



**Cristalinidad y temperatura de fusión  
de polietileno en la zona de doble fluencia**

**Ángel Manzur**  
**Departamento de Física**  
**Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**

**Resumen**

El fenómeno de doble fluencia fue estudiado, después de retirar la deformación uniaxial, en especímenes de polietileno deformados a una rapidez constante y a distintas elongaciones. El grado de cristalinidad y la temperatura de fusión fueron determinados como función de la elongación a la cual fueron sometidos. Los resultados señalan que se produce una fusión parcial seguida de una recristalización.

**Introducción**

Una definición general de fluencia (o cedencia) es el punto en que un material deja de deformarse de una manera reversible y empieza a experimentar deformación permanente. Convencionalmente, el punto de fluencia observado en una prueba de tensión en polímeros se identifica con el máximo local exhibido en la curva esfuerzo-deformación. El fenómeno de fluencia en polímeros semicristalinos se asocia con el cambio morfológico de una estructura esferulítica a una fibrilar [1-3].

Evidencia experimental reportada para varias muestras de polímeros semicristalinos sujetas a deformación tensil uniaxial ha mostrado la existencia de dos puntos de fluencia, o sea, dos máximos locales, fenómeno llamado de doble fluencia. La doble fluencia se observó primero en varios polietilenos teniendo diferentes propiedades (tales como peso molecular, grado de cristalinidad, historia térmica) y bajo varias condiciones experimentales (como temperatura y rapidez de deformación) [4-20].

Se pensaba que la doble fluencia era una característica exclusiva de polímeros semicristalinos; sin embargo, también se ha observado en mezclas conteniendo un polímero amorfo y en un copolímero amorfo [21]. Los modelos desarrollados para explicar los procesos en polímeros semicristalinos no pueden aplicarse directamente a un polímero amorfo [21] y a una mezcla amorfo/semicristalino [22].

El fenómeno depende críticamente de una variedad de factores. La curva esfuerzo-deformación puede tener magnitudes del esfuerzo comparables en ambos máximos o un valor predominante de uno de ellos. El primero es predominante ante extremas condiciones experimentales de bajas temperaturas,

altas rapidezces de deformación o altos grados de cristalinidad. El segundo máximo es predominante ante las opuestas condiciones extremas. Es indudable que al menos un mecanismo diferente de deformación ocurre en cada punto de fluencia. Las explicaciones que se han dado no han sido únicas porque varios mecanismos están involucrados.

Algunos modelos y mecanismos se han reportado para explicar la formación de la doble fluencia. Por ejemplo, se propuso que los dos puntos de fluencia se debían al deslizamiento entre sí de los bloques cristalinos y al corte homogéneo de los bloques de cristal [5,7,10,23].

Resultados de experimentos tensiles [6,13] efectuados a temperatura ambiente mostraron que el mecanismo que opera en el primer punto de fluencia marcaba el inicio de deformaciones plásticas, las cuales son lentamente recuperables, mientras que el mecanismo que gobierna el segundo punto de fluencia produce una verdadera deformación plástica y estaba asociado con un agudo acuellamiento de las muestras.

A partir de estudios en un conjunto de polietilenos de características diferentes y bajo condiciones experimentales distintas, una explicación cualitativa se basó en el postulado que el mecanismo de fusión parcial y recristalización pueden explicar el origen del fenómeno de doble fluencia [4,8]. Este modelo fue cuestionado porque suponía que el polímero debía tener una amplia distribución de espesores de las láminas cristalinas [5,7,12]. Después se mostró [7] que la distribución del espesor de los cristales no es el factor principal de la doble fluencia, aunque puede afectar las condiciones de su aparición.

La explicación fusión parcial-recristalización fue reforzada por nuestros estudios sobre las variaciones del grado de cristalinidad durante la deformación causadas por el efecto de la rapidez de deformación en muestras de polietileno sometidas a elongación uniaxial [16-17]. Las rapidezces de deformación empleadas correspondieron a los casos en que el primer máximo de fluencia es dominante, los dos máximos tienen magnitudes similares, o el segundo máximo es dominante. Se usó la técnica de dispersión de rayos X y los resultados mostraron un decremento seguido por un incremento de la cristalinidad alrededor del segundo punto de

fluencia; estos resultados sugirieron que realmente fusión y recristalización ocurrían.

Mucho del trabajo previo sobre el fenómeno de doble fluencia exhibido por polímeros se refirió a la correlación del comportamiento esfuerzo-deformación y la deformación de la porción cristalina del material [5,7,10,13,15], y más recientemente con la correlación de las propiedades mecánicas y propiedades cristalinas [16,17]. Aunque se tenía una descripción de la evolución de la cristalinidad, no se tenían datos experimentales para correlacionar el grado de cristalinidad y la temperatura de fusión.

Por otra parte, se sabe de muestras de polietileno que habían sido deformadas más allá de la fluencia y que se les permitió que relajaran sin el esfuerzo externo, después de una hora la cristalinidad podría ser mayor que el valor que tenía antes de ser deformada [15]. En otro tipo de polímero se encontró que si la deformación aplicada no excedía la correspondiente a la de la segunda fluencia, al dejarla relajar sin el esfuerzo externo, a los pocos días la muestra estaba virtualmente isotrópica; pero si era deformada en el intervalo de la segunda fluencia, la anisotropía era evidente [24]. Por tanto, aunque los fenómenos de relajación siempre están presentes a la temperatura ambiente, algunas propiedades térmicas que los especímenes retienen después que el esfuerzo externo ha sido retirado pueden ser medidas.

Debido a que la fusión parcial y la recristalización ocurren durante la deformación, se espera que algunos cambios en las propiedades térmicas permanezcan en los especímenes sin el esfuerzo externo. El comportamiento a la fluencia de un polietileno se analizó mediante la determinación del grado de cristalinidad y la temperatura de fusión, como función de la deformación uniaxial en el estado liberado (el estado liberado se obtiene a partir del estado tenso al quitar el esfuerzo). Estas propiedades térmicas fueron analizadas usando calorimetría de barrido diferencial [19].

### Experimento

**Pruebas mecánicas.** El polietileno lineal de baja densidad utilizado fue un producto de Dow Chemical (Dowlex 2101) con densidad de  $0.924 \text{ g/cm}^3$ . Cintas de espesor promedio de 1.7 mm fueron obtenidas en un extrusor Brabender de husillo simple

a la temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una rapidez angular de 70 rpm. De estas cintas se cortaron especímenes con la forma estándar de mancuerna con un ancho central de 7.5 mm.

Los experimentos de deformación uniaxial fueron realizados a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en una máquina Instron (4502). La separación pinza-pinza fue de 27.0 mm; los especímenes fueron deformados a una rapidez de 10 mm/min hasta elongaciones predeterminadas en el intervalo donde la doble fluencia ocurre; en cada prueba se usó un espécimen nuevo. Esta rapidez de deformación corresponde al caso cuando los dos máximos tienen magnitudes similares [16].

El esfuerzo nominal ( $\sigma$ ) se define como el cociente entre la fuerza de deformación y la sección transversal inicial de las muestras; la deformación nominal ( $\epsilon$ ) se define como el cociente entre la longitud de la muestra deformada entre la longitud inicial. La curva  $\sigma$ - $\epsilon$  se llama esfuerzo-deformación nominal.

Para poder comparar estos resultados con los obtenidos con anterioridad [16] las condiciones experimentales deben ser las mismas: la muestra en estado tenso fue mantenida por 30 minutos, luego el esfuerzo fue quitado para tener el estado liberado con una espera adicional de 30 minutos antes de la determinación de las propiedades térmicas. Este fue el tiempo requerido en los experimentos con rayos X.

**Mediciones calorimétricas.** Para determinar el porcentaje de cristalinidad,  $\phi$ , y la temperatura de fusión de las muestras en el estado liberado, se utilizó la calorimetría de barrido diferencial (DSC) con el aparato TA Instruments (2920). Especímenes de 6 a 7 mg fueron cortados del centro de muestras en estado liberado y colocadas en charolas estándar de aluminio. Los termogramas de fusión fueron registrados a una rapidez de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  en atmósfera de nitrógeno. El porcentaje de cristalinidad fue calculado a partir del calor específico de fusión del espécimen y tomando el calor específico de fusión de polietileno perfectamente cristalino como  $293 \text{ J/g}$  [25]. La temperatura de fusión se tomó en el pico de la endoterma.

## Resultados y discusión

**Esfuerzo-deformación.** Para obtener el intervalo de elongaciones donde ocurre la doble fluencia, un espécimen fue deformado hasta una elongación más allá de la región de interés, exhibiendo la curva esfuerzo-deformación nominal ( $\sigma$ - $\epsilon$ ); parte de la curva es mostrada en la Figura 1. La curva fue deconvolucionada para definir la elongación de los máximos de fluencia.

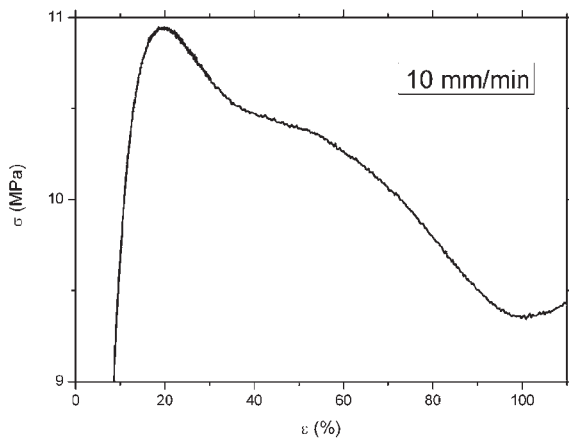


Figura 1. Curva esfuerzo-deformación nominal en la región de doble fluencia para un espécimen estirado a 10 mm/min a temperatura ambiente.

El primer punto de fluencia ocurre en la elongación  $\epsilon=20.0\%$ , luego el esfuerzo decrece lentamente mientras la deformación se incrementa. Después el esfuerzo empieza a caer rápidamente, indicando que un segundo máximo de fluencia ocurre en  $\epsilon=47.6\%$ . Esto quiere decir que en el proceso de fluencia hay al menos dos mecanismos que dan origen a estos dos máximos. La forma de la curva es típica para este polímero a esta rapidez de deformación intermedia [17], donde el valor del esfuerzo del segundo máximo es ligeramente menor que el valor del primero. Visualmente se observó el acuellamiento alrededor de la segunda fluencia, como se ha reportado [6-8,12,16-17]. Los tres factores importantes que pueden afectar la forma de la curva esfuerzo-deformación son la temperatura de deformación, la rapidez de deformación y la cristalinidad inicial [5-8,16].

**Cristalinidad.** Para correlacionar las propiedades mecánicas mostradas en la curva  $\sigma$ - $\epsilon$  con los cambios de las propiedades cristalinas, la cristalinidad y la temperatura de fusión fueron analizadas como

función de las elongaciones a las que las muestras fueron sometidas. El interés es determinar la evolución de la cristalinidad como una función de la elongación. La fracción cristalina  $\phi$  en el estado liberado fue determinada a partir del cambio de entalpía en los termogramas de DSC en el intervalo de temperatura de 50 a 135 °C, que cubre la historia térmica dejada por la deformación.

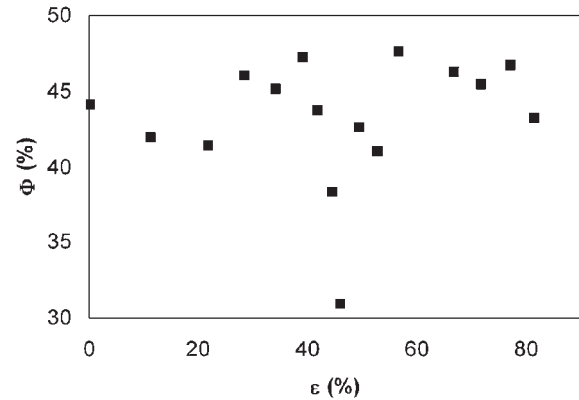


Figura 2. Grado de cristalinidad como función de la elongación a que el espécimen fue sometido antes de quitar el esfuerzo.

Debido que este estudio está enfocado en las propiedades térmicas en la región de la doble fluencia, pocos experimentos se hicieron en elongaciones menores al primer punto de fluencia. Los valores de la cristalinidad aparecen en la Figura 2. Cambian considerablemente en las diferentes etapas de la deformación como consecuencia de los varios mecanismos involucrados. Lo que aquí se enfatiza es la correlación de los cambios en la cristalinidad con las propiedades mecánicas principalmente en la zona de la segunda fluencia, i.e. arriba de la elongación de 30%. Aunque la incertidumbre para cada punto es pequeña, en todos los casos es menor que el tamaño del símbolo, la dispersión de los valores proviene principalmente del efecto de los diferentes mecanismos.

La cristalinidad del espécimen sin deformación fue de  $\phi=44.1\%$ . Después, con el progreso de la deformación, los valores  $\phi$  presentan decrementos e incrementos con valores extremos de 31.0% y 47.7%, respectivamente.

Antes de que ocurra la primera fluencia, el valor de muestra un pequeño decremento de 44.1% en  $\epsilon=0\%$

a 42% en  $\epsilon=11.2\%$ , i.e. permanece casi constante en esta primera zona. El decremento puede asociarse a fractura de láminas cristalinas; esta fragmentación, a su vez, puede causar decristalización. En la zona entre los dos puntos de fluencia la cristalinidad muestra un incremento significativo en el intervalo de elongación de 30 a 40%, el cual puede asociarse a cristalización inducida por el esfuerzo. Debido al relativamente bajo nivel de cristalinidad inicial, partes de las cadenas que están presentes son todavía potencialmente cristalizables. Para un polietileno ramificado con densidad de 0.92 se puede esperar un máximo de cristalinidad de alrededor de 50%. De esta manera, existe la posibilidad de que cristalización inducida por la deformación pueda ocurrir en esta región.

Cerca del segundo punto de fluencia la cristalinidad tiene un significativo decremento adicional a 31.0% en  $\epsilon=45.8\%$  seguido por un importante incremento significativo a 47.7% en  $\epsilon=56.5\%$ , este último valor de cristalinidad es mayor que el valor inicial de 44.1% en  $\epsilon=0\%$ ; después del segundo punto de fluencia la cristalinidad decreció otra vez. El decremento que aparece antes y cercano a la segunda fluencia ( $\epsilon=47.6\%$ ) puede ser asociado a la fusión parcial de cristales y a la fragmentación lamelar. Esta fragmentación empieza a tener lugar antes de que ocurra el segundo punto de fluencia conduciendo a la transformación del material en una estructura fibrilar [10]. Sin embargo, la única razón para producir el incremento significativo al continuar la deformación es la asociada a un proceso de recristalización. El decremento final para deformaciones más allá del segundo punto de fluencia está relacionado a la observada formación de cuello donde puede ocurrir un aumento de temperatura (referencia 2, capítulo 11); con el incremento de temperatura se espera el decremento de cristalinidad durante la deformación. Los dos rasgos más notables mostrados en la gráfica de la cristalinidad son: 1) el hecho que un decremento significativo ocurra al principio de la segunda zona de fluencia ( $\epsilon > 40\%$ ) el cual, sugerimos, es causado, en parte, por la fusión parcial de los cristales, y 2) el incremento significativo para elongaciones en la región del segundo punto de fluencia, el cual está asociado a un proceso de recristalización. La aparición del segundo punto de fluencia en la Figura 1 está relacionado con el incremento de la cristalinidad observada después de la elongación de 46% en la Figura 2.

Como ya fue mencionado, un proceso de fusión-recristalización fue postulado como una posible explicación para el fenómeno de doble fluencia. La fusión parcial involucra la fusión de cristales menos perfectos. Fue propuesto que durante la deformación la energía para la fusión parcial proviene de la concentración de esfuerzo en estos cristales menos perfectos; de esta manera, no es necesario que un incremento grande de temperatura tenga lugar para que la fusión parcial ocurra [4]. Durante la subsiguiente deformación uniaxial, este material fundido recristalizará, nucleado por remanentes cristales no fundidos y favorecido por la orientación impuesta por las cadenas moleculares; estos cristales no fundidos se hacen más grandes y más perfectos y, por tanto, tienen una mayor temperatura de fusión. Este proceso de cristalización puede verse incrementado por la cristalización de parte del inicial material amorfo cristalizable. Así, con la deformación tensil existe la posibilidad de un nuevo máximo de fluencia basado en los cristales originales y en los recién formados [8]. Algunos autores han citado evidencia para la fusión parcial en la región de fluencia usando microscopía electrónica de transmisión [26], mientras que el proceso de fusión parcial y recristalización en la deformación de polietileno ha sido inferido a partir de experimentos de dispersión de neutrones [27].

Se consideró importante analizar los valores de la cristalinidad en el estado liberado porque permiten examinar las variaciones en la cristalinidad debidas a la exclusiva contribución de la historia impuesta por la deformación plástica. Los resultados obtenidos usando las técnicas de rayos X [16] y de DSC [19] confirman el comportamiento general de los valores de la cristalinidad. Usando la técnica de rayos X se reportó que, en todos los casos, los valores de la cristalinidad para el estado liberado fueron mayores que para el estado tenso; los mecanismos precisos de este comportamiento aun no están bien entendidos, pero pueden estar relacionados a problemas de medir la cristalinidad en muestras orientadas. Sin embargo, puede ser razonable esperar mayores valores de cristalinidad en el estado liberado que en el estado tenso debido a la ausencia de las constricciones impuestas por el esfuerzo sobre las cadenas moleculares.

El decremento significativo observado al inicio de la región de la segunda fluencia, en parte, puede ser

debido al efecto de la fusión, pero el incremento que le sigue es ciertamente debido a la recrystalización. Por otra parte, el incremento observado del esfuerzo que genera la formación del segundo máximo de fluencia pudo ser esperado pues, en general, las propiedades mecánicas de polímeros y, en particular, el esfuerzo a la cedencia para polietileno lineal crece con el grado de cristalinidad [28]. Por tanto, el crecimiento detectado de cristalinidad en la zona de la segunda fluencia debe causar la formación de la segunda fluencia que se ve en la Figura 1.

**Temperatura de fusión.** Todos los especímenes mostraron solamente una temperatura de fusión,  $T_m$ , lo cual significa que los especímenes retuvieron ante la deformación su población lamelar unimodal, aunque el pico de fusión se recorrió a temperaturas menores. Los valores de  $T_m$  para los especímenes deformados a 10 mm/min, en el estado liberado se muestran en la Figura 3. También cambiaron considerablemente con la elongación, como la cristalinidad lo hizo.

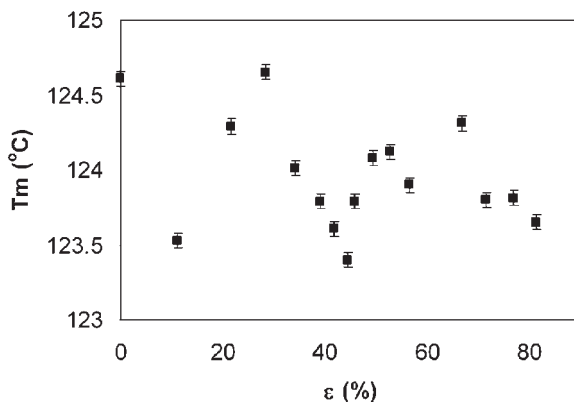


Figura 3. Temperatura de fusión como función de la elongación de los especímenes en la Figura 2.

El valor de  $T_m$  para el espécimen sin deformar fue de 124.6 °C; cercano al primer punto de fluencia se redujo alrededor de 124.3 °C en  $\epsilon=21.6\%$ , después creció a 124.6 °C en una elongación de 28.4% desde donde fue abruptamente reducido a 123.4 °C en  $\epsilon=44.5\%$ . Después de esta reducción el valor de  $T_m$  creció otra vez hasta 124.1 °C en  $\epsilon=52.6\%$ , una elongación cercana al segundo punto de fluencia, y finalmente decreció más allá de la segunda fluencia. Aunque estas variaciones en  $T_m$  son del orden de 1 °C, muestran claramente una evolución en el intervalo de elongación (40-50%) donde ocurrió el segundo punto de fluencia.

Se espera que antes del primer punto de fluencia ( $\epsilon < 20\%$ ) la fracción amorfa haya sido suficientemente estirada de tal manera que las moléculas conectadas se hayan anudado y así ser capaces de transferir el esfuerzo a los cristales. Hasta el primer punto de fluencia el material es elástico y las deformaciones son completamente recuperables. Para explicar la recuperación, este proceso debe ser asociado con la deformación de moléculas no anudadas en la región amorfa [1,13].

El deslizamiento de los bloques cristalinos acompañado con la fragmentación lamelar empieza a tener lugar antes de que ocurra el segundo punto de fluencia conduciendo a una transformación parcial del material en una estructura fibrilar, con formación de cuello [10]. La segunda zona de fluencia ocurre en elongaciones mayores y marca el inicio de la deformación plástica permanente y ha sido asociada con la formación de cuello, destrucción lamelar y el inicio de la transformación morfológica de esferulítica a fibrilar [6-9,13], de esta manera esta fluencia está asociada con un rompimiento más drástico en la estructura del polietileno [6,15].

Estos decrementos en  $T_m$  que ocurren antes del segundo punto de fluencia ( $\epsilon=47.6\%$ ) pueden indicar que las lamelas cristalinas se deforman hasta que fragmentan; los fragmentos forman bloques cristalinos mucho más pequeños. Sin embargo, el decremento de  $T_m$  al inicio de la zona de la segunda fluencia también puede ser adscrito a la fusión parcial y está asociado a la disminución de la cristalinidad. Una inspección detallada de las figuras 2 y 3 muestra que, en la primera mitad del intervalo de elongación 40-50%, los valores tanto de la cristalinidad como de la temperatura de fusión tuvieron el decremento más grande.

Esto puede indicar que la reducción en la temperatura de fusión es producida por fusión parcial o la formación de cristales más pequeños debido a la fragmentación lamelar. También, en la segunda mitad de este intervalo de elongación de 40-50% las cifras muestran incrementos en valores de  $\phi$  y  $T_m$  los cuales están asociados a un proceso de recrystalización. La recrystalización se presenta en los cristales no fundidos produciendo cristales más grandes y, por tanto, valores de  $T_m$  mayores. El decremento subsecuente de los valores de  $T_m$  con la elongación en la zona de la segunda fluencia puede

adscribirse a la fractura de las lamelas cristalinas recién formadas.

Con estos resultados experimentales tanto de la cristalinidad como de la temperatura de fusión se ha podido obtener información sobre la relación entre las propiedades térmicas y el comportamiento mecánico del fenómeno de doble fluencia. Inmediatamente después del primer punto de fluencia ocurre una cristalización de segmentos amorfos inducida por la deformación, mientras que la zona entre los puntos de fluencia está asociada con la fragmentación de lamelas cristalinas. La zona de la segunda fluencia está asociada principalmente con fusión parcial, recristalización y acuellamiento. Esta evidencia experimental indica que el proceso de fusión parcial y recristalización es uno de los mecanismos importantes del fenómeno de doble fluencia y ayuda a explicar la aparición del segundo punto de fluencia.

### Conclusiones

El fenómeno de doble fluencia fue analizado en muestras de polietileno lineal de baja densidad; fueron extruidas a 150 °C y 70 rpm y deformadas uniaxialmente a 10 mm/min en la dirección de extrusión. El análisis térmico de los especímenes liberados, previamente estirados a diferentes niveles de elongación, mostró que el comportamiento de doble fluencia está relacionado con las variaciones del grado de cristalinidad y de la temperatura de fusión. En varias etapas de deformación se activan algunos mecanismos adicionales.

En elongaciones relativamente pequeñas, alrededor del primer punto de fluencia, la cristalinidad decreció debido a la fragmentación de lamelas cristalinas. En la zona entre los dos puntos de fluencia, el incremento de la cristalinidad está asociado con la cristalización inducida por la deformación.

En la zona de la segunda fluencia la cristalinidad otra vez decreció (pronunciadamente) y luego creció pronunciadamente. Este comportamiento está asociado a fusión parcial seguida por recristalización. La temperatura de fusión también decreció y luego creció en el mismo intervalo de elongación. Por tanto, se concluye que estas variaciones son principalmente debidas a la fusión parcial de cristales seguida por recristalización.

Estos resultados muestran que el segundo punto de fluencia no solamente está asociado con la deformación de la porción cristalina, también está asociado con un proceso de fusión parcial de los cristales seguida de una recristalización.

### Referencias

- [1]. O'Connell, P.A.; McKenna, G.B. Yield and crazing in polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, 2004. Article Online.
- [2]. Ward, I. M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1990.
- [3]. Schultz, J. *Polymer Materials Science*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1974.
- [4]. Popli, R.; Mandelkern, L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *J. Polym. Sci., Pt B, Polym. Phys.* 1987, 25, 441.
- [5]. Seguela, R.; Rietsch, F. Double yield point in polyethylene under loading. *J. Mater. Sci. Lett.* 1990, 9, 46.
- [6]. Brooks, N. W.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. Investigation into double yield points in polyethylene. *Polymer* 1992, 33, 1872.
- [7]. Séguéla, R., Darras, O. Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 5342.
- [8]. Lucas, J. C.; Failla, M. D.; Smith, F. L.; Mandelkern, L.; Peacock, A. J. The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes. *Polym. Eng. Sci.* 1995, 35, 1117.
- [9]. Feijoo, J. L.; Sanchez, J. J.; Muller, A. J. The phenomenon of double yielding in blown polyethylene films. *Polym. Bull.* 1997, 39, 125.
- [10]. Gaucher-Miri, V.; Séguéla, R. Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated processes. *Macromolecules* 1997, 30, 1158.

- [11]. Schrauwen, B. A. G.; Janssen, R. P. M.; Govaert, L. E.; Maijer, H. E. H. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. *Macromolecules* 2004, 37, 6069.
- [12]. Balsamo, V.; Müller, A. J. The phenomenon of double yielding under tension in low-density polyethylene, linear low-density polyethylene and their blends. *J. Mater. Sci. Lett.* 1993, 12, 1457.
- [13]. Brooks, N. W. J.; Unwin, A. P.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. Double yield points in polyethylene: structural changes under tensile deformation. *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1995, B34, 29.
- [14]. Brooks, N. W.; Unwin, A. P.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. Temperature and strain rate dependence of yield strain and deformation behavior in polyethylene. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1997, 35, 545.
- [15]. Butler, M. F.; Donald, A. M.; Ryan, A. J. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers. *Polymer* 1997, 38, 5521.
- [16]. Manzur, A.; Rivas, J. I. Crystallinity variations in the double yield region of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 3103.
- [17]. Manzur, A. Strain rate effect on crystallinity variations in the double yield region of polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 1574.
- [18]. Shan, G. F., Yang, W., Yang, M. B., Xie, B. H., Fu, Q., Mai, Y. W. Investigation on tensile deformation behavior of semi-crystalline polymers. *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* 2009, 48, 799.
- [19]. Manzur, A. Evolution of thermal properties of polyethylene in the double yield region after uniaxial deformation. *J. Macromol. Sci. part B: Physics*, 2012, 51, 400.
- [20]. Spathis, G.; Kontou, E. Nonlinear viscoelastic model for the prediction of double yielding in a linear low-density polyethylene film. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3519.
- [21]. Adhikari, R.; Buschnakowski, M.; Henning, S.; Goerlitz, S.; Huy, T. A.; Lebek, W.; Godehardt, R.; Michler, G. H.; Lach, R.; Geiger, K.; Knoll, K. Double yielding in a styrene/butadiene star block copolymer. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 653.
- [22]. Li, Z-M.; Huang, C-G.; Yang, W.; Yang, M-B.; Huang, R. Morphology dependent double yielding in injection molded polycarbonate/polyethylene blend. *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 1004.
- [23]. Yamada, K.; Takayanagi, M. Superstructural description of deformation process in uniaxial extension of preoriented isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 24, 781.
- [24]. Scogna, R. C., Register, R. A. Plastic deformation of ethylene/methacrylic acid copolymers and ionomers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2009, 47, 1588.
- [25]. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, 1973; Vol. 1.
- [26]. Phillips, P. J.; Philpot, R. J. Direct evidence for melting during drawing of polyethylene. *Polym. Comm.* 1986, 27, 307.
- [27]. Wignall, G. D.; Wu, W. A SANS investigation into the role of melting and recrystallization during solid state deformation of polyethylene. *Polym. Comm.* 1983, 24, 354.
- [28]. Kennedy, M. A.; Peacock, A. J.; Mandelkern, L. Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene. *Macromolecules* 1994, 27, 5297.