be the steepest region of the curve below the proportional limit. For Secant and Chord Moduli that would be at specified level of strain or specified levels of strain, respectively. Draw two vertical lines up from the displacement axis for the two chosen displacements (D1, D2) to the load versus displacement curve for the material. In some cases one of these points maybe at zero displacement after the toe compensation correction is made. Draw two horizontal lines from these points on the load displacement curve to the Load (P) axis. Determine the loads (L1, L2).

X1.5.2.3 Using the Compliance Correction load displacement curve for the steel bar, mark off L1 and L2 on the Load (P) axis. From these two points draw horizontal lines across till they contact the load versus displacement curve for the steel

bar. From these two points on the load deflection curve draw two vertical lines downwards to the displacement axis. These two points on the displacement axis determine the corrections (c1, c2) that need to be made to the displacements measurements for the test material.

X1.5.2.4 Subtract the corrections (c1, c2) from the measured displacements (D1, D2), so that a true measures of test specimen deflection (D1-c1, D2-c2) are obtained.

**X1.6 Calculations**

**X1.6.1 Calculation of Chord Modulus**

X1.6.1.1 Calculate the stresses ( $\sigma_1, \sigma_2$ ) for load points L1 and L2 from Fig. X1.1 using the equation in 12.2.3.

X1.6.1.2 Calculate the strains ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ ) for displacements D1-c1 and D2-c2 from Fig. X1.3 using the equation in 12.8 Eq. 5.

X1.6.1.3 Calculate the flexural chord modulus in accordance with 12.9.3 Eq. 7.

**X1.6.2 Calculation of Secant Modulus--**

X1.6.2.1 Calculation of the Secant Modulus at any strain along the curve would be the same as conducting a chord modulus measurement, except that  $\sigma_1 = 0, L_1 = 0,$  and  $D_1 - c_1 = 0.$

**X1.6.3 Calculation of Young's Modulus**

X1.6.3.1 Determine the steepest slope "m" along the curve, below the proportional limit, using the selected loads L1 and L2 from Fig. X1.1 and the displacements D1-c1 and D2-c2 from Fig. X1.3.

X1.6.3.2 Calculate the Young's modulus in accordance with 12.9.1 Eq. 6.

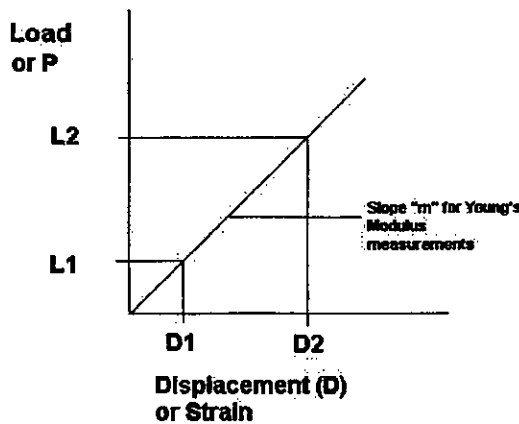


FIG. X1.1 Example of Modulus Curve for a Material

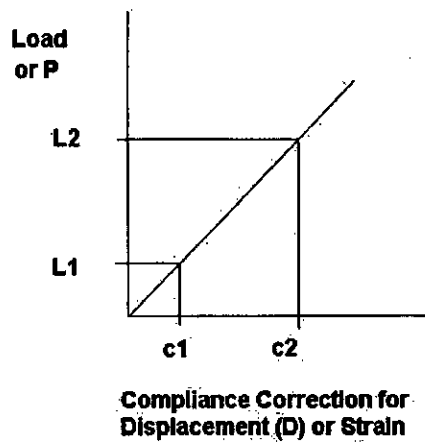


FIG. X1.2 Compliance Curve for Steel Bar

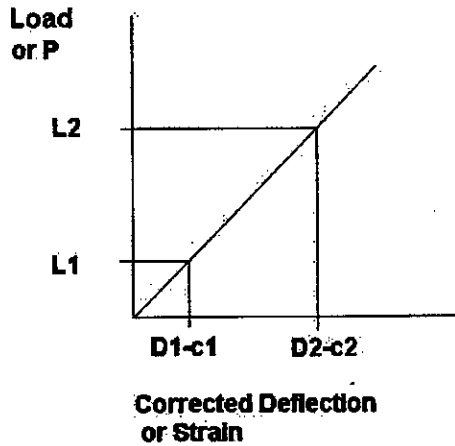


FIG. X1.3 Example of the Material Curve Corrected for the Compliance Corrected Displacement or Strain

### SUMMARY OF CHANGES

This section identifies the location of selected changes to these test methods. For the convenience of the user, Committee D20 has highlighted those changes that may impact the use of these test methods. This section may also include descriptions of the changes or reasons for the changes, or both.

D 790 - 03:

(I) Added Appendix X1.

D 790 - 02:

(I) Revised 9.1 and 9.2.

D 790 - 00:

(I) Revised 12.1.

D 790 - 99:

(I) Revised 10.1.3.

D 790 - 98:

(1) Section 4.2 was rewritten extensively to bring this standard closer to ISO 178.

(2) Fig. 2 was added to clarify flexural behaviors that may be observed and to define what yielding and breaking behaviors look like, as well as the appropriate place to select these points on the stress strain curve.

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*