

Tesis Doctoral

**Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén
Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas
Basadas en Bisfenol-A**

Johan José Sánchez Mora

2003



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A

Memoria presentada por:

Johan José Sánchez Mora

para optar al grado de

Doctor en Ingeniería Industrial

Director:

Orlando O. Santana Pérez.

Profesor Asociado de la Universidad

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

E.T.S.E.I.B.



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA**

Barcelona, Junio del 2003

Dedico una buena parte de este trabajo a esas personas especiales y muy cercanas a mí, que si no “fueran estado conmigo en corazón y alma”, venciendo la barrera de la distancia, no me fuera sido posible llegar a superar muchos de los obstáculos encontrados, más allá del plano profesional y académico, para llevar a feliz termino este trabajo:

A Yolanda y José, **aún mis guías**, por sus constantes enseñanzas, apoyo y comprensión, las cuales valoro más luego de esta etapa vivida tan lejos de uds...

A cada una de mis hermanas, Jeanette, Jelitze, Jeanney y Marjorie... hoy mujeres adultas, llenas de sentimientos y respeto hacia mí, quienes en esta etapa han fortalecido sin saberlo las razones por las cuales cada una sigue siendo parte de “**mi razón de ser**”...

A mi vieja Ana, por seguir estando con nosotros con todo su cariño y brindarme todo su apoyo a la distancia, sin duda es la **base de la familia que somos**...

A Francisco, más que un tío, un amigo incondicional, siempre **incentivador** de mi superación y bienestar, preocupado por el logro satisfactorio de mis metas...

A José V. quien ha decidido ser parte de esta familia y dar lo mejor de sí a todos, para darnos del fruto de ese amor inmenso que tiene por Jeanette, ese tesoro que hoy llamamos Jossellyn...

Y finalmente, a mi “**alguien tan especial**”, a Areli, quien llegó para quedarse en mi corazón y en el seno de esta familia, no sólo como mi novia y futura esposa, sino como compañera y amiga por siempre... y quien en estos cuatro años se ha sembrado como una parte integral de mi ser...

En definitiva, a “A MI PEQUEÑA GRAN FAMILIA”,... ahora creciendo...

...a la cual amo y respeto en estos momentos con unos sentimientos nunca vividos y que se han arraigado con tal fuerza en mi corazón y conciencia, gracias a que esa distancia que nos mantuvo separado me ha permitido darme cuenta aún mas que TODOS UDS. son factores esenciales en mi vida, por ende, de lo que he...

¡SÍ DO, SOY y SERÉ!,...

Siempre estaré ahí para todos,

Johan

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento y reconocimiento a **Orlando Santana**, quien más que mi tutor de estudios y tesis doctoral, ha sido un *fiel amigo y compañero* siempre interesado en mi desarrollo y bienestar personal y profesional mucho antes de iniciar estos estudios. Te doy gracias por creer en que era capaz de enfrentar este reto doctoral, y hoy, he de pedirte disculpas por los momentos difíciles vividos por mi desempeño o por no llenar del todo tus expectativas... por lo que el *agradecimiento es mayor* ya que a pesar de dichas dificultades y diferencias, nunca dejaste de ser comprensivo, tolerante y colaborador, sin obviar dar mérito a tu sinceridad al llamarme la atención oportunamente... Gracias amiguete y coleguá por todo, sólo espero que el tiempo me dé la oportunidad de mostrar que esta etapa de estudio, en la que fuiste un factor importante, sí ha rendido sus frutos.

Al **Dr. Antonio Martínez-Benasat**, por brindarme la oportunidad de integrarme al grupo que lideriza en la UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CATALUÑA (UPC) y en el CENTRO CATALÁN DEL PLÁSTICO (CCP), y más aún, por su sincero y valioso reconocimiento personal a mi labor profesional y agradeciendo mucho el hecho de *mantenerme las puertas abiertas*.

Al **Dr. Antonio Gordillo**, una “*mención especial de agradecimiento*” por esa amistad incondicional que me has ofrecido llena de sinceridad, apoyo y comprensión, aunado a tu continuo reconocimiento profesional a mi labor. Toni, tengo muy presente que gracias a tus esfuerzos esta tesis ha sido posible de llevar a cabo, por lo que el inicio y fin de este trabajo no fuera sido posible sin tu participación.

A los **Drs. María Lluïsa MasPOCH, Miguel Sánchez-Soto y José Ignacio Velasco**, por sus tertulias, consejos y apoyo constante, en particular, en aquellos momentos difíciles.

A **Montse Marsal** del Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ing. Metalúrgica de la UPC, por su valiosa colaboración y asesoría en la parte preparativa y analítica de las inspecciones realizadas por Microscopía Electrónica. Del mismo Dpto. también deseo agradecer el apoyo de **Ricard Segura**, durante aquellas actividades que me tocaron desarrollar en el Lab. de Polímeros en la ETSEIB, así como a **Teresa Lacorte** por su apoyo en el área de Espectroscopía Infrarroja.

Al **Dr. Antxon Martínez de Ilarduya** del Dpto. de Ingeniería Química por todo su apoyo en la ejecución y análisis de muestras por Resonancia Magnética Nuclear.

Al **Dr. Alejandro Müller** del GRUPO DE POLÍMEROS DE LA UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (GPUSB) en Venezuela, por su valiosa colaboración durante mi estancia en esa Universidad para permitirme el uso del equipo de Análisis Térmico Dinámico Mecánico y Espectroscopía Infrarroja, así como también por sus valiosas asesorías en el área de Calorimetría de Polímeros. Adicionalmente, deseo brindarle un especial agradecimiento por la amistad y el reconocimiento profesional que me ha siempre ofrecido.

A la **Dra. María Luisa Arnal y la Prof. Rosa Amalia Morales** del GPUSB, quienes además de excelentes colegas, son amistades valiosas siempre dispuesta a ayudarme a pesar de la distancia. Gracias a ambas por el apoyo ofrecido durante mi estancia en la USB y facilitarme la ejecución de los análisis realizados.

A mis compañeros de estudios doctorales, que ya no están o continúan: **David Arencón, Cedric Morhain, Cristián Figueroa, Omar Jiménez, Filipa Miranda, Didac Ferrer, Haritz Ferrando, Abdenour Tafzi, José Gámez, Laia Haurie y Pedro Serrano**, siempre colaboradores y solidarios, con quienes compartí en buena medida lo bueno y lo malo de esta experiencia.

A aquellos que pasaron o están aún en el CCP, como estudiantes de carrera y/o como profesionales, los cuales me brindaron todo su apoyo y reconocimiento: **Ricardo C., Anna, Montse M., Ricard, Clémence, Dani, David S., José María, Silvia, Antonio, Juliana, Andrés y Conchi**, entre otros. Pido disculpas a aquellos que no nombre, pero no tengan dudas que hay recuerdos gratos de todos.

Una mención especial para **Xavi Ramírez y Marc Subiron**, con quienes compartí momentos difíciles en el inicio de este trabajo, y que hoy por hoy, me han ofrecido una amistad sincera e incondicional. Muchachos gracias por todo y las puertas de mi casa en Venezuela están abiertas.

A la **Prof. Ana Rivas**, Jefe del Dpto de Ciencias de los Materiales de la USB y a la **Sección de Polímeros** del mismo Dpto., por las consideraciones y gestiones realizadas durante mi primer año de labor profesoral en esta Casa de Estudios, con fin dedicarme de lleno a terminar satisfactoriamente la redacción de esta tesis doctoral.

A la **AGENCIA ESPAÑOLA DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL (AECI)** por la concesión de la beca predoctoral para la ejecución de mis estudios, así como a la **FUNDAYACUCHO** (Venezuela), por su financiamiento económico complementario.

A **Puri, Joan y Paula** por recibirme por tres años en su casa, lamento no haber compartido más pero el recuerdo por uds. es de inmensa gratitud y reconocimiento, por todo ese interés mostrado por mi bienestar y atenciones hacia mi personal.

Para casi terminal, a mi **“Pequeña Gran Familia”** a quienes no sólo he dedicado parte de este trabajo, sino a quienes le agradezco todo su amor y apoyo incondicional durante toda esta etapa, en particular, en esos momentos difíciles en donde llegué a pesar que las fuerzas me abandonarían. Y a **Kike**, prácticamente un miembro más de la misma, gracias por todo el apoyo y cariño que has brindado a mi familia, lo cual me ha dado un toque de tranquilidad a saber que tienen apoyo en mi ausencia.

Y finalmente, aunque ella forma parte ahora de mi “Pequeña Gran Familia”, quiero agradecer de alma y corazón a mi **bella Bella Areli**, quien me ha enseñado lo hermoso que es amar a una persona y ser correspondido. Doy gracias porque a pesar de la distancia, fue posible fortalecer los lazos que nos unen. Gracias por todos esos fines de semanas, por estar ahí a otro lado de la computadora, dado que sin ellos esos tres años de estancia en España fueran sido sumamente difíciles. Me diste motivos para luchar y salir adelante, no sólo por mí, sino también por nosotros, por *“nuestros bellos y hermosos momentos”*.

SUMARIO

NOMENCLATURA	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO E INTERÉS	1
1.2 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL MEZCLADO DE POLÍMEROS.....	3
1.3 ANTECEDENTES DE MEZCLAS PET CON POLÍMEROS BASADOS EN BISFENOL-A.....	6
1.3.1 Mezclas PET/PC.....	6
1.3.2 Mezclas de PET/PHEB.....	8
1.4 OBJETIVOS	14
2. ASPECTOS TEÓRICOS	15
2.1 CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN EN POLÍMEROS.....	15
2.1.1 Aspectos Morfológicos de la Cristalización.....	15
2.1.2 Proceso de Cristalización desde el Fundido	17
2.1.3 Parámetros que Caracterizan la Estructura Cristalina	17
2.1.4 Comportamiento de Fusión en Polímeros.....	18
2.1.5 Análisis Estructural de Polímeros Semicristalinos: Aplicabilidad del Fraccionamiento Térmico.....	19
A) Consideraciones Generales	19
B) Aplicabilidad del Fraccionamiento Térmico en PET	22
2.2 TRANSESTERIFICACIÓN EN MEZCLAS PET/PC	24
2.2.1 Reacciones Principales	24
A) Transesterificación entre Grupos Internos de los Polímeros.....	24
B) Formación de Dietilén Carbonato (DEC).....	25
C) Acidólisis.....	26
D) Alcohólisis.....	26
2.2.2 Reacciones Colaterales	27
A) Descarboxilación	27
B) Liberación de Etilén Carbonato Cíclico (ECC).....	28
C) Degradación Vía Pirólisis del Grupo EC.....	29

D) Reacción de Grupos Fenólicos Terminales del PC	29
E) Formación de Geles.....	29
2.3 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN POLÍMEROS	30
2.3.1 Homopolímeros	30
A) Cedencia por Cizalladura	30
B) Cedencia por Cavitación: Crazing.....	34
2.3.2 Factores que Afectan la Deformación de los Polímeros	36
2.3.3 Sistemas Poliméricos Multifásicos.....	38
A) Refuerzo por Fases Elastoméricas.....	38
B) Refuerzo por Partículas Rígidas.....	41
2.4 MECÁNICA DE LA FRACTURA.....	43
2.4.1 Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (<i>LEFM</i>)	44
A) Criterio Energético (Teoría de Griffith).....	44
B) Criterio Tensional (Planteamiento de Irwin).....	47
C) Relación entre G_c y K_c	48
2.4.2 Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (<i>EPFM</i>)	51
A) Integral de Contorno J	51
B) Desplazamiento Crítico para la Apertura de la Punta de la Grieta ($CTOD_c$)	55
2.4.3 Mecánica de la Fractura Post-Cedencia: Trabajo Esencial de Fractura (<i>EFWF</i>)	56
A) Validación de la Técnica <i>EFWF</i>	59
B) Trabajo Específico No Esencial (o Plástico) de Fractura.....	61
C) Correlación de la Técnica <i>EFWF</i> con la Integral- J	63
D) Partición del Trabajo de Fractura	64
 3. MATERIALES	 67
3.1 POLI(ETILÉN TEREF TALATO) (PET).....	67
3.1.1 Síntesis.....	67
A) A Partir de Dimetil Tereftalato (DMT) y Etilénglicol (EG)	67
B) A Partir de Ácido Tereftálico (AT) y Etilénglicol (EG)	68
3.1.2 Propiedades Físicas y Procesamiento.....	68
3.2 POLI(CARBONATO DE BISFENOL-A) (PC)	71
3.2.1 Síntesis.....	71
A) Transesterificación entre el Bisfenol-A (BA) y Difenil-Carbonato (DC).....	71
B) Fosgenación del Bisfenol-A	71
3.2.2 Propiedades Físicas y Procesamiento.....	72
3.3 POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL-A) (PHEB)	74
3.4 GRADOS SELECCIONADOS PARA EL ESTUDIO.....	76

3.5 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS.....	78
3.5.1 Secado de los Materiales	78
3.5.2 Mezclado Físico.....	78
3.5.3 Mezclado en el Fundido	79
3.6 INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS.....	80
4. MÉTODOS EXPERIMENTALES	81
<hr/>	
4.1 OBTENCIÓN DE PROBETAS.....	81
4.1.1 Probetas de Tracción	81
4.1.2 Probetas para ensayos de Flexión, Impacto Pendular Charpy y Temperatura de Distorsión Bajo Carga (<i>HDT</i>).....	81
4.1.3 Probetas Empleadas en los Ensayos de Mecánica de Fractura Elástico Lineal (<i>LEFM</i>)	82
4.1.4 Probetas para Ensayos de Resistencia al Impacto por Caída de Dardo y Trabajo Esencial de Fractura	82
4.1.5 Probetas Usadas en los Ensayos de Análisis Térmico Dinámico Mecánico	83
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	84
4.2.1 Determinación de Densidades y Cristalinidad.....	84
4.2.2 Índice de Fluidez	84
4.2.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (<i>ft-IR</i>).....	84
4.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>DSC</i>).....	85
A) Comportamiento Estándar	85
B) Ensayos de Autonucleación (<i>SN</i>)	88
C) Fraccionamiento Térmico.....	90
4.2.5 Análisis Térmico Dinámico Mecánico (<i>DMTA</i>)	91
4.2.6 Temperatura de Reblandecimiento Vicat	94
4.2.7 Temperatura de Deflexión bajo Carga (<i>HDT</i>).....	94
4.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	95
4.3.1 Ensayos de Tracción.....	95
4.3.2 Ensayos de Flexión por Tres Puntos.....	96
4.3.3 Ensayos de Resistencia al Impacto Pendular.....	97
4.3.4 Ensayos de Resistencia al Impacto por Caída de Dardo	98
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACTURA.....	99
4.4.1 Ensayos Altas Velocidades de Solicitación.....	99
4.4.2 Ensayos a Bajas Velocidades de Solicitación.....	102
4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FRACTOGRÁFICA	104

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	105
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	105
5.1.1 Densidad de las Muestras Inyectadas.....	105
5.1.2 Inspección Visual de las Muestras Inyectadas.....	108
5.1.3 Evaluación de la Fluidez del Fundido.....	111
5.1.4 Análisis Espectroscópico Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	113
A) Polímeros Puros.....	113
B) Mezclas PET/PC.....	118
C) Mezclas PET/PHEB.....	121
5.1.5 Recapitulación.....	125
5.2 PROPIEDADES TÉRMICAS.....	127
5.2.1 Comportamiento Térmico del PET Usado en las Mezclas.....	127
5.2.2 Propiedades Calorimétricas de las Mezclas Extrudidas.....	130
A) Enfriamiento Brusco de las Mezclas.....	130
B) Enfriamiento Lento de las Mezclas.....	139
C) Identificación de la Fase de PC en las Mezclas de PET/PC.....	144
5.2.3 Comportamiento Térmico de las Mezclas Inyectadas.....	146
A) Propiedades Térmicas Iniciales de las Probetas y Placas.....	146
B) Enfriamiento Brusco y Posterior Fusión.....	148
5.2.4 Análisis Térmico Dinámico Mecánico (<i>DMTA</i>).....	151
A) Transición Vítrea en Mezclas PET/PC.....	151
B) Transición Vítrea en Mezclas PET/PHEB.....	155
C) Relajaciones Secundarias en las Mezclas PET/PC.....	157
5.2.5 Propiedades Térmicas de Interés Industrial: Temperaturas de Reblandecimiento.....	159
5.2.6 Recapitulación.....	160
5.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL PET Y SUS MEZCLAS POR FRACCIONAMIENTO TÉRMICO.....	163
5.3.1 Comportamiento Térmico de Homopolímero y Copolímeros de PET.....	163
A) Región de Transición Vítrea.....	163
B) Cristalización desde el Fundido y Posterior Calentamiento.....	163
5.3.2 Ensayos de Autonucleación en PET.....	165
5.3.3 Cristalización por Pasos (<i>SC</i>) vs. Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (<i>SSA</i>).....	168
5.3.4 Fraccionamiento Vía <i>SSA</i> de Homopolímeros y Copolímeros de PET.....	169
5.3.5 Fraccionamiento Vía <i>SSA</i> de las Mezclas.....	172
5.3.6 Evaluación del Efecto de las Condiciones de Mezclado.....	176

5.3.7	Recapitulación	179
5.4	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	181
5.4.1	Probetas Halterio	181
	A) Mezclas PET/PC.....	181
	B) Mezclas PET/PHEB	183
5.4.2	Placas	185
	A) Mezclas PET/PC.....	185
	B) Mezclas PET/PHEB	188
5.4.3	Recapitulación	190
5.5	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	191
5.5.1	Comportamiento a Tracción	191
	A) Región Elástica.....	193
	B) Punto de Cedencia	196
	C) Estiramiento en Frio: Inicio y Estabilización de la Estricción	202
	D) Punto de Ruptura	206
5.5.2	Comportamiento a Flexión	210
5.5.3	Comportamiento a Impacto Pendular Charpy	215
5.5.4	Comportamiento a Impacto por Caída de Dardo.....	221
5.5.5	Recapitulación	225
5.6	ANÁLISIS DE LA FRACTURA.....	228
5.6.1	Altas Velocidades de Solicitación: Análisis Elástico-Lineal	228
5.6.2	Fractografía a Altas Velocidades de Solicitación.....	234
	A) Polímeros Puros.....	235
	B) Mezclas PET/PC.....	238
	C) Mezclas PET/PHEB	242
5.6.3	Fractura a Bajas Velocidades de Solicitación: Aplicación del Trabajo Esencial de Fractura (<i>EFW</i>).....	245
	A) Descripción del Comportamiento a Fractura.....	245
	B) Validación del Análisis <i>EFW</i>	249
	C) Parámetros de Fractura de los Polímeros Puros	252
	D) Parámetros de Fractura de las Mezclas	261
5.6.4	Recapitulación	271
6.	CONCLUSIONES	274
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	279

ANEXOS	295
<i>Anexo A:</i> RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	295
1. Parte Experimental	295
2. Resultados	295
<i>Anexo B:</i> PROPIEDADES TÉRMICAS DE MEZCLAS.....	299
1. Ensayos de DSC en las Mezclas Extrudidas	299
1.1 Enfriamiento Brusco	299
1.2 Enfriamiento Lento.....	300
2. HDT y Temperatura Vicat.....	302
<i>Anexo C:</i> COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE PET PUROS	303
1. Región de Transición Vítrea	304
2. Cristalización en Frío y Fusión	304
<i>Anexo D:</i> PROPIEDADES MECÁNICAS A TRACCIÓN	306
1. Velocidades de Deformación	306
2. Módulo de Young.....	308
3. Tensión y Deformación Verdadera	308
4. Punto de Cedencia.....	309
5. Estiramiento en Frío: Inicio y Estabilización de la Estricción.....	311
6. Punto de Ruptura.....	313
<i>Anexo E:</i> RESISTENCIA AL IMPACTO POR CAÍDA DE DARDO	315
<i>Anexo F:</i> ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA	316
1. Ensayos a Altas Velocidades de Solicitud (LEFM)	316
1.1 Ensayos de Rebote a Baja Energía	316
1.2 Estimación del Módulo de Flexión a las Condiciones de Rebote.....	316
2. Trabajo Esencial de Fractura (EWF).....	318
2.1 Validación del Análisis EWF: Criterios de tensiones.....	318
2.2 Fractura de los Polímeros Puros	321
2.3 Fractura de las Mezclas	322

NOMENCLATURA

a	Longitud de la grieta o entalla.
a'	Corrección de la longitud de entalla, tal que $a' = a + R_y$.
a_{cN}	Resistencia al impacto Charpy de acuerdo a norma ISO 179:1993, donde N indica el tipo de entalla (N: A ó B de acuerdo al radio en la punta de la entalla).
A	Absorbancia.
A_0	Sección transversal inicial de la probeta halterio.
AI, AT	Ácido isoftálico y tereftálico.
b_E	Punto de intesección del ajuste lineal de E vs. $\log \dot{\epsilon}_0$.
b_y	Punto de intesección del ajuste lineal de e_y vs. $\log \dot{\epsilon}_y$.
B	Espesor del material, probeta o placa.
C	Compliance o flexibilidad.
C0, C1, C2	Calentamiento a 10°C/min en el DSC: muestras tal cual es recibida, luego del enfriamiento E1 y posterior al enfriamiento E2.
CRYSTAF	Fraccionamiento por Análisis de la Cristalización (<i>Crystallization Analysis Fractionation</i>).
COD	Desplazamiento del vértice de grieta (<i>Crack Opening Displacement</i>).
CTOD	Desplazamiento para la apertura de la punta de la grieta (<i>Crack-tip Opening Displacement</i>).
CTOD _c	Desplazamiento crítico para la apertura de la punta de la grieta.
d	Desplazamiento o deflexión.
d_B	Desplazamiento o deflexión a la ruptura en los ensayos de impacto instrumentado.
d_F	Desplazamiento a la fractura en un ensayo EWF.
d_i	Ancho de la zona del proceso de fractura en integral- J y EWF.
d_c	Desplazamiento controlado en la evaluación de la integral- J .
d_0	Desplazamiento obtenido como la extrapolación de d_F a $L = 0$ en los ensayos EWF, relacionado con el CTOD _c .
D	Profundidad de la probeta en los ensayos de flexión y rebote ($D = B$) y en los ensayos HDT y LEFM ($D = W$).
DCNT	Probeta de doble entalla centrales profunda sometida a tracción (Deeply Center Notched Tension).
DDENT	Probeta con doble entalla lateral profunda para apertura de grieta a tracción (Deeply Double Edge Notched Tension).
DF	Método de partición de energía propuesto por D. Ferrer-Balas <i>et al.</i>
DECD	Modelo de Densidad de Energía Crítica de Deformación..
DEG	Dietilénglicol.
DDENT	Probeta con doble entalla lateral profunda sometida a tracción (Deeply-Double Edge Notched Tensión).
DMTA	Análisis Térmico Dinámico Mecánico (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>).
dQ/dt	Flujo de calor en un ensayo de DSC.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).
DSENT	Probeta con simple entalla lateral profunda sometida a tracción (Deeply-Single Edge Notched Tensión).
dW/dV	Función de densidad de energía de deformación, propuesta por Sih y Macdonald

DYZ, DOPZ	Zona de cedencia difusa entorno a OPZ en probetas DDENT en <i>ensayos EWF</i> (Diffuse Yielding Zone o Diffuse Outer Plastic Zone).
e	Elongación o deformación unitaria bajo carga uniaxial ($\Delta L/L_0$)
\dot{e}	Velocidad de deformación a tracción ($d\epsilon/dt$).
\dot{e}_0	Velocidad de deformación a tracción en la región elástica lineal ($d\epsilon_0/dt$).
\dot{e}_n	Velocidad de deformación nominal a tracción ($d\epsilon_n/dt = V_b/L_0$)
\dot{e}_N	Velocidad de deformación en el punto de estabilización del cuello a tracción ($d\epsilon_n/dt$).
\dot{e}_y	Velocidad de deformación en el punto de cedencia a tracción ($d\epsilon_y/dt$).
E, E', E''	Módulos en tracción: elástico o de Young, de almacenamiento y de pérdida.
E^*	De acuerdo a contexto: (1) <i>Mecánica de la Fractura</i> : Módulo elástico reducido ($E^* = E/(1-\nu^2)$ en deformación plana y $E^* = E$ en tensión plana); y (2) <i>DMTA</i> : modulo complejo.
E1, E2	Enfriamientos realizados en el <i>DSC</i> : enfriamiento brusco (200°C/min) y enfriamiento lento (10°C/min), respectivamente..
E_b	Módulo elástico a flexión en tres puntos a bajas velocidades de sollicitación.
E_{b-c}	Módulo elástico a flexión corregido por los efectos de indentación.
E_{b-R}	Módulo elástico a flexión estimado a la velocidad de deformación involucrada en los <i>ensayos de rebote</i> .
EG	Etilénglicol.
E^*_{Lin}	Módulo elástico reducido obtenido a partir del tratamiento de datos de los <i>ensayos LEFM</i> , de acuerdo a la relación propuesta por Irwin, obtenido de las pendientes de las curvas $P_Q^2 \Phi^2 \Theta/B$ vs. U_Q
E_{Reb}	Módulo elástico obtenido en los <i>ensayos de rebote</i> .
E_{T-F}, E_{T-R}	Módulo elástico a tracción estimado a la velocidad de deformación involucrada en los <i>ensayos de flexión en tres puntos y de rebote</i> , respectivamente.
<i>EPFM</i>	Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (<i>Elastic-Plastic Fracture Mechanics</i>).
<i>EWF</i>	Trabajo Esencial de Fractura (<i>Essential Work of Fracture</i>)
f	Factor de proporcionalidad que relación el <i>CTOD</i> e integral- <i>J</i> .
$f_{ij}(\theta)$	Función de serie trigonométrica asociada a las componentes σ_{ij} en un campo de tensiones en torno a la punta de la grieta.
<i>ft-IR</i>	Espectroscopia <i>Infrarroja por Transformada de Fourier</i> .
FPZ o IFPZ	Zona interna del proceso de fractura en <i>ensayos EWF</i> (fracture process zone o inner fracture process zone).
G_c	Tasa crítica de liberación de energía para la fractura o energía de fractura.
G_{Ic}	Energía a la fractura en modo I: apertura de la grieta a tracción bajo deformación plana.
H	Altura de la zona externa de proceso (OPZ)
HDPE	Polietileno de Alta Densidad.
<i>HDT</i>	Temperatura de distorsión bajo carga.
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto.
IFPZ	véase FPZ.
IA	Ácido isoftálico.
<i>ID</i>	Fractura tipo <i>inestabilidad dúctil</i> del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
<i>IV</i>	Viscosidad intrínseca (<i>intrinsic viscosity</i>).
<i>J</i>	Integral de línea- <i>J</i>
J_{Ic}	Valor crítico propio del material de la integral- <i>J</i> en el modo I de apertura de grieta.
JK	Método de partición de energía propuesto por J. Karger-Kocsis <i>et al.</i>
k	Parámetro ajustable de la <i>ecuación de Gordon-Taylor</i> y <i>ecuación de Kwei</i> .
K_Q	Factor de intensificación de tensiones.
K_c	Factor crítico de intensificación de tensiones o tenacidad a la fractura.
K_{Ic}	Tenacidad a la fractura en modo I: apertura de la grieta a tracción bajo deformación plana.

l	Espesor lamelar.
L	Longitud de ligamento en <i>ensayos EWF</i> .
L_0	Longitud de la sección transversal constante de la probeta halterio tomada como referencia para el cálculo de la deformación (distancia inicial entre señales del videoextensómetro)
L_x	Longitud entre marcas de referencia del videoextensómetro en un punto x durante el <i>ensayo a tracción</i> .
LAM	Ley Aditiva de Mezcla.
LAM(x)	Desviación positiva ($x = +$) o negativa ($x = -$) de la LAM.
LCP o LC	Cristal líquido de polímero.
LDPE	Polietileno de Baja Densidad.
LLDPE	Polietileno Linear de Baja Densidad.
LEFM	Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (<i>Linear Elastic Fracture Mechanism</i>).
m_0	Masa del indentor en los <i>ensayos de impacto</i> .
m_E	Factor de sensibilidad de E con $\dot{\epsilon}_0$ en los <i>ensayos de tracción</i> (pendiente de la curva E vs. $\log \dot{\epsilon}_0$).
m_p	Factor de restricción asociado a la zona plástica circular en la punta de la grieta del modelo de Irwin, creado por el material elástico en su entorno y que depende del estado de tensión y/o deformación.
m_y	Factor de sensibilidad de ϵ_y con $\dot{\epsilon}_y$ en los <i>ensayos de tracción</i> (pendiente de la curva ϵ_y vs. $\log \dot{\epsilon}_y$).
\bar{M}_n, \bar{M}_w	Masa molecular promedio en número y en peso.
MFI	Índice de fluidez másico expresado en g/10 min.
MOR	Microscopía Óptica por Reflexión.
MTMA	Millones de Toneladas Métricas Anuales.
MVR	Índice de fluidez volumétrico expresado en $\text{cm}^3/10$ min.
MW	Masa molecular del polímero (Molecular Weight).
MWD	Distribución de masas moleculares del polímero (Molecular Weight Distribution).
n	Espesor de la estricción del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
n	Exponente de endurecimiento por deformación.
n_i	Número de moles del componente i ($i = 1,2$).
$\text{NMR-}H^1$	Resonancia Magnética Nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>) de protones.
OPZ, OPDZ	Zona plástica externa del proceso de fractura en probetas DDENT en <i>ensayos EWF</i> (outer process zone o outer plastics deformation zone).
P	Carga o fuerza en un <i>ensayo de tracción, flexión o impacto</i> .
$P_{5\%}$	Carga registrada en los <i>ensayos LEFM</i> que indica el punto de intersección de la curva $P-d$ con la recta de pendiente 1/1,05C.
PG-P, PG-T	Orientación de propagación de grieta paralela y transversal respecto al flujo del fundido, respectivamente, evaluadas en los <i>ensayos EWF</i> .
P_M	Carga máxima registrada en los <i>ensayos de resistencia al impacto y LEFM</i>
P_Q	Carga de iniciación de la fractura en los <i>ensayos LEFM</i> .
P_y	Carga en el punto de cedencia.
PA	Poliamida(s).
PA6, PA66	Poliamidas: <i>Nylon-6</i> y <i>Nylon-6</i> .
PAr	Poliarilato(s).
PBT	Poli(Butilén Tereftalato).
PC	Poli(Carbonato de Bisfenol-A) o Policarbonato.
PE	Polietileno(s).
PEN	Poli(Etilén Naftalato).
PET	Poli(Etilén Tereftalato).
PETG	Copolímero de CHDM y mezcla de AT/AI ó de AI y mezcla de EG/CHDM.

PETI	PET copolímero: EG más mezcla de AT/AI.
PGR	Fractura tipo <i>propagación de grieta rápida</i> del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
PHEB	Poli(Hidroxi-Éter de Bisfenol-A) o resina <i>Phenoxy</i> .
PMMA	Poli(Metil-Metacrilato).
PP	Polipropileno(s).
PS	Poliestireno.
PVC	Poli(Cloruro de Vinilo).
PY	Fractura tipo <i>post-cedencia</i> del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
PY-D	Fractura tipo <i>post-cedencia y desgarro secuencial</i> del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
PY-F	Fractura tipo <i>post-cedencia y posterior fibrilación</i> del ligamento en los <i>ensayos EWF</i> .
PYFM	Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (<i>Post-Yielding Fracture Mechanics</i>).
q	Parámetro ajustable de la <i>ecuación de Gordon-Taylor</i> .
q_i	Velocidad de enfriamiento i ($i = 1, 2$)
r	Radio.
r, r_{\max}	Deformación a flexión y deformación máxima permitida en el ensayo (5%) de acuerdo a la norma ASTM D 790M en materiales que no rompen.
r_e	Radio en la punta de la grieta o entalla.
r_p	Longitud o radio de la zona plástica en la punta de la grieta.
r_y	Radio de la zona plástica circular en la punta de la grieta del modelo de Irwin.
r_y	Deformación a la cedencia en flexión.
R_y	Longitud o extensión de la zona plástica en la punta de la grieta del modelo lineal de Dugdale.
R	Constante universal de los gases.
R^2	Coefficiente de regresión lineal
RI	Resistencia al impacto.
s	Longitud de arco de Γ (curvas <i>P-d</i>) asociadas a la integral- <i>J</i> .
s_B	Desplazamiento o deflexión a hasta el punto de ruptura en los <i>ensayos de impacto</i> .
$s_M, s_{0,5P}$	Desplazamiento hasta el punto de máxima carga y donde esta decae un 50% en los <i>ensayos de impacto instrumentado por caída de dardo</i> .
S	Distancia entre apoyo en un ensayo mecánico para una geometría de flexión en 3 puntos.
S	Tensión a flexión en tres puntos
$S_{5\%}$	Tensión a flexión en tres puntos para una deformación (r) del 5%.
S_{\max}, S_y	Tensión máxima y tensión a la cedencia bajo flexión en tres puntos.
SA	Recocidos por pasos (<i>Step o Stepwise Annealing</i>).
SAXS	Difracción de Rayos X de Ángulo Pequeño (<i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>)
SC	Cristalización por pasos (<i>Step o Stepwise Crystallization</i>).
SCB	Ramificaciones cortas de cadenas (Short-Chain Branch).
SCBD	Distribución de ramificaciones cortas de cadenas (Short-Chain Branch Distribution).
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).
SENB	Probeta con simple entalla lateral sometida a flexión en tres puntos (Single-Edge Notched Bending).
SENT	Probeta con simple entalla lateral sometida a tracción (Single-Edge Notched Tension).
SIST	Técnica de Segregación por Pasos Isotérmicos (<i>Stepwise Isothermal Segregation Technique</i>).
SN	<i>Ensayos de autonucleación</i> .
SNA	Nucleación y Recocidos Sucesivos (<i>Successive Nucleation/Annealing</i>).
SSA	Autonucleación y Recocidos Sucesivos (<i>Successive Self-nucleation/Annealing</i>).
t	Tiempo.
t_o, t_f, t_M, t_c	Tiempos característicos en los <i>ensayos de rebote</i> : inicial (o), final (f), en el punto de máxima carga (M) y de contacto (c).

T	Vector de tracción en la superficie externa del contorno Γ de la integral- J .
T	Temperatura.
T_a	Modulo de desgarro aplicado
T_b	Temperatura de transición dúctil-frágil.
T_c, T_{cc}	Temperatura de cristalización desde el fundido y temperatura de cristalización en frío.
$T_{c,o}, T_{cc,o}$	T_c onset determinada por <i>DSC</i> durante el enfriamiento y calentamiento, respectivamente.
T_{dm}	Modulo de desgarro del material
T_g	Temperatura de transición vítrea.
$T_{g,o}, T_{g,f}$	T_g onset y final determinada por <i>DSC</i> .
$T_{g,m}$	T_g a un 50% de la variación entálpica determinada por <i>DSC</i> .
$T_{g,M}$	Temperatura de transición vítrea de una mezcla.
$T_{g,Mi}$	Temperatura de transición vítrea de cada fase de una mezcla ($i = 1,2$).
T_m, T_m^o	Temperatura de fusión del polímero y temperatura de fusión en equilibrio para el cristal 100% cristalino.
$T_{m,i}, T_{m,f}$	Temperatura de fusión donde se inicia y termina la señal endotérmica de fusión en <i>DSC</i> .
$\tan \delta$	Factor de pérdida o tangente de pérdida ($= G''/G' = E''/E'$)
<i>TEM</i>	Microscopia Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>).
TMA	Tonelada Métricas Anuales.
<i>TREF</i>	Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elusión (<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i>).
T_s, T_{s1}	Temperatura de autonucleación en los <i>ensayos SN</i> y temperatura de autonucleación inicial en los <i>ensayos SSA</i> .
U_b, u_b	Consumo energético y densidad de energía hasta alcanzar ruptura en los <i>ensayos de tracción</i> .
U_e	Energía elástica almacenada durante el proceso de fractura.
U_F	Energía de fractura registrada durante un <i>ensayo de fractura</i> (área debajo de la curva $P-d$).
U_{inerc}, U_K	Contribución energética “parasitaria” por pérdidas por energía cinética y por efectos inerciales, respectivamente, en <i>ensayos LEFM</i> bajo condiciones de impacto.
U_N, u_N	Consumo energético y densidad de energía hasta el punto de inicio de flujo estable en los <i>ensayos de tracción</i> .
U_o	Energía inicial de impacto..
U_p	Energía potencial.
U_Q	Energía absorbida hasta el valor de carga de iniciación P_Q en los <i>ensayos LEFM</i> .
U_T	Energía total del sistema durante un proceso de fractura.
U_y, u_y	Consumo energético y densidad de energía hasta el punto de cedencia en los <i>ensayos de tracción</i> .
v, V	Volumen específico y volumen.
v^*, V^*	Volumen molar y volumen de activación del <i>modelo de Eyring</i> .
V_b	Velocidad del bastidor a tracción o flexión.
V_f	Volumen libre
v_i	Volumen específico del componente “i” en una mezcla ($i = 1, 2$).
w^*	Función densidad de energía de la integral- J .
w_e, W_e	Trabajo específico esencial de fractura (por unidad de área) y trabajo esencial de fractura en los <i>ensayos EWF</i> .
$w_e^I, w_{e,y}$	Trabajos específicos esenciales de fractura en la etapa de iniciación obtenidos a partir de los métodos de partición de w_F propuesto por Ferrer-Balas <i>et al.</i> y Karger-Kocsis <i>et al.</i>
w_F, W_F	Trabajo de fractura específico y trabajo de fractura (área de la curva $P-d$) en los <i>ensayos EWF</i> .
w_i, W_i	Trabajo específico esencial de iniciación (por unidad de área) y trabajo esencial de iniciación en los <i>ensayos EWF</i> propuesto por Mai y Cotterell.

w_{Ie}, w_{Ie}^*	Trabajo específico esencial de fractura (por unidad de área) en condiciones de deformación plana y cercano a tales condiciones.
w_p, W_p	Trabajo específico no esencial o plástico de fractura (por unidad de volumen) y trabajo no esencial o plástico en los <i>ensayos EWF</i> .
$w_p^I, w_{p,n}$	Trabajos específicos no esenciales de fractura en la etapa de propagación obtenidos a partir de los métodos de partición de w_F propuesto por Ferrer-Balas <i>et al.</i> y Karger-Kocsis <i>et al.</i>
W	Ancho del material, probeta o placa.
$W_{0,5P}$	Trabajo realizado al punto donde la carga máxima decae un 50% en los <i>ensayos de impacto instrumentado por caída de dardo</i> .
W_B	Trabajo realizado el punto de ruptura en la curva <i>P-t</i> en los <i>ensayos de impacto instrumentado</i> .
W_c	Trabajo realizado para propagar una grieta en un sólido elástico ideal.
W_I	Trabajo de iniciación obtenido a partir del método de partición de W_F propuesto por Ferrer-Balas <i>et al.</i> para los <i>ensayos EWF</i> en probetas DDENT.
W_{II}	Trabajo de propagación obtenido a partir del método de partición de W_F propuesto por Ferrer-Balas <i>et al.</i> para los <i>ensayos EWF</i> en probetas DDENT.
W_M	Trabajo realizado al punto de máxima carga en los <i>ensayos de impacto instrumentado por caída de dardo</i> .
W_n	Trabajo de propagación obtenido a partir del método de partición de W_F propuesto por Karger-Kocsis <i>et al.</i> para los <i>ensayos EWF</i> .
W_y	Trabajo de cedencia obtenido a partir del método de partición de W_F propuesto por Karger-Kocsis <i>et al.</i> para los <i>ensayos EWF</i> .
$WAXS$	Difracción de Rayos X de Ángulo Grande (<i>Wide-Angle X-Ray Scattering</i>)
Y_M, Y_i	Cualquier propiedad de una mezcla binaria (M) y del componente i ($i = 1, 2$).
x	Cociente entre la longitud de entalla y ancho de la probeta (a/W)
x_i	Fracción másica del componente “ i ” en una mezcla ($i = 1, 2$).
x'_i, x''_i	Fracción másica del componente “ i ” en la fase 1 y 2 de una mezcla inmiscible ($i = 1, 2$).
X_c	Cristalinidad másica
$X_{c,c}, X_{c,cc}$	Cristalinidad másica asociada a la cristalización desde el fundido y en frío medida por <i>DSC</i> , respectivamente.
$X_{c,m}$	Cristalinidad másica asociada a la fusión medida por <i>DSC</i> .
$X_{c,\rho}$	Cristalinidad másica medida por densidad.
\bar{X}_i	Fracción molar del componente “ i ”.
y	Distancia del eje neutro a la fibra externa en la cara a tracción en un <i>ensayo de flexión en 3 puntos</i> .
Z	Largo de probeta DDENT.
Z_0	Distancia entre mordazas en los <i>ensayos EWF</i> en probetas DDENT.
α	Constante de proporcionalidad geométrica que correlaciona βw_p con variación de la integral- J con el crecimiento de la grieta.
α_v	Coefficiente de expansión térmica.
β	Factor de forma del término no-esencial en <i>EWF</i> .
β^I, β^{II}	Factor de forma de los términos no-esenciales obtenidos al aplicar la partición de w_F propuesta por Ferrer-Balas <i>et al.</i>
β', β''	Factor de forma de los términos no-esenciales obtenidos al aplicar la partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i>
δ	Parámetro de solubilidad
δ	Ángulo de desfase en el análisis <i>DMTA</i> .
δ_c	<i>CTOD</i> crítico.
δ_{FPZ}	<i>CTOD</i> dentro de la zona interna del proceso de fractura en la técnica <i>EWF</i> .

δ_i	<i>CTOD</i> inicial.
δ_y	Alargamiento a la cedencia en la punta de la grieta (<i>CTOD</i>).
Δa	Variación del tamaño inicial de la grieta <i>a</i> en la determinación de la integral- <i>J</i> .
ΔC_p	Variación o salto entálpico medida por <i>DSC</i> en la región de transición vítrea
ΔE^*	Energía de activación del <i>modelo de Eyring</i> .
ΔG_M	Variación de la energía libre de Gibbs de mezcla.
$\Delta H_c, \Delta H_{cc}$	Entalpía o calor latente de cristalización desde el fundido y de cristalización en frío medida por <i>DSC</i> , respectivamente.
ΔH_m	Entalpía o calor latente de fusión medida por <i>DSC</i> .
ΔH_m^0	Entalpía o calor de fusión de un cristal 100% cristalino de un polímero.
ΔH_M	Variación de la entalpía de mezcla.
ΔL	Desplazamiento entre marcas en la zona de sección constante (<i>gage length</i>) en la probeta halterio.
ΔS_M	Variación de la entropía de mezcla.
ΔT	<i>Sobreenfriamiento</i> ($T_m^0 - T_c$)
ΔT_g	Ancho de la transición vítrea observada por <i>DSC</i> .
ϵ, ϵ_v	Deformación nominal y verdadera a tracción
ϵ_b	Deformación a la ruptura (nominal).
ϵ_N	Deformación a la estabilización del cuello o flujo en frío (nominal).
ϵ_o	Deformación aplicada en un <i>ensayo DMTA</i> (dentro de un rango viscoelástico lineal).
ϵ_y	Deformación a la cedencia (nominal).
ϕ_1, ϕ_2	Fracción volumétrica de los componentes 1 y 2.
ϕ_c	Cristalinidad volumétrica.
Φ	Factor geométrico o de forma adimensional función de (<i>a/W</i>) relacionado con la determinación de K_{Ic} .
γ	Energía libre superficial por unidad de área del material.
Γ	Línea de integración o contorno de la integral- <i>J</i> .
η	Factor de forma para la determinación de la integral- <i>J</i> .
λ	Relación de estiramiento ($e + 1$)
ν	Modulo o coeficiente de Poisson.
Θ	Factor geométrico o de forma adimensional función de (<i>a/W</i>) relacionado con la determinación de G_{Ic} .
ρ, ρ_c, ρ_a	Densidad del material, densidad de un cristal 100% cristalino y densidad en el estado amorfo.
ρ_M, ρ'_M	Densidad de las mezclas: medida y estimada.
σ	Tensión
$\sigma_b, \sigma_{b,n}, \sigma_{b,v}$	Tensión a la ruptura, tensión a la ruptura nominal y tensión a la ruptura verdadera.
σ_F	Tensión a la fractura.
σ_c	Tensión máxima (estimada) en la cara a compresión en una probeta ensayada a flexión en 3 puntos.
σ_{FPZ}	Tensión en la zona interna del proceso de fractura en la técnica <i>EPF</i> .
σ_{ij}	Componentes del tensor σ : normales ($i=j$) y de corte ($i \neq j$), con $i = 1, 2, 3$.
σ_m	Promedio de las tensiones máximas registrada en un <i>ensayo EPF</i> .
σ_{max}	Tensión máxima registrada en la curva <i>P-d</i> en un <i>ensayo EPF</i> .
$\sigma_{N,n}, \sigma_{N,v}$	Tensión de flujo (inicio de flujo en frío) nominal o ingenieril y verdadera a tracción uniaxial.
σ_o	Tensión nominal en un <i>ensayo DMTA</i> .
σ_v	Tensión verdadera a tracción uniaxial.
$\sigma_y, \sigma_{y,n}, \sigma_{y,v}$	Tensión a la cedencia, tensión a la cedencia nominal o ingenieril y tensión a la cedencia verdadera.
ω	Velocidad o frecuencia angular.

CAPÍTULO 1: **INTRODUCCIÓN**

1.1 PLANTEAMIENTO E INTERÉS

El **Poli(Etilén Tereftalato) (PET)** es un polímero termoplástico perteneciente a la familia de los poliésteres ampliamente usado en la producción de fibras, películas, empaques, envases, botellas y otras aplicaciones de carácter técnico. Hace 20 años era considerado un polímero ingenieril, pero en la última década se ha extendido notablemente en aplicaciones de uso general, siendo el integrante más reciente de los termoplásticos que forma el *grupo de polímeros de uso general de mayor consumo (commodities)*.¹

El PET se ha posicionado en el mercado de botellas y envases de cuerpo huecos, absorbiendo gran parte del mercado del Poli(Cloruro de Vinilo) (PVC), lo que ha marcado la tendencia mundial de su consumo, registrándose en los últimos cinco años un incremento de aproximadamente 47,5%. De esta cifra, destaca que el consumo global de botellas de PET tenía una participación cercana al 85% para 1998 y que se ve reducido a un 67% en el 2000, lo que sugiere un incremento importante en su consumo dirigido a otras aplicaciones tales como extrusión de películas, láminas y afines.

Un aumento más acentuado se registra en el mercado español en el lapso 1995-2000, el cual alcanzó los 207,6 millares de Toneladas Métricas Anuales (TMA) en el 2000, representando un aumento del 144%. Esto ha propiciado un incremento de la capacidad instalada para la producción de PET que ha pasado de 223,0 a 350,0 millares de TMA de 1997 al 2000; resaltando que en el año 1997 la capacidad utilizada alcanzó el 40,3% mientras que en el 2000 se ha duplicado alcanzando un 82,5%. Estadísticas recientes sobre la producción de embalaje y láminas en España indican para el año 2000 un consumo estimado en 3.150 TMA lo que representaría un incremento del 31% respecto al año 1995, manteniendo un ritmo promedio de crecimiento interanual de aproximadamente un 15% desde 1997 [1].

En el año 1998, el CENTRE CATALÀ DEL PLÀSTIC (CCP, Terrassa) detectó una serie de necesidades del sector productor español de láminas de PET, a saber:

- Mejorar el desempeño mecánico y térmico de las láminas de PET, típicamente producidas a partir de grados copolímeros, en especial, la *Resistencia al Impacto (RI)* y a la distorsión termomecánica.
- Incrementar la resistencia a variaciones en propiedades por efecto de factores ambientales, en particular, al deterioro por exposición a la luz natural.

¹ *Commodities*: Polietilenos (PE), Polipropilenos (PP), Poliestireno (PS), PS de Alto Impacto (HIPS) y PVC.

- Obtener láminas transparentes con espesores mayores a 4 mm, empleando los grados comerciales de PET copolímeros que son destinados a la elaboración de láminas de espesores menores o iguales a 2 mm, debido a su tendencia a cristalizar con la consecuente pérdida en propiedades ópticas.

En lo referente al último punto, la industria recurre a usar un “PET copolímero” con un mayor contenido de comonomero u otro tipo de copolímeros de poliésteres aromáticos.² Sin embargo, es de interés para el transformador tanto por costos, como por manejo de material, control de inventario y condiciones operativas, poder emplear un grado que permita la producción de láminas en una amplia gama de espesores (de 0,5 a 8,0 mm).

Por todo lo anterior, el interés del presente estudio doctoral recae en dos aspectos. **Desde un punto de vista técnico**, se busca explorar la posibilidad de modificar parcialmente al PET vía mezclado “reactivo” con otros polímeros, que orienten al desarrollo de productos que permitan ofrecer alternativas para solventar las limitaciones de desempeño mencionadas. En este caso se ha optado por la adición, en bajas proporciones, de sistemas poliméricos basados en Bisfenol-A: el Poli(Carbonato de Bisfenol-A) (PC) y el Poli(Hidroxi Éter de Bisfenol-A) (PHEB), esta última mejor conocida como resina *Phenoxy*.

Desde un punto de vista académico y científico, se desea contribuir al entendimiento de la relación estructura-propiedades de las mezclas, en especial, las propiedades mecánicas y térmicas. De especial interés son las propiedades mecánicas ya que se ha identificado pocos trabajos sobre las evaluaciones de dichas propiedades en mezclas PET/PC, y menos aún, en lo referente a estudios de *Mecánica de la Fractura*.

² Estos grados de PET y otros tipos de copoliésteres aromáticos (ej. PETG) tienden a ser importados.

1.2 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL MEZCLADO DE POLÍMEROS

Por muchos años, uno de los objetivos principales de la ciencia y tecnología de polímeros ha sido el desarrollo de nuevos polímeros o variantes químicas de los ya existentes, a partir del uso de nuevos monómeros o procesos de polimerización. Sin embargo, esta vía llega a ser costosa, requiere de mayor tiempo y no siempre conduce a la obtención de propiedades finales satisfactorias. Lo anterior ha fomentado el desarrollo de mezclas a partir de polímeros ya existentes (*polimezclas*) bajo condiciones económicamente viables y tecnologías de procesamiento productivas, aunado al interés por promover el reciclaje de desechos plásticos, con la idea de obtener materiales con propiedades razonables que permiten solventar las deficiencias de desempeño de los componentes puros en sus aplicaciones típicas, o extendiéndose su uso a nuevas aplicaciones [2-6].

Desde un punto de vista termodinámico, pueden distinguirse varios tipos de *polimezclas*: **miscibles**, **inmiscibles** y **parcialmente miscibles**. Se consideran miscibles aquellas que presentan propiedades propias de sistemas monofásicos, mientras que aquellas parcialmente miscibles exhiben ventanas o rangos de carácter monofásico en función de la composición de mezcla y temperatura [5,6].

La miscibilidad de una mezcla viene determinada por su *variación de la energía libre de Gibbs*, ΔG_M , definida como:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1.2.1)$$

donde ΔH_M y ΔS_M son las variaciones entálpica y entrópica de la mezcla, respectivamente, y T la temperatura absoluta; siendo una de las condiciones necesarias para que exista miscibilidad que la ΔG_M sea negativa y que para una temperatura y presión (p) dadas se cumpla que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial X_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.2.2)$$

donde \bar{X}_i es la fracción molar del componente "i" [2,6]. Esto indica que existe una dependencia con la composición de mezcla y que cualquier transición de una fase a dos fases viene determinada por fuerzas de carácter termodinámico y no depende, por ejemplo, de la extensión o intensidad del mezclado involucrado [7].

Los términos entrópicos y entálpicos pueden ser expresados, según la *teoría de soluciones de Flory-Huggins*, como:

$$\Delta S_M = - R (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1.2.3)$$

$$\Delta H_M = R T \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad (1.2.4)$$

donde n es el número de moles del componente "i" ($i = 1,2$), R la constante universal de los gases y χ_{12} el *parámetro de interacción de Flory-Huggins*, que se considera independiente de la concentración y dependiente tanto de los *parámetros de solubilidad* (δ) de los componentes

como de la temperatura expresándose como:

$$\chi_{12} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1.2.5)$$

Ahora bien, si se considera con atención las expresiones anteriores, se observa que lograr un mínimo para la ΔG_M dependería particularmente de la ΔS_M . No obstante, al examinar ΔS_M definida por la ec. 1.2.3 para el caso de mezclas de polímeros, se debe tomar en cuenta su alta masa molecular (MW), por lo que los valores de n_1 y n_2 se hacen despreciables y, por ende, el valor de la ΔS_M . De lo anterior se desprende que la condición inicial de miscibilidad dependa de la ΔH_M , es decir, de las posibles interacciones específicas entre los componentes, viéndose obstaculizada por la alta MW de los sistemas poliméricos [2,7,8].

La existencia de miscibilidad total o parcial no es una condición imprescindible y necesaria para obtener mezclas con un buen balance de propiedades finales. En las mezclas inmiscibles, la identidad y propiedades de los componentes puros se mantiene en buena medida, esperando que se conjuguen de tal manera que el material resultante conserva o mejora las propiedades de interés de los componentes, mientras se minimizan las desfavorables. De aquí surge el concepto de **compatibilidad**, aplicado a aquellas mezclas inmiscibles (aunque extendido a mezclas parcialmente miscibles) que presentan mejores propiedades que los componentes puros [3-7,9].

Dependiendo de la naturaleza de los componentes participantes, su proporción, la relación de viscosidades entre ellos a la temperatura de mezclado, condiciones de mezclado, de la temperatura final de uso, de la tensión interfacial y del nivel de adhesión entre las fases, las mezclas inmiscibles suelen presentar dos tipos de morfología atendiendo a las características espaciales de las fases presentes: *Dispersa* y *Co-continúa*.

El comportamiento mecánico siempre ha sido un aspecto de mucho interés en el caso de polimezclas, el cual es fuertemente dependiente de morfología de la mezcla, en particular, de las características finales de la fase dispersa: tamaño promedio, forma y distribución y distancia entre partículas. Algunos autores establecen, pareciendo razonable, que aquellas mezclas que presentan una dispersión homogénea de la fase dispersa pueden desarrollar una distribución uniforme del estado de tensiones y deformaciones al ser solicitadas mecánicamente, no así en sistemas estratificados o con fases coalescentes. No obstante, se debe tener presente que si el tamaño de la fase dispersa es muy reducido, podría actuar como concentrador de tensiones, por lo que se plantea que existe un tamaño crítico de fase dispersa que favorece una acción reforzante y que dependerá de la naturaleza de la matriz de la mezcla [10,11].

En el estudio del *grado de compatibilidad* alcanzado por una mezcla binaria se suele considerar, como punto de referencia, una simple **Ley Aditiva de Mezcla (LAM)**, definida matemáticamente como:

$$Y_M = x_1 Y_1 + x_2 Y_2 \quad \text{ó} \quad Y_M = \phi_1 Y_1 + \phi_2 Y_2 \quad (1.2.6)$$

donde x ó ϕ es la fracción másica o volumétrica, respectivamente; e Y la propiedad de interés de la mezcla (M) y de los componentes "i" ($i = 1$ y 2). La representación gráfica de dicho modelo

(Figura 1.2.1), puede llegar a revelar desviaciones positivas, negativas o un comportamiento mixto de la propiedad en cuestión con la composición. No obstante, para dictaminar si estas desviaciones son favorables o no, se debe tomar en cuenta qué se desea lograr en una propiedad determinada al realizar el mezclado de dos polímeros [2,7,10].

En líneas generales, para mezclas parcialmente miscibles, el nivel de adhesión entre las fases tiene un importante efecto en el comportamiento mecánico de las mezclas. Se plantea que si el grado de interacción es leve, la capacidad del sistema para soportar sollicitaciones mecánicas se reduce, reflejándose como una desviación negativa de la LAM, incluso pudiendo exhibir una resistencia mecánica inferior respecto a los componentes puros.

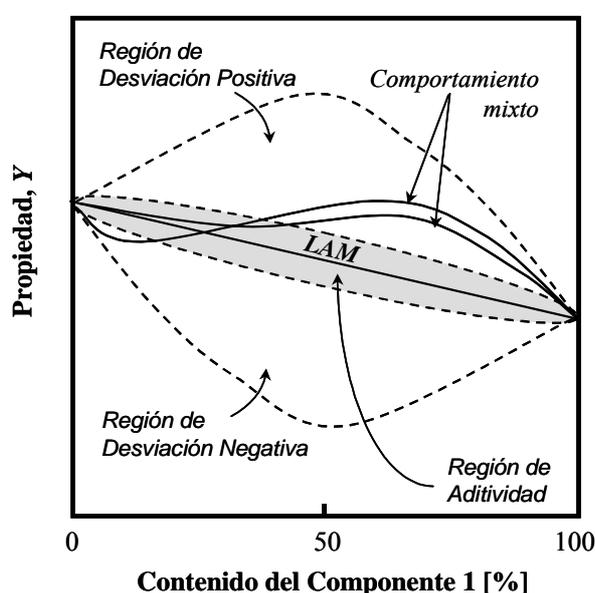


Figura 1.2.1: Comportamientos posibles de una propiedad de la mezcla en función de la composición de mezcla.

1.3 ANTECEDENTES DE MEZCLAS PET CON POLÍMEROS BASADOS EN BISFENOL-A

Dada la regularidad estructural que presenta la unidad repetitiva del PET (Figura 1.3.1), éste muestra una alta tendencia a cristalizar; sin embargo, la presencia del anillo aromático hace que la cristalinidad (X_c) alcanzada dependa fuertemente de la velocidad de enfriamiento [12-13].

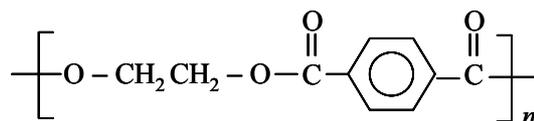


Figura 1.3.1: Unidad repetitiva del PET.

Al enfriar bruscamente desde el “fundido” se obtiene un producto final prácticamente amorfo ($X_c \cong 0$), con una excelente transparencia, una alta calidad superficial y una aceptable tenacidad. Si posteriormente es calentado a temperaturas iguales o superiores a su **temperatura de transición vítrea** (T_g) y dependiendo del tiempo del tratamiento, se induce una cristalización desde el estado sólido (*cristalización en frío*), generando distorsión dimensional, contracción, opacidad e incremento de rigidez, hecho que limita su máxima temperatura de servicio. Cuando se requieren piezas inyectadas o láminas extrudidas transparentes con espesores superiores a los 5-6 mm, la baja conductividad térmica inherente imposibilita la obtención de piezas con características amorfas, lográndose sólo alcanzar tales productos cuando se emplean copoliésteres no cristalizables o a lo sumo con limitada capacidad de cristalización [12-15].

La existencia de un gran número grupos funcionales reactivos en su unidad repetitiva ha abierto las puertas al mezclado con otros sistemas poliméricos “reactivos” (otros poliésteres, PC, poliamidas –PA–, poliarylato –PAr– y polímeros funcionalizados), ya que durante el proceso pueden presentarse *reacciones de intercambio* entre los grupos reactivos existentes (*transesterificación*, en el caso de poliésteres) que pueden generar copolímeros en bloque, en una primera etapa, o al azar, si se alcanza grandes extensiones de reacción [16-22].

El copolímero formado afecta el comportamiento de las fases y como resultado de ello, influye en las propiedades del fundido y del estado sólido, por lo que muchos estudios se han centrado en la identificación y control de estas reacciones, así como evaluar su efecto sobre las propiedades del sistema [16-42]. La transesterificación y la naturaleza del copolímero formado en mezclas de poliésteres, dependen de la miscibilidad y compatibilidad inicial entre los componentes y de las condiciones de mezclado: temperatura, tiempo y método de mezclado, viscosidad del sistema, presencia de trazas de catalizadores empleados en la polimerización, adición de catalizadores externos o inhibidores.

1.3.1 MEZCLAS PET/PC

El PC es considerado por algunos autores como un poliéster caracterizado por ser un polímero básicamente amorfo con una alta T_g entre 140-150°C. Por la combinación de su

excelente tenacidad, atribuida a su alto volumen libre (V_f) por debajo de su T_g , alta rigidez, buenas propiedades ópticas (transparencia) y estabilidad dimensional, ha sido considerando como una de los primeros termoplásticos a emplear para buscar mejorar la *Resistencia al Impacto (RI)* de muchos polímeros vía mezclado [12,43].

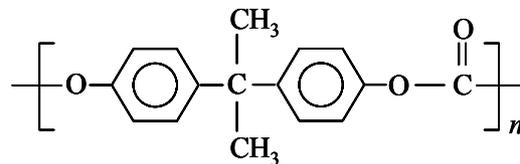


Figura 1.3.2: Unidad repetitiva del Poli(Carbonato de Bisfenol-A) (PC).

A partir de la revisión bibliográfica llevada a cabo, varios aspectos generales pueden mencionarse sobre la transesterificación entre PET y PC y su efecto sobre la miscibilidad y comportamiento térmico del sistema:³

- (a) En ausencia de las reacciones de transesterificación estas mezclas muestran inmiscibilidad (posibilidad de detectar dos transiciones vítreas) y que de existir alguna ésta se presenta para composiciones ricas en PET [17-21,25-30].
- (c) La miscibilidad total o parcial sólo se alcanza al promover la transesterificación (ej. uso de catalizadores, mezclado en fundido), ocasionando la modificación en mayor o menor grado tanto de la T_g respecto a los componentes individuales como reduciendo la capacidad de cristalización respecto al PET [26-28,30-33].
- (d) La reacción de intercambio que preferencialmente ocurre en el estado fundido es la transesterificación directa entre los grupos éster ($-\text{COO}-$) de la cadena del PET y grupos carbonato ($-\text{OCOO}-$) de la cadena del PC bajo condiciones de no equilibrio químico [16-21,25,30].
- (e) Altas temperaturas de mezclado ($\geq 280^\circ\text{C}$) o largos períodos de procesamiento, e inclusive, la existencia de trazas de catalizadores empleados en la polimerización del PET promueven dichas reacciones [19,20,32,35,38].
- (f) El producto directo de la transesterificación entre el PET y el PC es un copolímero que presenta una alta irregularidad estructural, pudiendo actuar como agente emulsificante/compatibilizante de las fracciones sin reaccionar de estos polímeros [19-25,31-34].

En la literatura se han encontrado escasas referencias en cuanto al estudio de propiedades mecánicas “clásicas” (ej. *RI*, Tracción) [26,27,36-40] y práctica inexistencia de aquellos relacionados con la evaluación de parámetros cuantitativos y fractográficos de la fractura (*Mecánica de la Fractura*) [23,24]. Un resumen de los resultados más importantes presentados al

³ Véase Sección 2.2 para detalles adicionales sobre la transesterificación entre PET y PC.

respecto se presentan en la Tabla 1.4.1 y al revisarla, tomando en cuenta las condiciones de preparación de las mezclas y sus características finales (ej. X_c , miscibilidad) así como al comparar las conclusiones de dichos trabajos, no es fácil establecer una tendencia definitiva sobre el comportamiento mecánico de las mezclas PET/PC. No obstante, de forma general se puede enumerar las siguientes observaciones:

- Las mezclas exhiben un comportamiento dúctil al ser ensayadas a tracción.
- El **módulo elástico** (E) aumenta si hay miscibilidad mientras que decae si hay miscibilidad parcial o inmiscibilidad.
- La **tensión a la ruptura** (σ_b) aumenta independientemente de la miscibilidad de la mezcla, sin existir una relación clara para la **deformación a la ruptura** (ϵ_b).
- Mejora en RI en todo los casos, y en especial, si se adiciona un modificador de impacto (ej. caucho tipo core-shell).

1.3.2 MEZCLAS DE PET/PHEB

El PHEB o resina *Phenoxy*, es un polímero básicamente amorfo que también se obtiene a partir del Bisfenol-A, que a diferencia del PC presenta un grupo hidroxilo ($-OH$) como sustituyente que actúa como punto reactivo principal además del segmento alifático entre las unidades de Bisfenol-A (Figura 1.3.3), lo que hace que presente una T_g inferior ($90-95^\circ C$). Posee una alta rigidez y sensibilidad a la entalla, por lo que la RI Izod es baja en contraste con su alta RI por caída de dardo [12].

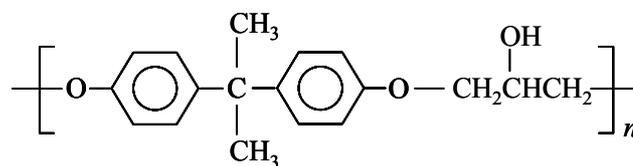


Figura 1.3.3: Unidad repetitiva del PHEB ($n \approx 100$) [12].

En lo que respecta a estudios sobre mezclas de PET/PHEB escasos trabajos han sido identificados y todos ellos relacionados tan sólo con el estudio de la miscibilidad y/o posible reactividad de estos sistemas. Como una primera referencia se puede citar el trabajo realizado por Robeson y Furtek [44] quienes estudiaron mezclas de Poli(Butilén Tereftalato) (PBT) con PHEB preparadas por extrusión en todo el rango de composiciones, indicando una aparente miscibilidad según los resultados calorimétricos y ópticos que obtuvieron. Proponen que dicha situación puede ser consecuencia de interacciones específicas entre el grupo hidroxilo ($-OH$) del PHEB que actúa como donador de protones y el grupo carbonilo ($-CO-$) del PBT como receptor de protones, sin hacer mención de posibles reacciones de intercambio.

Tabla 1.4.1: Cuadro resumen de los trabajos reportados sobre propiedades mecánicas en mezclas PET/PC

Autores Año [Ref.]	Contenido de PC y otros [%] ¹	Mezclado y Moldeo	Prop. Mecánicas Evaluadas y Variables	Resultados ^{2,3}	Observaciones
Murff <i>et al.</i> (1984) [26]	PC: 0-100	<ul style="list-style-type: none"> Extrusión Inyección 	<ul style="list-style-type: none"> Tracción: <ul style="list-style-type: none"> E a 2,5 mm/min Otras propiedades a 50 mm/min 	Contenido de PC \uparrow : <ul style="list-style-type: none"> $E\downarrow$ LAM(-), leve a alto contenido PC. σ_y: 0-35% sigue LAM, >35% LAM(-) fuerte. $\sigma_b\uparrow$ LAM. $\epsilon_b\uparrow$ LAM(+) fuerte. 	<ul style="list-style-type: none"> Evidencias de miscibilidad sólo en mezclas ricas en PET. X_c: PET \approx 18%, mezclas \approx 10%. Indican que existe una buena interacción tendiente a favorecer la miscibilidad, por ende, las propiedades obtenidas. No hacen referencia a mecanismo de deformación.
Chen y Birley (1985) [27]	PC: 0, 20, 60 y 100	<ul style="list-style-type: none"> Extrusión monohusillo a 15 rpm. Inyección, molde entre 70-80°C 	<ul style="list-style-type: none"> Tracción a 50 mm/min y 20°C. RI Charpy: Efecto radio de entalla en pro-betas de 3 mm de espesor. Efecto recocido. 	Contenido de PC \uparrow : <ul style="list-style-type: none"> No recocidas: <ul style="list-style-type: none"> $\epsilon_y\uparrow$ LAM(-). $\sigma_y\uparrow$ LAM(+). $\epsilon_y\pm$ constante. $\sigma_b\uparrow$, PC no rompe. RI\uparrow independientemente del radio de entalla. Sin entalla, no rompen. Recocidas: <ul style="list-style-type: none"> ϵ_y y $\sigma_y\downarrow$, ϵ_y y RI\uparrow. 	<ul style="list-style-type: none"> DSC y DMTA muestran evidencias de inmiscibilidad. No hacen mención a las relajaciones secundarias (subambiente). Presuponen muestras amorfas. PET recocido es frágil (no hay cedencia), pierde comportamiento dúctil pero no así las mezclas. RI\uparrow con PC\uparrow es más sensible si el radio de la entalla es mayor. Recocido disminuye diferencia en RI con diferentes entalla. PC recocido no rompe.

1: Contenido de PC en una mezcla binaria PET/PC y contenido de otros componentes es respecto al 100% de la mezcla binaria PET/PC.

2: LAM: Ley Aditiva de mezcla, que puede ser positiva (+) o negativa (-). Disminución = \downarrow o aumento = \uparrow de la propiedad indicada.

3: Propiedades: Módulo de Young (E), tensión a la cedencia (σ_y), tensión a la ruptura (σ_b), deformación a la cedencia (ϵ_y), deformación a la ruptura (ϵ_b), resistencia al impacto (RI), módulo de flexión (E_b), temperatura de transición dúctil-frágil (T_b), velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y volumen de activación del modelo de Eyring (v^*).

Tabla 1.4.1: Continuación...

Autores Año [Ref.]	Contenido de PC y otros [%] ¹	Mezclado y Moldeo	Prop. Mecánicas Evaluadas y Variables	Resultados ^{2,3}	Observaciones
Liao y Chang (1994) [23]	<ul style="list-style-type: none"> • PC: 40 • Caucho terpolímero "core-shell" butilacrilato metil-metacrilato: 0-20 	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusión doble husillo 260-265°C. • Inyección 	<ul style="list-style-type: none"> • RI Izod. Efectos evaluados: <ul style="list-style-type: none"> - Temperatura - Radio de entalla. - Masa molecular del PET y PC - Extrusión: rpm. - Presión de inyección. • Tracción: 1 a 500 mm/min. • Flexión. 	<ul style="list-style-type: none"> • En general, tenacidad \uparrow y sensibilidad a la entalla \downarrow con la adición del terpolímero $\Rightarrow T_b \downarrow$ • Contenido de caucho \uparrow: <ul style="list-style-type: none"> - σ_y (50 mmmin) y $E_b \downarrow$. - ϵ_b sin variación. - Eyring: sensibilidad de σ_y con $\epsilon \downarrow \Rightarrow v^* \uparrow$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Como antecedente citan que las mezclas PET/PC tienden a exhibir fragilidad y alta sensibilidad a la entalla, de ahí el interés por usar un modificador de impacto. • No consideran miscibilidad. • Presencia de un mecanismo de deformación vía cedencia por cizalla, tanto difusa como localizada.
Abis <i>et al.</i> (1994) [37]	PC: 0-100	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusión doble husillo a 285°C. • Inyección a 285°C y moldeo a 80°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tracción.. • RI Izod.. • RI caída de dardo. 	<p>Contenido de PC \uparrow:</p> <ul style="list-style-type: none"> • $\sigma_y \uparrow$ LAM. • $\epsilon_b \uparrow$ LAM(+) asimétrica y fuerte, máximo de 600% con 20% PC. PET presenta un valor muy bajo: 8-10%. • RI Izod \uparrow levemente hasta 80%, brusco $> 80\% \Rightarrow$ LAM(-) fuerte • RI Dardo \uparrow levemente, LAM(+) compleja: dos máximos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Comportamiento dúctil bajo tracción. • Transesterificación \Rightarrow miscibilidad parcial, promueve una buena adhesión interfacial. • No hacen referencia a la posible X_c de las muestras. • Los resultados de tracción les lleva a aseverar que hay una clara compatibilidad mecánica. • No hacen referencia a micromecanismos de deformación.

1: Contenido de PC en una mezcla binaria PET/PC y contenido de otros componentes es respecto al 100% de la mezcla binaria PET/PC.

2: LAM: Ley Aditiva de mezcla, que puede ser positiva (+) o negativa (-). Disminución = \downarrow o aumento = \uparrow de la propiedad indicada.

3: Propiedades: Módulo de Young (E), tensión a la cedencia (σ_y), tensión a la ruptura (σ_b), deformación a la ruptura (ϵ_b), resistencia al impacto (RI), módulo de flexión (E_b), temperatura de transición dúctil-frágil (T_b), velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y volumen de activación del modelo de Eyring (v^*).

Tabla 1.4.1: Continuación...

Autores Año [Ref.]	Contenido de PC y otros [%] ²	Mezclado y Moldeo	Prop. Mecánicas Evaluadas y Variables	Resultados	Observaciones
Kwon y Chung (1995) [36]	<ul style="list-style-type: none"> • PC: 50 • Cristal líquido de poliéster (LCP): 0-66 	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusión doble husillo a 300°C. • Obtención de fibras por reometría a 300°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efecto de la relación de estirado de la fibra. • Tracción a 10 mm/min. 	Contenido de LCP↑: • En general, E y σ_y ↑ LAM (+) hasta 10% LCP, luego ↓ LAM(-). • ϵ_b ↓ LAM(-).	<ul style="list-style-type: none"> • Las propiedades tensiles son sensibles a la relación de estirado. • Relación de estirado ↑ mejora levemente propiedades tensiles. • Pérdida de propiedades causadas por formación de una fase de LCP, pero si se ve orientada en la matriz PET/PC mejora propiedades.
García <i>et al.</i> 2001 [38]	PC: 30	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusión doble husillo a 300°C. • Inyección a 295°C, molde a 13°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efectos tiempo de mezclado: uso de 13, 30 y 50 rpm. • Tracción a 10 mm/min y 23°C. • RI Izod. 	<ul style="list-style-type: none"> • A tiempos de mezclado intermedios: <ul style="list-style-type: none"> - σ_b y RI alcanzan valores máximos apreciables. - E y σ_y incrementa levemente. 	<ul style="list-style-type: none"> • DSC: $X_c < 2-3\%$. Desprecian su efecto sobre las propiedades mecánicas. • Competencia entre reacciones de degradación del PET (bajo rpm) y transesterificación (altos rpm).
Kong y Hay (2002) [38]	<ul style="list-style-type: none"> • PC: 0-50. • Con y sin catalizador (cat) de trans-esterif. a base de lantano 	<ul style="list-style-type: none"> • Extrusión doble husillo a 305°C y 100-150 rpm • Placas obtenidas por compresión a 280°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Tracción a 2 mm/min, espesor probeta 0,8 mm, 23°C. • Impacto tracción a 3,5 m/s, 23°C. 	<ul style="list-style-type: none"> • Comportamiento dúctil a tracción. • Contenido de PC↑: <ul style="list-style-type: none"> - s/cat.: E ↓ LAM(-); c/cat.: E ↑ LAM(+). - ϵ_b, σ_b ↓ LAM(-), todas. - RI ↑ LAM(-), todas. 	<ul style="list-style-type: none"> • DSC: $T_g \Rightarrow$ s/cat.: Inmiscibilidad y c/cat. \Rightarrow miscibilidad parcial. • Muestras amorfas. • LAM(-) en mezclas c/cat. son las más leve. • No se menciona mecanismos de deformación

1: Contenido de PC en una mezcla binaria PET/PC y contenido de otros componentes es respecto al 100% de la mezcla binaria PET/PC.

2: LAM: Ley Aditiva de mezcla, que puede ser positiva (+) o negativa (-). Disminución = ↓ o aumento = ↑ de la propiedad indicada.

3: Propiedades: Módulo de Young (E), tensión a la cedencia (σ_y), tensión a la ruptura (σ_b), deformación a la cedencia (ϵ_y), deformación a la ruptura (ϵ_b), resistencia al impacto (RI), módulo de flexión (E_b), temperatura de transición dúctil-frágil (T_b), velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y volumen de activación del modelo de Eyring (v^*).

Tabla 1.4.1: Continuación...

Autores Año [Ref.]	Contenido de PC [%] ²	Mezclado y Moldeo	Prop. Mecánicas Evaluadas y Variables	Resultados	Observaciones
Pesetskii <i>et al.</i> (2002) [40]	PC: 0-100	<ul style="list-style-type: none"> Extrusión mono husillo a 275°C. Inyección a 265°C. 	<ul style="list-style-type: none"> Tracción espesor de 3 mm. RI Charpy espesor de 4 mm. Efecto de temperatura en RI. 	<p>Contenido de PC ↑:</p> <ul style="list-style-type: none"> σ_y ↑ LAM(+) fuerte y asimétrica (máx en 70%). RI ↑ LAM hasta 70%, LAM(+) leve PC >70%. RI mejora más a temperaturas entre las T_g de ambos y dependiendo de la composición. 	<ul style="list-style-type: none"> Inmiscibilidad pero en presencia de interacciones fuertes en la interfase. La transición β disminuyen con PC ↑ (ej. -55 a -85°C con 30% PC). Mejora de RI a altas temperaturas la justifican como consecuencia de que el PC se encuentra en un estado altamente elástico.
Wu <i>et al.</i> (2000) [24]	<ul style="list-style-type: none"> PC: 50. Caucho copolímero de E-GMA-MA (Core-Shell): 0-15 	<ul style="list-style-type: none"> Extrusión doble husillo a 280°C. Moldeo no especificado 	<ul style="list-style-type: none"> Efecto: variación de la secuencia de adición de componentes. Tracción a 10 mm/min. RI Charpy: -80 a 25°C a 2,96 m/s; 3,2 mm de espesor con agudización de entalla EWf en modo SENB a impacto.. 	<ul style="list-style-type: none"> E y σ_y no se ven apreciablemente afectadas. El copolímero no tiene efecto entenededor por debajo de su T_g y por encima de ella aumenta tenacidad con aumento del contenido del copolímero. No hay relación clara del efecto de la secuencia del mezclado. La tenacidad es altamente dependiente de la morfología de la mezcla. 	<ul style="list-style-type: none"> E-GMA-MA: caucho etileno-glicidil metacrilato-metacrilato. Indican que no usaron ningún inhibidor de las reacciones de transesterificación, por 2 razones: (a) no inhibir las reacciones esperadas entre el caucho y PET o PC, y (b) la transesterificación puede mejorar la adhesión interfacial del PET y PC y así mejorar propiedades mecánicas. Plantean un mecanismo de refuerzo que combina cavitación de la fase elastomérica y cizalla de la matriz.

1: Contenido de PC en una mezcla binaria PET/PC y contenido de otros componentes es respecto al 100% de la mezcla binaria PET/PC.

2: LAM: Ley Aditiva de mezcla, que puede ser positiva (+) o negativa (-). Disminución = ↓ o aumento = ↑ de la propiedad indicada.

3: Propiedades: Módulo de Young (E), tensión a la cedencia (σ_y), tensión a la ruptura (σ_b), deformación a la cedencia (ϵ_y), deformación a la ruptura (ϵ_b), resistencia al impacto (RI), módulo de flexión (E_b), temperatura de transición dúctil-frágil (T_b), velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) y volumen de activación del modelo de Eyring (v^*).

En contraposición, Seymour y Zehner [45] no apoyan la propuesta que una interacción específica entre poliésteres tereftálicos y PHEB sean la única responsable de la miscibilidad del sistema. Estos autores presentan un estudio de mezclas de PHEB con poliésteres basados en tereftalato, donde se incluye al PET, preparando las mezclas por extrusión y examinando la T_g mediante *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, detectando en todos los sistemas dos T_g . En ningún caso, en ambos trabajos mencionados se hace referencia a reacciones de intercambios.

Eguiazábal e Iruiñ [46] evaluaron la miscibilidad de mezclas PET/PHEB y PBT/PHEB a través de *DSC*, detectando la presencia de dos T_g en las mezclas con PET y de una única T_g en el caso del PBT, lo que sugiere inmiscibilidad y miscibilidad, respectivamente, apoyando los resultados previos obtenidos por Seymour y Zehner [45]. Hacen referencia al papel de las posibles reacciones de intercambio para promover la miscibilidad en las mezclas; sin embargo, no observan variaciones en la **temperatura de cristalización y fusión** (T_c y T_m) de la fase de PET de las mezclas.

Porter y Wang [19] citan que el mezclado de PET y PHEB a una temperatura levemente superior a la T_m del PET no muestra evidencias de transesterificación, presentándose una separación de fases y un incremento de la velocidad de cristalización del PET. Pero si el tiempo de residencia durante el mezclado es incrementado se promueven las reacciones de intercambio, suprimiendo apreciablemente la cristalización del PET.

Resultados similares son presentados por Cortázar *et al.* [47] en el estudio del comportamiento térmico de mezclas PET/PHEB, planteando que las reacciones de transesterificación conducen a la formación de copolímeros en injerto (formación de ramificaciones largas) y entrecruzamientos, coincidiendo con lo propuesto por Choi *et al.* [48] en sistemas equivalentes (PHEB/Copoliéster tipo cristal líquido), quienes además indican que dicho copolímero aumenta la adhesión entre las fases mejorando las propiedades mecánicas.

1.4 OBJETIVOS

Sobre la base de los planteamientos y antecedentes presentados, el presente trabajo doctoral tiene como objetivo principal **contribuir al conocimiento de la relación estructura-propiedades de mezclas de PET con sistemas poliméricos basados en Bisfenol-A como componentes minoritario**. Para ello se establecen los siguientes objetivos específicos:

1) *Caracterización morfológica y estructural del sistema resultante*

- Identificación la posible naturaleza bifásica de las mezclas soportado por evaluaciones preliminares (inspección visual) y *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*
- Determinación de las estructuras generadas, el grado de interacción entre los componentes y la extensión de las posibles reacciones de transesterificación mediante *espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (ft-IR)*

2) *Determinación de propiedades de interés tecnológico-industrial asociadas a la temperatura*

Estudiar el efecto del contenido de PC y PHEB sobre la *Temperatura de Reblandecimiento Vicat*, la *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* y la fluidez en el estado fundido evaluada a través del *Índice de Fluidez Volumétrico (MVR)*.

3) *Caracterización del comportamiento calorimétrico*

Usando técnicas como *Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)* y *Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA)* se plantea un estudio que cubre varios aspectos:

- Corroborar el grado de miscibilidad, interacción y modificación química alcanzados.
- Evaluar el efecto por acumulación de historia térmica del método y condiciones del moldeo empleado en la fabricación de probetas sobre las propiedades térmicas.
- Explorar la aplicabilidad del fraccionamiento térmico por *DSC*, usando la técnica de *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)*, para examinar los cambios estructurales del PET en el caso de mezclas.

5) *Caracterización del comportamiento mecánico*

Evaluar el efecto de la adición de la fase polimérica basada en Bisfenol-A sobre los parámetros mecánicos clásicos a través de ensayos a bajas y altas velocidades de sollicitación.

6) *Comportamiento mecánico a la fractura (Mecánica de la Fractura)*

Determinar los parámetros intrínsecos del proceso de fractura tanto a bajas como altas velocidades de sollicitación, empleando el(los) criterio(s) postulado(s) en la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)*, y *Post-Cedencia (PYFM)*. Paralelamente y aplicando técnicas de *Microscopia Óptica por Reflexión (MOR)* y *SEM*, establecer las posibles modificaciones en los micromecanismos de deformación en función de la composición.

CAPÍTULO 2:

ASPECTOS TEÓRICOS

Dado el especial énfasis que ha tenido el estudio del comportamiento térmico de mezclas de PET con polímeros reactivos, sobre todo en lo referente al estudio de la fase cristalina, se ha considerado oportuno realizar una revisión de los aspectos referente a las transiciones que presentan los polímeros en dicho estado. Seguidamente se hace referencia a los tipos de reacciones de intercambio que se pueden presentar en el mezclado en fundido de PET con PC. Finalmente, se presentan un subcapítulo dedicado al comportamiento mecánico desde el punto de vista de micromecanismos de deformación involucrados para concluir con los planteamientos fundamentales en que se basan las diferentes teorías postuladas para la evaluación del comportamiento a fractura de sistemas poliméricos.

2.1 CRISTALIZACIÓN Y FUSIÓN EN POLÍMEROS

La capacidad de cristalización de un polímero viene determinada por la *regularidad estructural* que presenta su cadena principal; no obstante, aunque exhiba dicha regularidad, en la práctica la densidad de un polímero considerado como “cristalino” es inferior a la que podría determinarse considerando los parámetros de la celda cristalográfica que definiría la disposición de los átomos en el cristal, lo que hace pensar en una gran proporción de defectos y/o zonas “no ordenadas”, hablándose así de **polímeros semicristalinos**.

El hecho de presentar, cada una de estas fases, una densidad propia hace que sus respectivos índices de refracción sean diferentes, promoviendo la opacidad del sistema. Se hace evidente que la proporción de cristales a zonas amorfas, juegue un papel determinante en las propiedades finales que presenta el material y en el posterior comportamiento de fusión, de ahí que suele ser importante determinar la **cristalinidad** (X_c) alcanzada bajo una condición determinada de enfriamiento [49-52].

2.1.1 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DE LA CRISTALIZACIÓN

Dada la alta influencia que puede presentar los enredos moleculares sobre el proceso de cristalización y en la morfología cristalina, los estudios iniciales se centraron en cristalizaciones de polímeros a partir de soluciones diluidas (concentración < 1%), con lo que se lograba aislar las cadenas del efecto de las vecinas. De esta forma se logró promover la formación de entidades cristalinas aisladas conocidas como *lamelas*, constituidas por cadenas plegadas sobre si misma, cuya disposición puede ser definida a través de los parámetros típicos cristalográficos (celdas unitarias); no obstante, la X_c alcanzada en estas entidades no llega a ser del 100%, ya que el

plano que forma el conjunto de pliegues de cadenas queda excluido del cristal, constituyendo el componente amorfo de las mismas [49-51].

Si se considera el enfriamiento desde el estado fundido, la existencia de enredos moleculares permite que una lamela pueda ser formada por diversas cadenas del polímero, por lo que se genera una interconexión entre el conjunto de estructuras cristalinas formadas, lo que conduce a la formación de *agregados lamelares*, cuya morfología (estructura supermolecular) depende de la masa molecular (MW) y su distribución (MWD), de la temperatura del fundido y su posible orientación, de la **velocidad de enfriamiento** (q) y de la **temperatura de cristalización** (T_c). Por lo general, en estos agregados se detecta el crecimiento de *lamelas subsidiarias* que crecen a partir de *lamelas dominantes* como consecuencia de un proceso de *segregación molecular por MW*, siendo las dominantes las primeras en formarse a partir de fracciones de alta y moderada MW, generándose una distribución de espesores lamelares [50].

En el caso de cristalización desde un fundido isotrópico se identifica la formación de múltiples agregados lamelares dispuestos de forma radial respecto a un punto constituyendo una estructura supramolecular esférica denominada *esferulita*. Normalmente el eje de crecimiento de dicha estructura es paralelo al eje b del cristal (lamela), mientras que los ejes a y c son tangenciales, estando definido este último por la dirección de la cadena dentro de la lamela. (Figura 2.1.1).

Respecto a la T_c es necesario aclarar que ésta debe ser entendida en función de las condiciones de enfriamiento. Un proceso “isotérmico” de cristalización implica realizar un enfriamiento brusco desde el fundido hasta una T_c donde se promueve la solidificación del polímero por lo que T_c constituye un parámetro independiente que controla el proceso de cristalización. Ahora bien, en el caso de un enfriamiento “dinámico” ésta es dependiente de q y se considera como una propiedad característica del polímero, relacionándose con aquella temperatura a la cual la velocidad de cristalización es máxima y los cristales de mayor tamaño son formados.

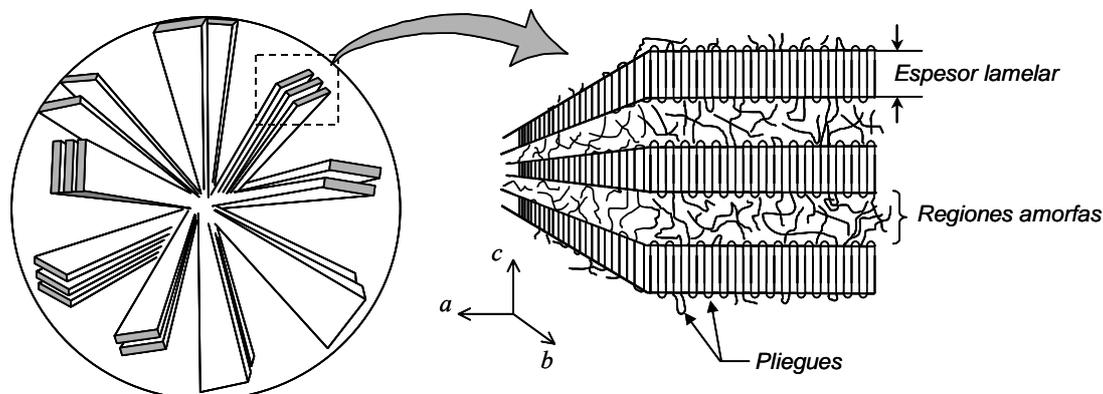


Figura 2.1.1: Representación de la morfología esférica (Adaptado de la ref. [51]).

La etapa de crecimiento cristalino se caracteriza por la *velocidad de cristalización*, que bajo condiciones isotérmicas es altamente dependiente de la temperatura, mostrando un máximo a una temperatura intermedia entre la **temperatura de transición vítrea** (T_g) y **temperatura de fusión** (T_m) como consecuencia de la competencia entre estabilización de núcleos y capacidad de transporte de las cadenas, que a su vez depende de la MW [49-51].

2.1.2 PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DESDE EL FUNDIDO

A medida que la temperatura del sistema disminuye, la restricción del movimiento molecular promueve movimientos cooperativos de cadenas que tienden a alinearlas formando *núcleos de cristalización*, que van ganando estabilidad a medida que prosigue la disminución de la temperatura. Una vez que se logra la estabilización (*nucleación*), se inicia la etapa de *crecimiento de los cristales* en la que se van incorporando más secciones de cadenas a los núcleos formados. La nucleación puede ser clasificada considerando el origen de los núcleos cristalinos ó el número de núcleos formados y, en base al primer criterio, se habla de *nucleación homogénea* cuando el núcleo es formado a partir del propio polímero. En la práctica, la nucleación toma lugar gracias de superficies aportadas por impurezas, restos de catalizadores, aditivos, pared del molde, etc.; proceso que es conocido como *nucleación heterogénea* [49-51].

Bajo condiciones isotérmicas y dinámicas de cristalización, la densidad de nucleación muestra una alta dependencia con la T_c y la q , respectivamente. Una T_c alta o q bajo hace que el número de núcleos sea bajo y su incremento dependa del tiempo, como consecuencia de la movilidad persistente de las fracciones de cadena, y de ahí que el proceso se denomine *nucleación esporádica*. A una T_c baja o q alto se ha reducido lo suficiente la movilidad molecular originando una rápida formación y estabilización de muchos núcleos, produciéndose una *nucleación instantánea*. Estas condiciones de nucleación determinan el **tamaño esferulítico**: a una densidad de nucleación mayor se forman esferulitas de menor tamaño que tienden a favorecer la *Resistencia al Impacto (RI)* y las propiedades ópticas.

2.1.3 PARÁMETROS QUE CARACTERIZAN LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Es evidente que uno de los parámetros que permitiría la caracterización de la fase cristalina sería la proporción en que se encuentra, respecto a la masa total (o volumen) de material, comúnmente denominado **grado de cristalinidad** o simplemente **cristalinidad** (X_c). Existen varias técnicas para la determinación de X_c , aunque no siempre convergen a un mismo resultado, siendo la más sencilla la basada en medición de la **densidad** (ρ) del sistema y que es comparada con las densidades del material en su estado 100% cristalino (ρ_c) y completamente amorfo (ρ_a). La validez de la determinación se establece cuando la diferencia de densidades entre el estado amorfo y el estado 100% cristalino supera el 20%. De esta forma se puede llegar a determinar la cristalinidad tanto másica (X_c) como volumétrica (ϕ_c), mediante las siguientes expresiones [49,50]:

$$X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right); \quad \phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.1.1; 2.1.2)$$

Otros métodos ampliamente usados son: *Difracción de Rayos X de Ángulo Grande (WAXS)*, espectroscopia *Raman*, y en menor grado, la espectroscopia *Infrarroja por transformada de Fourier (ft-IR)* y *Resonancia Magnética Nuclear (NMR)*. Sin embargo, particular interés existe por el análisis vía *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*, ya que no sólo permite determinar la X_c sino también las temperaturas de transiciones térmicas y observar el comportamiento de cristalización y fusión (véase Sección 4.2.4A), aunque no ofrece información directa sobre las dimensiones característica de la morfología cristalina.

Una de las características más importante de la estructura cristalina es el **espesor lamelar (l)**, relacionado con la perfección cristalina y que mide la distancia entre planos de pliegues de cadenas en el cristal. Entre las técnicas más usadas para su determinación se encuentran la *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)* y *Difracción de Rayos X de Ángulo Pequeño (SAXS)*. Se ha establecido que el l depende, de forma lineal, del inverso del **sobreenfriamiento (ΔT)** definido como:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (2.1.3)$$

siendo T_m^0 la **temperatura de fusión en el equilibrio**, que corresponde a un cristal 100% cristalino (véase Sección 2.1.4) [49,50].

Se pudiera pensar que MW afecta los valores del l , pero eso sólo ocurre si la longitud de las cadenas es comparable en magnitud a l . Normalmente, las MW de polímeros comerciales se asocian a tamaños de cadenas tales que son varias veces mayores que la longitud del pliegue que define l , por lo que un fuerte aumento en la MW solamente produce un leve incremento en el l . Lo anterior estaría indicando que la contribución a la distribución de espesores lamelares por efecto de la *segregación molecular por MW* es sólo consecuencia de factores cinéticos referente a lo movilidad molecular.

2.1.4 COMPORTAMIENTO DE FUSIÓN EN POLÍMEROS

La fusión en polímeros presenta diferencias importantes al ser comparada con de otros materiales [49-52]:

- Al ocurrir en un rango de temperatura no es posible establecer una única T_m . En la práctica, ésta corresponde a la temperatura donde ocurre la “destrucción” de los cristales más grandes.
- La T_m está influenciada fuertemente por la historia térmica y, en particular, por las condiciones de enfriamientos (isotérmico, T_c ; o dinámico, q).
- Hay un efecto cinético sobre el comportamiento de fusión, y consecuentemente, un polímero siempre exhibe una T_m mayor a su T_c .

La existencia de un rango de fusión se debe a la naturaleza macromolecular y la MWD, y adicionalmente, a la existencia defectos en la regularidad estructural de la cadena. Como se ha

mencionado durante la cristalización se forma una distribución de espesores lamelares por *segregación molecular por MW*, pero también existe una *segregación molecular por defectos o irregularidades en la cadena*, y dependiendo de las condiciones de cristalización (sea isotérmica o dinámica) dicha distribución presentará un l característico.

La variabilidad en el comportamiento de fusión ha llevado a la introducción del concepto termodinámico de la **temperatura de fusión en equilibrio** (T_m^0), que ha permitido asociar la T_m , de forma cuantitativa, a un l característico según lo propuesto por el *modelo de Thompson-Gibbs* [49-51]:

$$T_m = T_m^0 - \frac{K T_m^0}{l \rho_c \Delta H_m^0} \quad (2.1.4)$$

donde K es una constante asociada a la energía libre superficial del cristal y ΔH_m^0 es la **entalpía de fusión del cristal 100% cristalino**.

Es así como se establece que la *lamela* es el **elemento fundamental** que define T_m mientras que la *distribución de espesores lamelares* define en buena medida el comportamiento global de fusión, independientemente del tipo de agregado lamelar formado (esferulita o fibras). Sin embargo, no es posible establecer una correlación entre el tamaño esferulítico con T_m , a pesar de que ambos son influenciados por T_c , hecho que ha sido validado con el uso de *agentes nucleantes*, donde a pesar de incrementar T_c y reducir el tamaño esferulítico prácticamente no hay cambio en T_m con leves variaciones en la distribución de espesores lamelares.

La aplicación de algún tratamiento térmico a temperaturas inferiores y cercanas a T_m , conlleva a un incremento en el l como consecuencia de una reorganización de las cadenas ocasionando un aumento en T_m , fenómeno conocido como *recocido* que promueve un incremento de la perfección cristalina y de la X_c . De ahí que a la hora de la determinación de las transiciones térmicas mediante métodos de calentamiento/enfriamiento dinámico (ej. uso de *DSC*) se deba tener especial precaución en la selección de la velocidad del barrido térmico [49-52].

Un fenómeno interesante que hay que considerar es la capacidad del fundido de presentar lo que conoce como *memoria cristalina*. Si la temperatura o tiempo seleccionados para llevar a cabo el proceso de fusión han sido insuficientes, pueden quedar cierto número de cristales o núcleos residuales que pueden actuar como sitios de crecimiento de cristales frente a un nuevo enfriamiento, fenómeno conocido como *efecto autonucleante* del polímero. Este efecto es posible eliminarlo con un calentamiento al menos 20-30°C por encima de la T_m (ó T_m^0 , para algunos autores) durante cierto tiempo (3-5 min) [51].

2.1.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS: APLICABILIDAD DEL FRACCIONAMIENTO TÉRMICO

A) CONSIDERACIONES GENERALES

Ha sido establecido que la presencia de cualquier defecto en la cadena limita la longitud de los segmentos de cadena cristalizables, lo que contribuye en gran medida, a la generación de

la distribución de espesores lamelares. Dichos defectos pueden generarse principalmente por: las condiciones de polimerización y proceso de síntesis (formación de ramificaciones, tacticidad, reacciones colaterales, etc.), la copolimerización y modificaciones químicas durante el procesamiento (degradación, extrusión reactiva, etc.) [52,53].

En algunos polímeros como Polietilenos (PE) obtenidos por copolimerización de etileno con α -olefinas, las diferencias encontradas entre diferentes tipos de PE copolímeros en sus propiedades mecánicas no logran ser explicadas del todo considerado sólo las diferencias en las propiedades térmicas típicas, MW, MWD y el contenido de comonómero (o de ramificaciones cortas de cadena, SCB), ya que estas suelen también depender de la distribución de estas últimas (SCBD) [52,54].

Generalmente, la caracterización de la SCBD en PE copolímeros ha sido realizada por la técnica denominada *Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elusión (TREF)*, pionera en el campo de la segregación de polímeros semicristalinos en solución por su capacidad de cristalización y que ha sido extendida con éxito a la caracterización de Polipropilenos (PP) homopolímeros y copolímeros [55,56], y más recientemente, en PET [57].

La técnica requiere llevar a cabo una “segregación cristalina” previa de la muestra, lo que se consigue enfriando muy lentamente una solución diluida del polímero, de manera progresiva o por pasos isotérmicos, induciendo la precipitación de fracciones que van formando capas superpuestas sobre un sustrato inerte, siendo las primeras correspondiente a las fracciones de cadenas más lineales (lamelas gruesas) y las últimas las más imperfectas (lamelas delgadas). Finalmente, la separación de las distintas fracciones se lleva a cabo mediante la inyección de un solvente al cual se le va aumentando muy lentamente la temperatura (de forma dinámica o por pasos isotérmicos) para promover la elusión, recolección y posterior análisis de cada fracción.

Aunque la técnica *TREF* ha sido exitosamente empleada, su puesta en marcha es difícil y costosa tanto por instrumentación como por consumo de solvente, sumándose al hecho de que los tiempos de medición tienden a ser muy largos [52,58-61], por lo que se hace poco práctica si se desea realizar una caracterización rápida del polímero. Su uso en el modo analítico requiere de la construcción de una curva de calibración que relacione el contenido de defectos (SCB en PE) de las fracciones que eluyen a una temperatura determinada.

Recientemente, Monrabal *et al.* [61,62] han diseñado un equipo que permite medir en solución la concentración de moléculas de PE que van cristalizando en función de la temperatura a medida que se realiza el enfriamiento de la solución. Esta técnica, que suele denominarse *Fraccionamiento por Análisis de la Cristalización (CRYSTAF)*, permite obtener datos equivalentes a los obtenidos por *TREF*, sin necesidad de realizar un paso de elusión posterior al enfriamiento, reduciendo de forma importante los tiempos de ensayo.

Si bien Gray y Casey [63] en 1964 presentaron posiblemente el primer trabajo sobre el uso de un método de **fraccionamiento térmico** para realizar la caracterización de SCBD en PE Lineal de Baja Densidad (LLDPE), utilizando un equipo de *DSC* basado en un procedimiento de *Recocido por Pasos (SA)*, no es hasta 1976 que se vuelve a tener referencia sobre estos métodos en los trabajos de Varga *et al.* [64,65] en PE de Baja Densidad (LDPE) sometido a diversos procedimientos de fraccionamiento. Desde finales de la década de los 80, los métodos de

fraccionamiento térmico usando un *DSC* son cada vez más usado en el análisis estructural de PE y, en la actualidad, los más empleados se basan en un procedimiento inspirado en las condiciones de enfriamiento usadas en *TREF*, que no son más que procesos de *Cristalización por Pasos Isotérmicos* desde el fundido (*SC* o *SIST*); con lo que la caracterización se ve reducida a una distinción de múltiples señales de fusión, cada una asociada a una fracción con un contenido característico de SCB y obteniendo una información cualitativa de la SCBD similar a la obtenida por *TREF* [59,66-81].

Müller *et al.* [58] propusieron un método de fraccionamiento térmico bajo el nombre de *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)*, que consiste en aplicar pasos **secuenciales de autonucleación y recocidos** por tiempos cortos, donde cada ciclo es similar a la técnica propuesta por Fillon *et al.* [82]. Este fraccionamiento es similar al método presentado recientemente por Zhang *et al.* [83], bajo el nombre de *Nucleación y Recocidos Sucesivos (SNA)*, siendo su diferencia básica con el procedimiento *SSA* la definición de la primera temperatura del tratamiento, sugiriéndose para *SSA* que sea aquella donde se encuentra la máxima autonucleación del polímero en ausencia de recocido [84].

Según Sánchez *et al.* [85], comparando la técnica *SSA* con la técnica *SC* para un mismo tiempo y número de pasos isotérmicos, la primera se muestra capaz de ofrecer una mejor caracterización de PE copolímeros en un tiempo sustancialmente menor, tal y como revelan la definición de las múltiples señales de fusión final tras el tratamiento en la Figura 2.1.2a, siendo estos resultados similares a los presentados por Müller *et al.* [58] y Czaja *et al.* [80].

Müller *et al.* [58] han comparado satisfactoriamente los datos obtenidos de la SCBD por *TREF* y *SSA* de un LLDPE 1-butenos, indicando que el área parcial de fusión con que contribuye cada señal al área total de la endoterma, puede ser considerada como proporcional a la fracción en peso normalizada de especies moleculares con cierto contenido de SCB [58,86] (Figura 2.1.2b). El método *SSA* ha sido aplicada con éxito para caracterizar diferentes sistemas poliméricos basados en PE, evaluándose la influencia del sistema de síntesis sobre la estructura de diferentes tipos de PE, cambios estructurales producidos por funcionalización, modificaciones de LDPE entrecruzado (XLDPE) usado en cable de alta tensión y la miscibilidad de mezclas de PE [58,86-92]. También ha sido usado con éxito en la caracterización de copolímeros tribloque con una microfase confinada cristalizables, LLDPE dispersado en una matriz amorfa inmiscible y evaluación de la degradación hidrolítica de Poli(*p*-Dioxanona), un biopolímero para aplicaciones médicas [84,93-95].

Según Zhang *et al.* [83] el *TREF* sólo es capaz de evaluar la heterogeneidad intermolecular y no la intramolecular, mientras que las técnicas de fraccionamiento térmico permiten revelar ambos niveles de heterogeneidad. Sin embargo, en el caso de la técnica *SSA* se ha planteado que ésta se ve limitada por la poca habilidad de la misma para inducir una segregación sólo por MW o MWD, al menos para los tiempos de permanencia empleados en cada paso del fraccionamiento y/o grado de polidispersidad relativamente bajos (< 6) [91].

A pesar del número de trabajos citados sobre fraccionamiento térmico aplicado a PE y sus mezclas, sólo un número reducido han evaluado su aplicabilidad a otros polímeros semicristalinos, entre los que cabe mencionar aquellos donde se aplica el procedimiento *SC* para

el análisis estructural y/o estudio del comportamiento de fusión de: PP elastomérico [96], Poli(Éter Éter Cetona) (PEEK) [97] y PET homopolímero y copolímero [57,98].

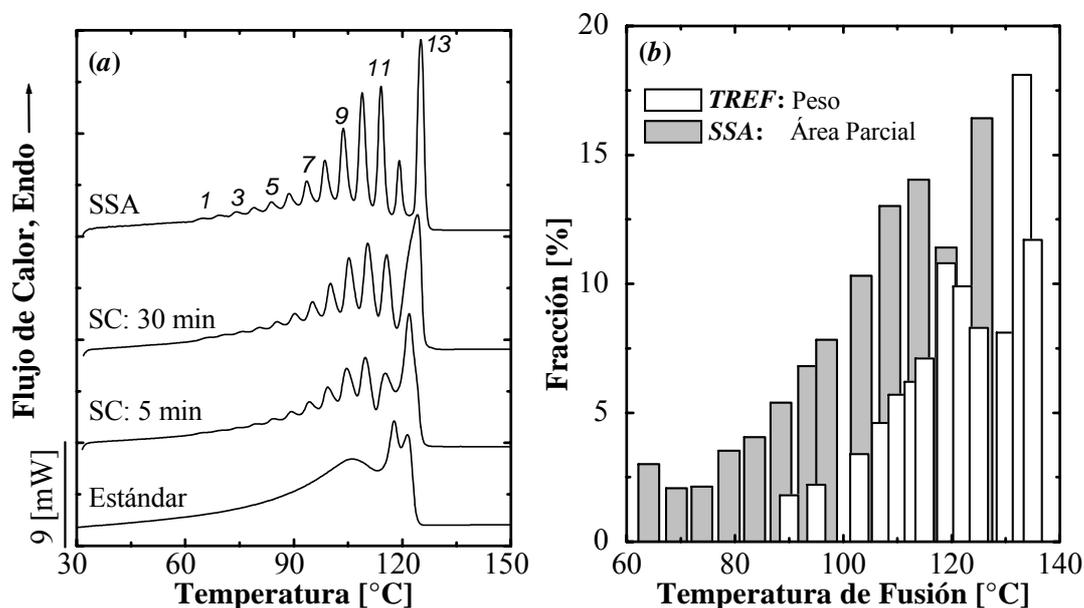


Figura 2.1.2: (a) Termogramas del calentamiento final a 10°C/min para un LLDPE 1-octeno, tras el fraccionamiento térmico *SC* a diferentes tiempos (5 y 30 min) y *SSA* [85] y (b) Distribución de comonomero de un LLDPE 1-buteno: *TREF* vs. *SSA* [58].

B) APLICABILIDAD DEL FRACCIONAMIENTO TÉRMICO EN PET

El PET presenta la capacidad de exhibir *múltiples picos de fusión* bajo condiciones específicas de cristalización isotérmica o recocidos. Las explicaciones del origen de este fenómeno aún son controversiales y tema aún de estudio, existiendo básicamente dos planteamientos [13,14,57,98-104]:

- Presencia de dos tipos de morfologías cristalinas que forman esferulitas diferentes: lamelas con cadenas plegadas y lamelas con cadenas extendidas.
- Proceso de reorganización durante el calentamiento: fusión parcial de las fracciones moleculares que forman las lamelas más imperfectas y su recristalización, incorporándose a las lamelas de mayor espesor lamelar y fusión final.

El planteamiento de un proceso de fusión parcial-recristalización y fusión final parece ser el más aceptado. En este caso, se ha planteado que la señal a mayor T_m viene asociada a la fusión de las lamelas dominantes formadas por un proceso de *cristalización primaria* y las señales a T_m menores a lamelas subsidiarias e imperfectas formadas durante una *cristalización secundaria*. Aunque, Wo *et al.* [97,98] han empleado procedimientos tipo *SC* para el estudio de este fenómeno tanto en PEEK como en PET, un aspecto que en principio no se ha considerado o estudiado con detenimiento es la influencia de la posible distribución de defectos en la regularidad estructural, propios o inducidos, sobre este peculiar comportamiento de fusión.

En el caso del PET, básicamente bajo tres situaciones se puede ver alterada su regularidad estructural propia e influyendo en su comportamiento de fusión: (a) por formación

de copolímeros durante la síntesis como consecuencia de reacciones colaterales del etilenglicol que conduce a la formación de dietilenglicol (DEG), el cual participa como cómero formando unidades de dietilén tereftalato [104-108], (b) por copolimerización directa con cómeros como el ácido isoftálico o el 1,4-ciclohexano-dimetanol [12,14,109], o (c) por mezclado reactivo con otros poliésteres o polímeros potencialmente reactivos (véase Sección 1.3.1).

Considerando lo anterior, cabe esperar la posibilidad de que la aplicación de métodos de fraccionamiento térmico pueda ser empleados en el análisis estructural de estos sistemas poliméricos. Hasta donde se ha abarcado en la revisión bibliográfica realizada, sólo Lodefier *et al.* [57] han presentado el uso satisfactorio del fraccionamiento por *TREF* y por *SC*, en la caracterización de PET copolímero con un alto contenido de ácido isoftálico (21%); y resultados razonables en el caso de evaluar la distribución de DEG en PET homopolímero. En la Figura 2.1.3b se observa los correspondientes comportamientos de fusión registrados en ambos PET después de haberlos sometidos a un fraccionamiento térmico vía *SC*, los cuales se corresponden muy bien con la información obtenida por *TREF* sobre la distribución de las principales irregularidades en la cadena de los PET estudiados (Figura 2.1.9a).

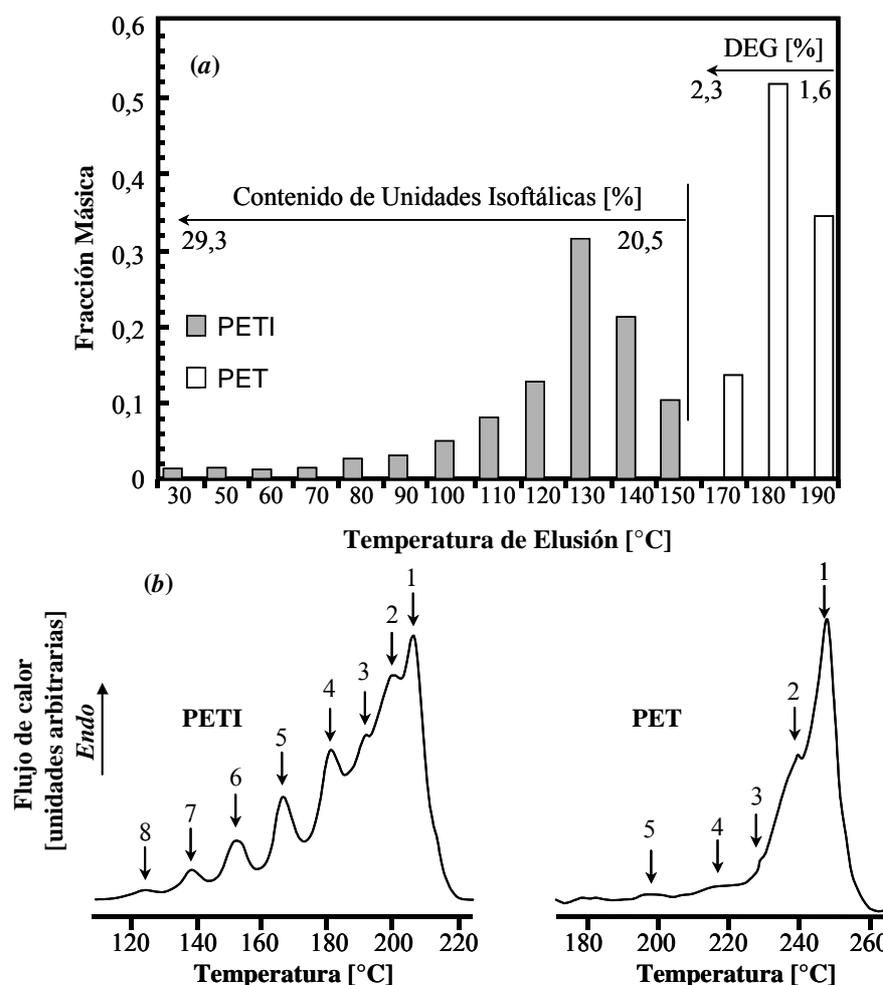


Figura 2.1.3: (a) Distribución la fracción másica *TREF* de un PET homopolímero y copolímero (PETI), (b) Termogramas de calentamiento a 10°C/min para el copolímero y homopolímero después de aplicar la técnica *SC*. Los picos han sido enumerados para clarificar (Tomado y adaptado de la Ref. [57]).

2.2 TRANSESTERIFICACIÓN EN MEZCLAS PET/PC

En la Sección 1.3 se realizó una presentación preliminar sobre cómo se ve influenciada la miscibilidad y el comportamiento térmico por las *reacciones de intercambio o transesterificación* que pueden ocurrir en mezclas binarias entre un poliéster con PC. Estas reacciones generan copolímeros en bloque o al azar, dependiendo de la extensión de las mismas, los cuales llegan a tener un efecto compatibilizante sobre el sistema influyendo en la miscibilidad y el comportamiento de fases de la mezcla y, consecuentemente, en sus propiedades finales.

Durante el mezclado, dependiendo de la naturaleza química del poliéster y de las condiciones de mezclado, es posible detectar diversos tipos de reacciones, principales y colaterales, las cuales influyen en el equilibrio químico y la cinética del sistema de reacción. De ahí que muchos estudios hayan sido realizados en diversos sistemas basados en poliésteres para identificar dichas reacciones y determinar el rol que juegan en la miscibilidad de la mezcla y en sus propiedades finales. Sin embargo, hay poca información sobre la relación entre la extensión de la transesterificación y el comportamiento de fases, en buena medida, como consecuencia de la imposibilidad de poder alcanzar una condición de equilibrio en el comportamiento de fases de los componentes, a temperaturas entre T_g y T_m sin que ocurra transesterificación [19,110].

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, existen por lo menos 10 tipos posibles de reacciones durante el mezclado en el fundido de PET y PC, las cuales pueden clasificarse en dos grupos: principales y colaterales.

2.2.1 REACCIONES PRINCIPALES

A) TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE GRUPOS INTERNOS DE LOS POLÍMEROS

Es la principal reacción del sistema y ocurre entre los grupos ésteres de la cadena del PET y los grupos carbonatos del PC, formando un segmento rígido típico de los Poliarilatos (PAr) (Figura 2.2.1). Estas reacciones tienen un efecto autocatalítico debido a que el grupo etilén carbonato formado es inestable y conduce a una reacción colateral que genera productos volátiles, haciendo que la reacción proceda en un estado de no equilibrio. Esto constituye una de las principales diferencias con la transesterificación que ocurre entre el Poli(Butilén Tereftalato) (PBT) y PC, donde el grupo butilén carbonato formado es estable, favoreciendo el equilibrio químico [16-25,111,112].

Suzuki *et al.* [30] y Zhang *et al.* [113] indican que la transesterificación no sólo se ve favorecida por el desplazamiento del equilibrio químico, sino que también interviene la posibilidad de interdifusión de las fracciones que han reaccionado a través de la interfase. En el fundido en su estado inicial, existe una separación de fases entre el PET y PC, por lo que en ambos dominios la probabilidad de que el PET y el PC reaccionen es baja. A medida que se desarrolla la transesterificación (formación de copolímero), se reduce la separación de fases y se favorece la homogenización, aumentando la frecuencia de contactos entre grupos reactivos, acelerando la velocidad de reacción.

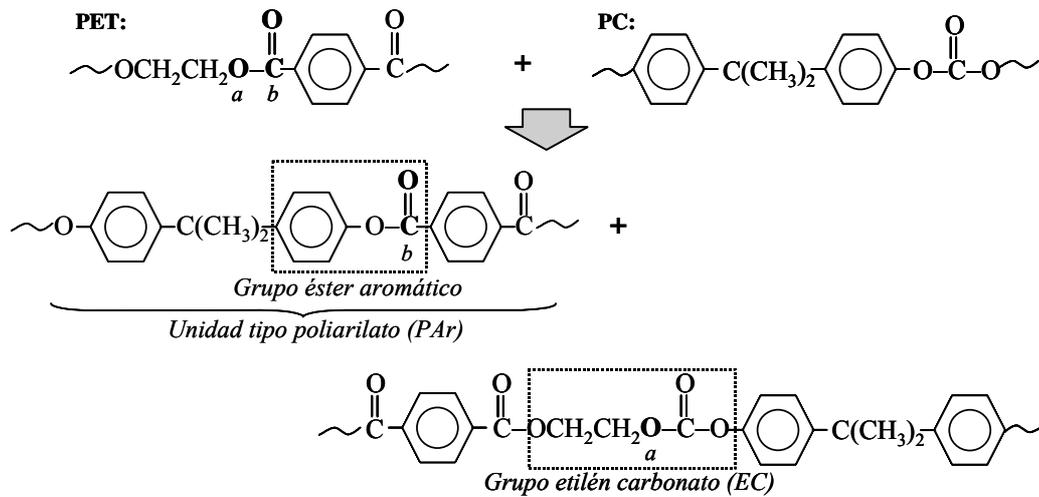


Figura 2.2.1: Reacción principal de transesterificación entre PET y PC

B) FORMACIÓN DE DIETILÉN CARBONATO (DEC)

Son formados vía transesterificación de los grupos etilén carbonato (EC) por dos vías: (a) por la reacción de estos grupos entre sí (Figura 2.2.2) y (b) por la reacción de los grupos ésteres de la cadena del PET con el carbonilo del grupo EC del copolímero PET-PC, que se ha formado en la reacción principal de transesterificación (Figura 2.2.3) [16].

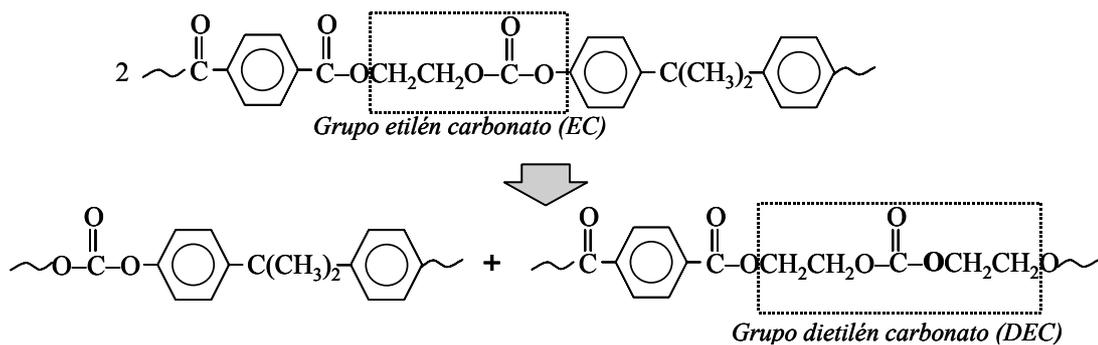


Figura 2.2.2: Formación de grupos dietilén carbonato a partir de la reacción de grupos EC entre sí.

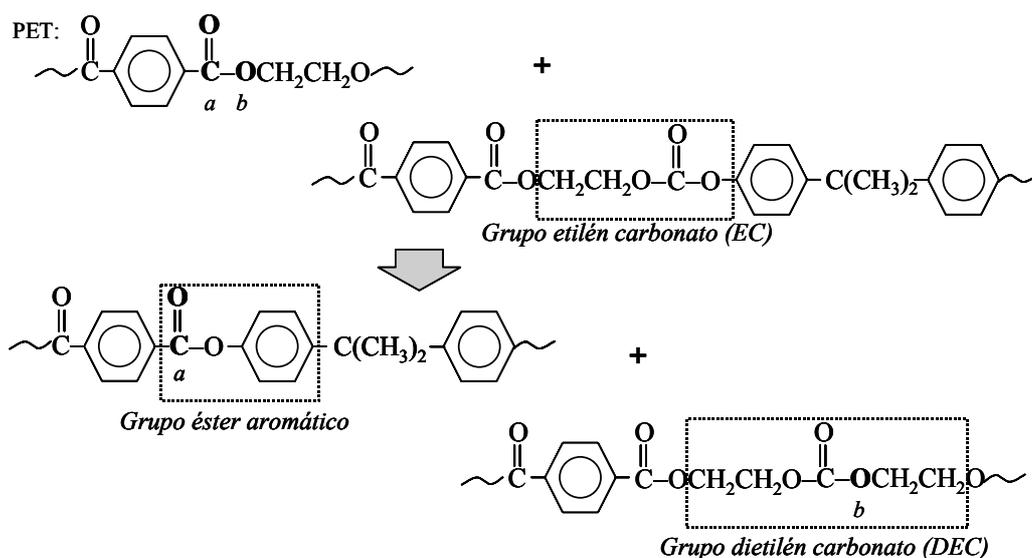


Figura 2.2.3: Formación de grupos dietilén carbonato por reacción de PET con grupos éster aromático.

C) ACIDÓLISIS

Se presenta entre los grupos carboxilos terminales del PET con los grupos carbonatos de la cadena del PC y llegan a ser promovidas en presencia de catalizadores basados en Ti (Figura 2.2.4) [16,19,30,114].

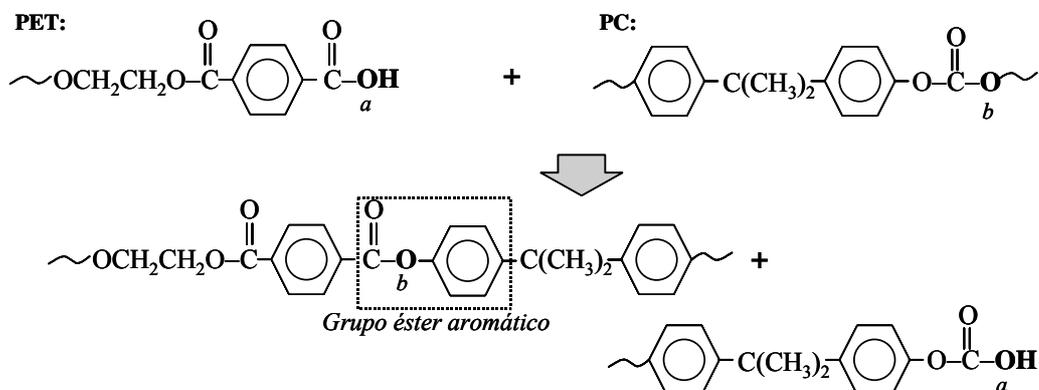


Figura 2.2.4: Reacción de acidólisis entre PET y PC

D) ALCOHÓLISIS

Se pueden presentar entre grupos hidroxilos finales: (a) del PET con grupos carbonatos en la cadena del PC y (b) del PC con grupos ésteres en la cadena del PET (Figura 2.2.5). Sin embargo, si el mezclado es llevado a cabo en el fundido éstas no se presentan [16,19,28], aunque el uso de catalizadores basados en Ti la pueden favorecer [114].

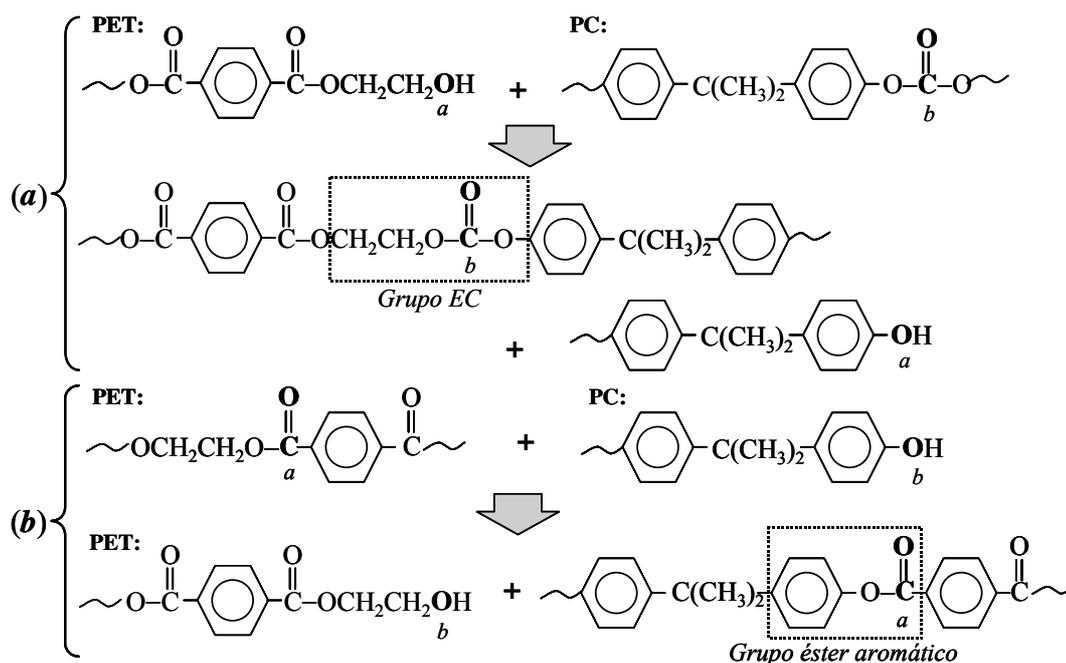


Figura 2.2.5: Alcohólisis a partir de grupos hidroxilos terminales (a) del PET y (b) del PC.

2.2.2 REACCIONES COLATERALES

Generalmente se asocian a reacciones de grupos inestables formados de las reacciones de transesterificación principal, alcohólisis y acidólisis. Los compuestos como el butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) se plantean como los catalizadores externos con mayor potencial de promover tanto estas reacciones como de las reacciones principales. Los compuestos de lantánidos, promotores menos activos de las reacciones principales respecto al Ti, tienen la particularidad de no promover las reacciones colaterales permitiendo que se logre tener un mayor control sobre la longitud del bloque en el copolímero formado. Otros catalizadores como el acetato de cesio y mezcla de acetato de calcio/óxido de antimonio, han mostrado menor actividad en estas reacciones [16,111,114-116].

Entre las posibles reacciones colaterales destacan:

A) DESCARBOXILACIÓN

- Degradación del grupo terminal $-\text{OCOOH}$ en las cadenas de PC formado en la acidólisis con liberación de anhídrido carbónico (CO_2).

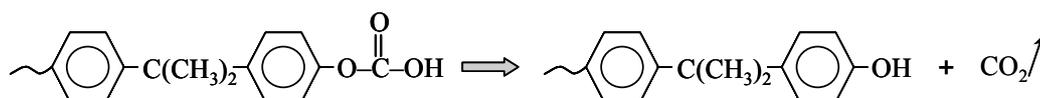


Figura 2.2.6: Descarboxilación del grupo terminal $-\text{OCOOH}$ del PC formado por acidólisis

- Degradación vía homólisis de los grupos EC y DEC en los copolímeros PET-PC, conduciendo a la formación de puentes éteres en la cadena con liberación de CO₂ (Figura 2.2.7) [16].

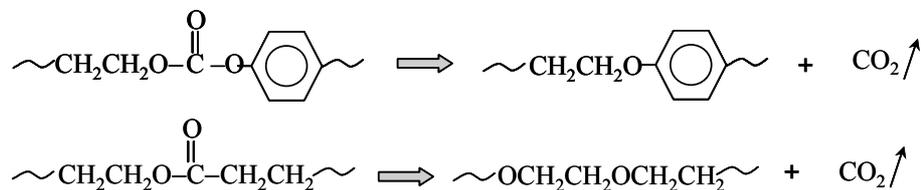


Figura 2.2.7: Degradación de grupos etilén carbonatos de la cadena PET-PC

B) LIBERACIÓN DE ETILÉN CARBONATO CÍCLICO (ECC)

Se ha propuesto que el grupo EC originado de la transesterificación del PET y PC, a temperaturas superiores a 270°C sufre reacciones de transesterificación intramoleculares que da origen a la formación este compuesto de carácter volátil (Figura 2.2.8a). También se ha planteando que este compuesto puede ser liberado por transesterificación intramolecular de los grupos DEC presentes en el copolímero PET-PC (Figura 2.2.8b) y a partir de un grupo terminal 2-hidroxi-etil-carbonato en el PC [16,35,112,116] (Figura 2.2.9).

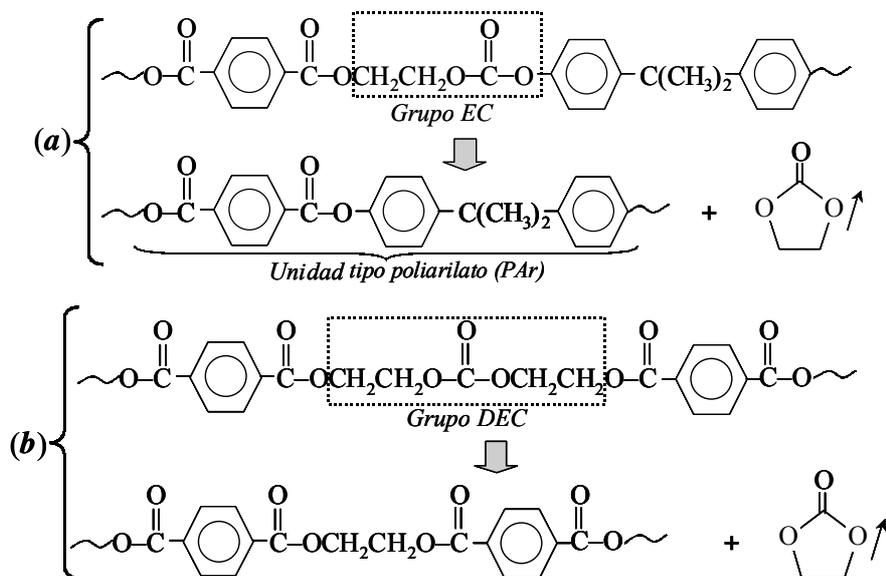


Figura 2.2.8: Formación de etilén carbonato cíclico (ECC) vía transesterificación intramolecular de grupos (a) etilén y (b) dietilén carbonato del copolímero PET-PC.

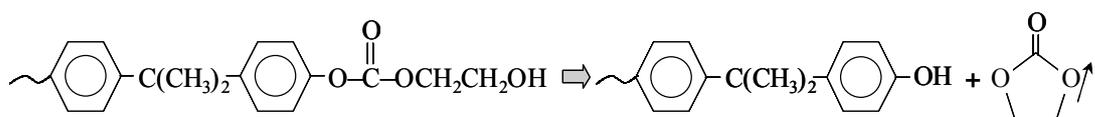


Figura 2.2.9: Formación de etilén carbonato cíclico a partir de grupos terminales en el PC.

Si el mezclado se realiza en un sistema cerrado, el ECC puede reaccionar con grupos ésteres y carbonatos en la cadena, por lo que hay probablemente una pequeña cantidad de este compuesto en equilibrio con las especies poliméricas, de ahí que en estudios previos no haya sido reconocida la formación de este compuesto donde el mezclado se ha realizado en sistemas cerrados. Cuando el mezclado es realizado en un sistema abierto, el ECC es eliminado por volatilización y desplaza el equilibrio hacia la formación de cadenas ricas en grupos aromáticos, lo cual pudiera permitir la síntesis de PAr puros [16] (véase Figura 2.2.8a).

C) DEGRADACIÓN VÍA PIRÓLISIS DEL GRUPO EC

Liberación de CO₂ y formación de grupos terminales fenólicos y vinílicos (Figura 2.2.10), reacciones que tienden a reducir la masa molecular (MW), aunque dicho efecto no queda totalmente establecido. Ello posiblemente a que grupos fenólicos terminales presentes tienden a reaccionar entre sí ocasionando un aumento paralelo de la MW [30,111].

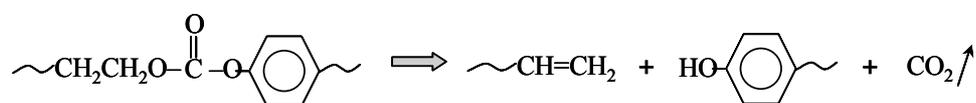


Figura 2.2.10: Pirólisis del grupo etilén carbonato del copolímero PET-PC formado.

D) REACCIÓN DE GRUPOS FENÓLICOS TERMINALES DEL PC

Los grupos fenólicos terminales iniciales o formados durante la alcoholisis y otras reacciones colaterales reaccionan entre sí, liberando Bisfenol-A y promoviendo un aumento de la MW del sistema [30,111].

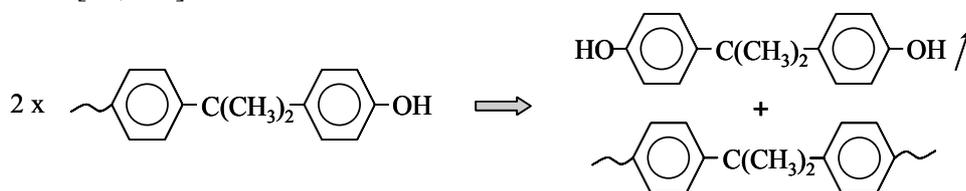


Figura 2.2.11: Reacción de grupos fenólicos terminales del PC

E) FORMACIÓN DE GELES

Formados vía radicales libres a partir de grupos terminales vinílicos durante la pirólisis del PET, aumentando la MW por entrecruzamientos [30,111].

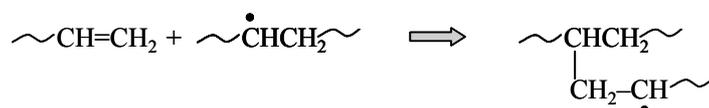


Figura 2.2.12: Formación de entrecruzamientos por pirólisis del PET.

No hay que descartar la posible degradación térmica tanto del PET vía escisión de cadenas como la descarboxilación del PC y formación de puentes éter entre anillos aromáticos, reacciones que también afectan la MW. No obstante, Wang *et al.* [31] no detectaron cambios importantes en la MW en una mezcla 50/50, descartando que la miscibilidad detectada sea favorecida por una reducción de MW de los componentes de la mezcla por acción de una degradación térmica.

2.3 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN EN POLÍMEROS

2.3.1 HOMOPOLÍMEROS

La naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que su comportamiento mecánico se distinga de otros materiales (metales o cerámicos), en que la respuesta ante una sollicitación mecánica es *altamente dependiente de la velocidad o tiempo de ensayo (velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$)* y de la **temperatura (T)** a la que se efectúe la determinación. Así, al realizar un ensayo mecánico a una T y $\dot{\epsilon}$ prefijadas, la deformación total resultante debe ser considerada como la suma de tres de componentes [49,51,117]:

- *Deformación elástica instantánea*, debida a modificaciones en las longitudes y ángulos de enlaces así como rotaciones de los mismos, que al cesar la sollicitación se recupera de forma inmediata (proceso reversible que obedece la *Ley de Hooke*). Macroscópicamente se asocia a deformaciones no mayores a 2-3%.
- *Deformación recuperable en el tiempo*, debida al movimiento no restringido de segmentos de cadenas. Esta componente de la deformación pone en evidencia las características más distintiva del comportamiento mecánico en polímero: su **carácter viscoelástico**.
- *Deformación plástica*, permanente o no recuperable producida por el deslizamiento de segmentos de cadenas, con una componente altamente viscosa (*Ley de Newton*) y que conduce a deformaciones macroscópicas que pueden llegar hasta 1000%.

La componente elástica siempre se encuentra presente en todo proceso de deformación, mientras que los procesos viscoelásticos y plásticos se verán acentuados a medida que se alcanzan mayores niveles de deformación. En la práctica, existen procesos viscoelásticos tan lentos que frente al tiempo de ensayo pueden ser considerado como procesos plásticos.

A escala molecular, es posible identificar diversos **mecanismos de deformación**, todos ellos relacionados con el deslizamiento relativo de cadenas y que en el caso de homopolímeros (y extensible a copolímeros al azar dependiendo de la composición) pueden clasificarse en dos grupos [51,117,118]:

- *Procesos de cedencia extensiva*. Aquellos que favorecen la deformación permanente y que se dan esencialmente a volumen constante, sin pérdida de cohesión molecular.
- *Procesos de cavitación*. En este caso, la deformación se encuentra altamente restringida y localizada presentándose descohesión molecular que conduce a cambios importantes en la densidad del sistema.

A) CEDENCIA POR CIZALLADURA

Estos micromecanismos conducen a un cambio permanente en las dimensiones y/o forma del cuerpo e implican movimientos traslacionales de cadenas del polímero, alcanzando la ruptura a moderadas o amplias deformaciones gracias a que los enredos moleculares actúan como puntos resistentes durante el proceso. Puede presentarse de forma *difusa* o *localizada*,

dependiendo de la magnitud de la zona influenciada por el proceso.

En el caso de polímeros semicristalinos, su carácter bifásico hace que la cedencia por cizalladura sea considerada como un *proceso localizado* en torno a las regiones cristalinas. En cambio, en polímeros amorfos dicho micromecanismo conduce, por lo general, a una escala mayor de movimientos cooperativos de las cadenas por lo que el proceso se manifiesta de *forma difusa* (zonas de cizalladura) en la región deformada. No obstante, se ha logrado observar una transición a procesos localizados al aumentar $\dot{\epsilon}$ o reducir T (en particular, a $T < T_g$), e incluso, por efecto de algún tratamiento térmico.

Se ha llegado a citar que la *cedencia localizada* puede manifestarse como consecuencia de **inhomogeneidades e inestabilidades** presentes en el proceso de deformación, promoviendo la concentración de la deformación plástica, pudiendo tener un origen geométrico (defectos superficiales o internos). Dicha concentración ocasiona una reducción de la sección resistente alcanzando primero la cedencia y deformándose plásticamente con mayor rapidez que el resto del material, manifestándose con la formación de un **cuello** [49,117-119].

La manifestación de dicho cuello involucra un fenómeno de *reblandecimiento por deformación* propio del material que contribuye a que la zona pueda continuar deformándose de forma estable a menores tensiones que el resto del material. Sus características muestran una alta dependencia con las restricciones a la deformación que impone la geometría del cuerpo a la zona del proceso, pudiéndose encontrar tres casos (Figura 2.3.1) [117]:

- (a) **Cuello de estricción simétrico.** Generalmente en piezas cilíndricas.
- (b) **Cuello de estricción inclinado.** Presente en cuerpos delgados donde hay únicamente restricción en la dirección definida por el ancho. En algunos casos, se llega a manifestar en cuerpos gruesos si existe algún mecanismo de relajación de la triaxialidad de tensiones (ej. cavitación de partículas).
- (c) **Banda de cizalladura.** Se manifiesta como una dislocación del cuerpo en la dirección de máxima cizalla, como consecuencia de la restricción de deformación en el plano normal a la dirección de sollicitación (*estado de deformación plana*), comúnmente observado en cuerpos de espesor considerable. Se asocia con altas concentraciones de tensiones que promueven el reblandecimiento por deformación.

El plano de deslizamiento en los casos (b) y (c) tiende a coincidir con el plano donde la componente de cizalla del tensor de tensiones es máxima (45° respecto a la dirección de estiramiento). No obstante, se han encontrado desviaciones en dicho ángulo, tendiendo a ser mayor en el caso de tracción y menor en un ensayo de compresión [117,119].

En el caso de polímeros amorfos es de esperarse que si la deformación se presenta por una *cedencia difusa* (homogénea), exista un elevado nivel de deformación plástica capaz de absorber una gran cantidad de energía antes de la fractura, lo que promueve una eventual fractura dúctil del material y alta tenacidad; mientras que una cedencia localizada al presentar poca deformación plástica respecto al volumen del cuerpo conlleva a una fractura frágil, con baja tenacidad.

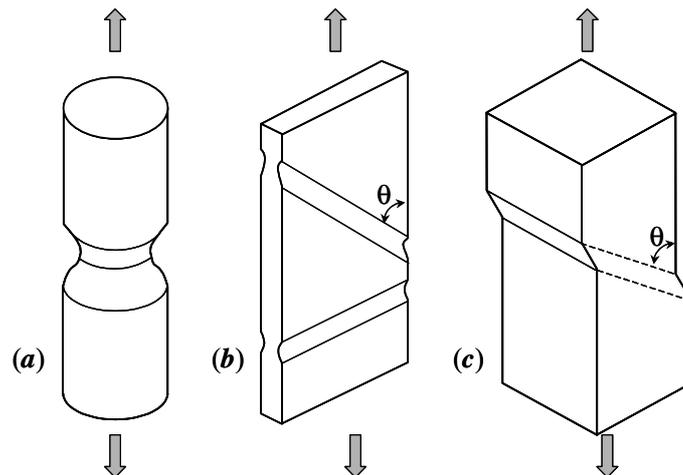


Figura 2.3.1: Tipos de cedencia localizada bajo sollicitación a tracción: (a) cuello de estricción simétrico, (b) cuello de estricción inclinado y (c) bandas de cizalladura (Adaptado de la ref. [117]).

Se ha establecido que la formación de microbandas de cizalladura se ven favorecidas cuando [117,119]:

- La sensibilidad de la **tensión a la cedencia** (σ_y) con $\dot{\epsilon}$ es baja.
- Se observa una reducción fuerte de la tensión (σ) con el aumento de la deformación (ϵ), una vez superado el punto de cedencia.
- El material contiene una gran cantidad de inhomogeneidades locales.
- Se aplica una alta $\dot{\epsilon}$ o si el material es enfriado lentamente desde el fundido

La magnitud de la componente hidrostática de la sollicitación aplicada en conjunción con la estructura molecular, juegan un papel importante en la manifestación del tipo de micromecanismo de deformación. Mientras que en polímeros amorfos con cierta flexibilidad molecular (PET, PVC rígido, PC) se logra la formación de cuello en una sollicitación a tracción a $T < T_g$, en polímeros amorfos con unidades repetitivas más rígidas (PS, PMMA) éste queda suprimido promoviendo procesos cavitacionales que conducen a una fractura de tipo frágil, pudiendo manifestar bandas de cizalladura cuando la sollicitación se aplica en compresión uniaxial y condiciones de deformación plana. [117-121].

La cedencia por cizalladura localizada en polímeros semicristalinos llega a ser más compleja por la presencia de regiones cristalinas y amorfas, por lo que debe considerarse que ocurre a varios niveles estructurales con drásticos cambios morfológicos que involucra la reorganización de estas regiones (ej. *transformación esferulítica-fibrilar*), pudiéndose decir que la misma morfología cristalina constituye una fuente adicional de **inhomogeneidades** [49,117,118].

Durante la sollicitación de este tipo de polímeros a temperaturas ubicadas entre su T_g y T_m , los cristales pueden deformarse, en las etapas iniciales del proceso, a través de la combinación de procesos tales como deslizamiento de planos cristalográficos, movimientos de dislocaciones, cambios del tipo de celda unitaria (*transformación martensítica*), etc. La

existencia de la fase amorfa (en estado cuasi-gomoso), permite que los cristales sufran leves distorsiones de carácter reversible (ej. rotación, cizalla y deslizamiento intralamelar). A medida que incrementa la deformación, se acentúan los procesos localizados de deformación en los cristales que conduce a que los agregados lamelares se destruyan y las cadenas se reorientan irreversiblemente (“pull-out”), hasta que finalmente las zonas amorfas y cristales son orientados en la dirección del estiramiento (estructura fibrilar) [49,118,119].

De no intervenir inhomogeneidades externas, el fallo final (ruptura) de cualquiera de estos sistemas poliméricos puede venir controlado por la intersección de dos o más micro o macrobandas de cizalladura, ya que la alta orientación molecular impuesta por la deformación, puede provocar además de desenredos moleculares, escisiones de cadenas.

En un intento por modelizar el fenómeno de cedencia, se ha propuesto considerarlo como un proceso de flujo activado por T y $\dot{\epsilon}$, siguiendo el *modelo de Eyring*, que plantea la existencia de una **barrera energética de activación** (ΔE^*) para poder desplazar una cadena de polímero de su posición inicial a otra y, que en ausencia de tensiones, ambas posiciones tienen igual nivel de energía basal. Al aplicar una tensión, ΔE^* en la dirección del flujo disminuye mientras que se incrementa en sentido opuesto. El desarrollo de este modelo conduce a una relación exponencial entre σ_y , T y $\dot{\epsilon}$ según la siguiente expresión:

$$\dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[-\frac{\Delta E^*}{RT} + \frac{v^* \sigma_y}{2RT} \right] \quad (2.3.1)$$

donde $\dot{\epsilon}_0$ es una constante preexponencial, $\dot{\epsilon}_y$ es la **velocidad de deformación al momento de la cedencia**, R es la constante universal de los gases y v^* es el **volumen molar de activación o volumen de Eyring**, que suele interpretarse como el volumen ocupado por 2 a 10 segmentos de cadena del polímero que deben ser desplazados cooperativamente para causar la deformación plástica (manifestación de la cedencia). Sin embargo, aún no es clara la correlación entre v^* y características particulares de la estructura del polímero, mientras que no es fácil correlacionar ΔE^* con algún proceso de relajación [23,117-121].

Aunque el *modelo de Eyring* ha sido aplicado con cierto éxito para correlacionar σ_y , $\dot{\epsilon}$ y T , se han observado desviaciones en algunos casos cuando se intenta realizar una descripción completa del comportamiento en un amplio rango de temperatura. Se ha propuesto una modificación a la teoría que sugiere que la deformación presenta dos procesos de flujo activados con sus propios valores de ΔE^* y v^* que ocurren a la misma $\dot{\epsilon}$ y que la σ_y es una respuesta aditiva de estos procesos (*modelo de Ree-Eyring*), expresándose de la siguiente forma [51,117,118]:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{2R}{v_1^*} \left[\frac{\Delta E_1^*}{RT} + \ln \frac{\dot{\epsilon}_y}{\dot{\epsilon}_1} \right] + \frac{R}{v_2^*} \operatorname{senh}^{-1} \left[\frac{\dot{\epsilon}_y}{\dot{\epsilon}_2} \exp \frac{\Delta E_2^*}{RT} \right] \quad (2.3.2)$$

donde los parámetros de cada “proceso activado” son denotados con los subíndices 1 y 2. A altos valores de T y bajos $\dot{\epsilon}_y$ el proceso 1 predomina y tiene una baja dependencia con $\dot{\epsilon}_y$, lo que conduce a v_1^* domine. El proceso 2 cobra importancia a bajas T y altas $\dot{\epsilon}_y$ existiendo una dependencia fuerte con $\dot{\epsilon}_y$, por lo que v_2^* aunque pequeño contribuye mucho a los valores de σ_y .

B) CEDENCIA POR CAVITACIÓN: CRAZING

De los micromecanismos de deformación asociados a un proceso de cavitación en polímeros, el más importante corresponde a la *formación de crazes (crazing)*: generación de un sistema interpenetrado de microvacíos y fibrillas que se desarrolla, similares a microgrietas, por acción de una componente traccional de la sollicitación, manifestándose en planos perpendiculares a la tensión máxima principal (Figura 2.3.2) [117,118,122].

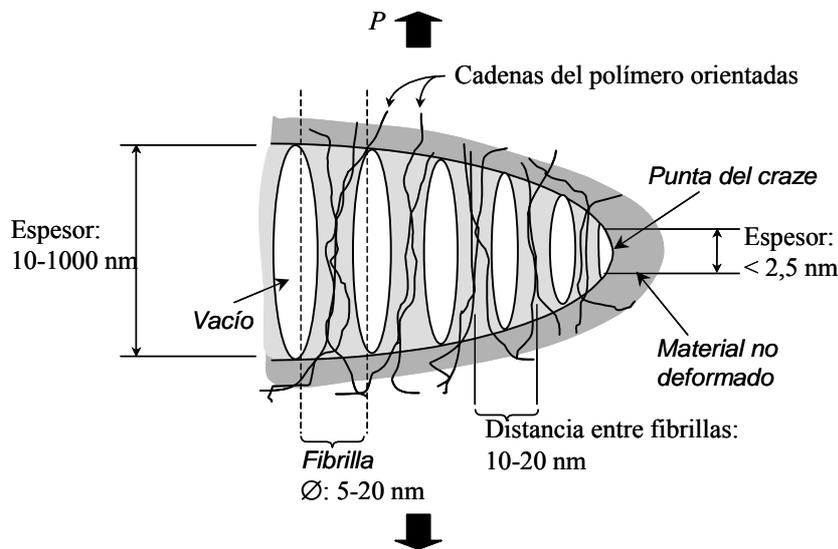


Figura 2.3.2: Representación idealizada de la estructura de un craze

Las fibrillas actúan como puentes en la microgrieta, permitiendo la transmisión de carga entre las superficies, estabilizando y dando resistencia a la craze, al deformarse éstas plásticamente de forma inhomogénea promoviendo *reblandecimiento por deformación y orientación*, evitando una pronta coalescencia de los microvacíos. De ahí que sea considerado como un micromecanismo mixto de deformación de cedencia altamente localizada, y que dado el reducido campo de influencia de dicha deformación plástica suele ser asociado con la fractura frágil.

Las características cavitacionales del proceso ponen de manifiesto la existencia de una componente dilatacional en el estado de tensiones que las promueve, por lo que suele ser inhibido en aquellas sollicitaciones donde se presente una componente hidrostática negativa (ej. compresión). Por el contrario, la presencia de grietas y defectos y la triaxialidad en tensiones presente en cuerpos gruesos favorece su aparición. Entre otros factores extrínsecos a la estructura del polímero que la promueven se pueden mencionar: bajas T , altos $\dot{\epsilon}$, medios agresivos (*environment stress-cracking o solvent crazing*) y tensiones residuales generadas por un procesamiento [51,117,118,122].

La identificación de los procesos y mecanismos que promueven la nucleación, propagación y terminación del crazing ha sido continuamente tema controversial, debido a las dificultades para determinar con precisión las características del campo de tensiones en torno a los defectos que típicamente promueven el crazing. Kramer (1983) ha planteado que la nucleación de estas entidades involucra tres tipos de procesos sucesivos [123]:

- (a) Deformación plástica localizada en la adyacencia de un defecto, promoviendo triaxialidad en la zona.
- (b) Generación de microvacío como mecanismo de relajación de la triaxialidad.
- (c) Crecimiento del microvacío y endurecimiento por deformación de las fibrillas a medida que incrementa la orientación molecular por acción de la tensión aplicada, lo que conduce a su estabilización.

Ahora bien, si las tensiones laterales generadas son muy altas en la etapa (a) se promoverá deformación vía cedencia por cizalladura antes que el crazing, por lo que generalmente es considerado como el paso crítico del proceso. De esto se infiere que el defecto que promueve el crazing debe tener un tamaño crítico, tal que al menos el campo de tensiones generado sea suficiente como para extenderse por encima de la distancia entre dos defectos, pero sin causar la cedencia por cizalladura extensiva [10,122].

Una vez nucleada y estabilizada la craze, inicia su proceso de propagación en el plano y “engrosamiento” a través de un mecanismo de *inestabilidad del menisco*, según lo propuesto por Fields y Ashby (1976) y Argon y Salama (1977) basados en las ideas de Taylor (1950) y que se fundamenta en que existe una inestabilidad en el menisco de todo fluido que avanza bajo la acción de una diferencia de presión hidrostática a través de la interfase [118,122,123].

Un esquema del mecanismo se presenta en la Figura 2.3.3, donde el material distribuido en la interfase cóncava/polímero en la punta de la grieta y que ha entrado en cedencia, eventualmente rompe y forma nuevas fibrillas, repitiéndose en ciclos sucesivos aumentando las dimensiones del craze. Esta etapa implica la pérdida en el número de enredos moleculares, bien sea por escisión de cadenas o desenredos de los mismos, en una capa adyacente a la craze que se ha reblandecido por deformación, de manera que dos cadenas puedan moverse en una u otra fibrilla según se muestra en la Figura 2.3.4 [10,123].

El incremento progresivo de la tensión local, conduce a la ruptura de las fibrillas y coalescencia de los microvacíos, dando origen a grietas que propiciarán la fractura del material. El aspecto de la superficie de fractura dependerá de la velocidad de propagación de la grieta frente a la de la propagación de la craze; si la velocidad la primera es menor la superficie de fractura se presenta una superficie pulida con cierta iridiscencia, debida a las crazes secundarios en planos paralelos a la superficie de fractura. Un aumento en esta velocidad da lugar a una apariencia de escamas o bandas sobre la superficie de fractura (“*patch o mackerrel patterns*” o “*hackeld zone*”) [10,117].

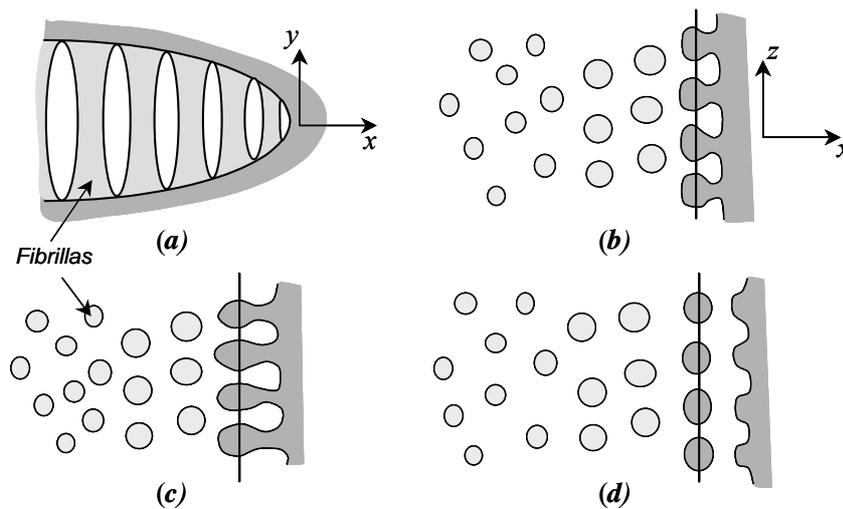


Figura 2.3.3: Esquema de crecimiento de un craze por el mecanismo de inestabilidad de menisco: (a) vista lateral del craze y (b-d) propagación sucesiva desde una vista superior (Adaptado de la ref. [118,123]).

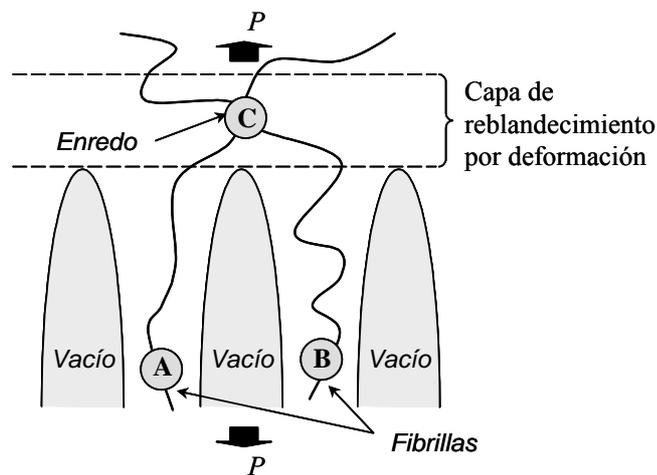


Figura 2.3.4: Esquema del mecanismo de estiramiento superficial durante el crecimiento del craze (Adaptado de la ref. [122]).

2.3.2 FACTORES QUE AFECTAN LA DEFORMACIÓN DE LOS POLÍMEROS

En la práctica, la deformación observada en muchos sistemas poliméricos presenta contribuciones tanto de procesos de *cedencia por cizalladura* como de *crazing*, pudiendo deducirse que existen interacciones entre estos mecanismos. Una posibilidad es que la *craze*, durante su etapa de crecimiento, se encuentre con una *banda de cizalladura* y se detenga como consecuencia de la alta orientación molecular presente en la banda. También es posible que en el vértice altamente solicitado de la craze se genere una banda de cizalladura frenando su crecimiento (*enromamiento por cizalla*) [10,117].

Como cabría esperar, tanto la T como la $\dot{\epsilon}$ suelen definir el punto donde puede ser posible observar una transición de un comportamiento dúctil a frágil, que en términos térmicos se

caracteriza por la **temperatura de transición dúctil-frágil** (T_b) y que implícitamente controlaría la competencia entre *cedencia por cizalladura* y *crazing*. La determinación de dicho parámetro puede ser realizado tomando en cuenta la *hipótesis de Ludwig-Davidenkov-Orowan* que establece que, considerando que la tensión para el fallo frágil (**tensión a la ruptura**, σ_b) y la de fallo por colapso plástico (**tensión a la cedencia**, σ_y) son parámetros independientes entre sí pero dependientes de T y $\dot{\epsilon}$, por lo que el tipo de fallo que prevalecerá será aquel que requiera menos nivel de tensión aplicada (Figura 2.3.5) [49,51,118].

Aunque no se debe confundir la T_g con T_b , es de esperar que esta última se vea afectada por la estructura molecular del polímero y su estado de agregación. Si bien la correlación entre parámetros moleculares y el comportamiento de fractura es compleja y no resulta fácil de establecer, algunas ideas al respecto se presentan a continuación.

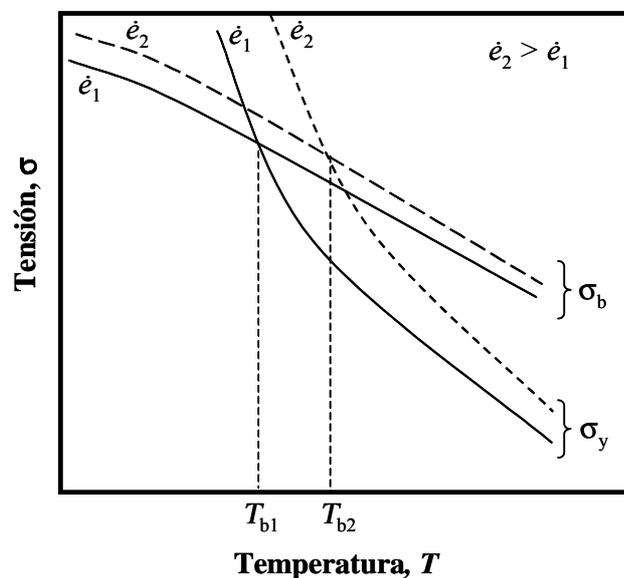


Figura 2.3.5: Efecto de la temperatura (T) y velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) sobre la transición dúctil-frágil de un polímero termoplástico [51].

Tal y como se ha dicho, los enredos moleculares son esenciales para la estabilización y propagación de las crazes. Si la masa molecular (MW) se encuentra por debajo de cierto valor crítico a partir de donde cobra importancia los enredos (M_c), la craze es inestable y conducirá a un rápido avance de la grieta. Al ir aumentando la MW por encima de este valor umbral hace que las fibrillas puedan alcanzar grandes deformaciones antes de fallar, hasta que se alcanza un valor límite de longitud molecular, donde la MW tiene poca influencia por efecto de los enredos [117,122,123].

Un elemento estructural importante en polímeros semicristalinos, es la densidad de moléculas interconectoras de cristales (*“tie molecules”*), que tiende a incrementar con el aumento de la MW e irregularidad estructural, mejorando la resistencia mecánica del polímero al jugar un papel similar a los enredos moleculares en el caso de polímeros amorfos [49,54,117].

Si bien un aumento de **crystalinidad** (X_c), en principio, ocasiona un incremento de la T_b ,

se debe diferenciar entre aquellos sistemas cristalizados desde un fundido isotrópico y los cristalizados bajo efecto de orientación (fibras): mientras que los primeros presentan un comportamiento dúctil (o semidúctil) si la temperatura de ensayo o servicio es mayor a T_g , las fibras tienen una alta rigidez y resistencia tensil exhibiendo un comportamiento frágil [51].

En el caso de polímeros amorfos que exhiben cierto grado de orientación y manifiestan *crazing*, cuando la sollicitación se aplica en la dirección preferencial de la molécula, la nucleación y propagación de la craze es inhibida y ocurre a altos niveles de tensiones comparados con el caso isotrópico, viéndose favorecida cuando la tensión se aplica de forma perpendicular a dicha dirección [117,122].

Por lo que respecta a polímeros termoestable, un aumento del grado de entrecruzamiento promueve un incremento en T_b ; sin embargo, a pesar que estos polímeros son amorfos y se encuentran en estado vítreo, se distinguen de los termoplásticos amorfos en que no tienden a manifestar *crazing* a pesar de su típica fragilidad. Los micromecanismos de deformación detectados corresponden a bandas de cizalladura localizadas en la punta de la grieta que promueve la agudización de la grieta [117].

2.3.3 SISTEMAS POLIMÉRICOS MULTIFÁSICOS

A este respecto el estado del arte se centra básicamente en los procesos que conducen al *refuerzo por fase elastomérica* y al *refuerzo por cargas minerales*. En el caso de otras mezclas binarias de polímeros, el estudio del comportamiento mecánico en términos de los micromecanismos de deformación no ha sido completamente desarrollado. No obstante, los aspectos generales que han sido establecidos al respecto en los casos de mezclas con caucho y partículas rígidas, pueden ser tomados en cuenta para entender el comportamiento mecánico de otros sistemas poliméricos multifásicos.

A) REFUERZO POR FASES ELASTOMÉRICAS

El micromecanismo de deformación que se manifiesta alrededor de las partículas de elastoméricas depende del tipo de matriz y de las condiciones del ensayo. El principio básico para lograr el refuerzo es que dichas partículas sean capaces de controlar las condiciones en que se activan los procesos de *cedencia por cizalladura* o *crazing* en la matriz por efecto de la concentración de tensiones en torno a éstas, incrementando el volumen de deformación plástica y así aumentar la cantidad de energía absorbida por el material.

Como norma general, el efecto intensificador de tensiones locales suele estar ubicado en el ecuador de la partícula como consecuencia de su menor **módulo de Young** (E) comparado al de la matriz, por lo que los procesos moleculares de deformación que se promuevan tenderán a estar ubicados en dicho plano si existe una interacción suficiente entre la partícula y la matriz [49,51,117].

Los mecanismos de acción que ejerza la partícula vendrá determinado por varios factores inherentes a esta fase, siendo los más importantes [49,117,118,124]:

- *Tamaño*. En general, el tamaño óptimo o crítico de la partícula para que actúe como reforzante dependerá de la forma en que falle la matriz. Se ha establecido que partículas

con un tamaño inferior a 1 μm pueden actuar como impurezas disminuyendo la tenacidad del sistema.

- *Miscibilidad con la matriz*, que controlaría su dispersión y distribución. Si la miscibilidad es elevada el tamaño de partículas puede llegar a ser muy reducido, actuando como impurezas que disminuye la resistencia y tenacidad del sistema. Sin embargo, una buena miscibilidad podría garantizar una adecuada transmisión de tensiones entre las fases.
- *Concentración de fase elastomérica*. De forma general, un aumento de la concentración de partículas conlleva a una disminución de E y σ_y , e inclusive de la T_b independientemente de si la matriz es frágil o semidúctil. No obstante, una proporción excesiva puede provocar coalescencia de esta fase, disminuyendo apreciablemente su efecto reforzante.
- *Morfología de la partícula*. La alta concentración lateral que se presenta en partículas homogéneas durante su sollicitación promueve la descohesión de la misma, pudiendo acelerar el proceso de inicio y propagación de grietas. Este efecto no deseado ha logrado ser mitigado a través de la inclusión, dentro de la partícula elastomérica vía copolimerización, de entidades poliméricas rígidas generando una estructura “corazón-carcaza” (*core-shell o salami*) que ha demostrado su alta eficacia en el refuerzo de matrices frágiles.
- *Grado de entrecruzamiento de la partícula*. Un adecuado nivel de entrecruzamiento prevendría un fallo por fibrilación de esta fase; no obstante, si es excesivo puede aumentar la fragilidad de la misma, actuando como partículas rígidas, disminuyendo su capacidad de refuerzo.

Durante el proceso de deformación de este tipo de sistema multifásico pueden presentarse varios tipos de procesos, entre los que destacan:

1) *Deformación de la partícula*

Se plantea que las partículas actúan como *puentes* entre las superficies de una grieta evitando su crecimiento hasta un tamaño catastrófico. En realidad, este efecto tiende a reducir la concentración de tensiones en la punta de la grieta, por lo sólo involucra bajos niveles de disipación de energía, siendo su contribución secundaria en la mejora de la tenacidad. Además, no considera el rol de los micromecanismos de deformación de la matriz [117].

2) *Bandas de cizalladura*

En sistemas constituidos por una matriz propensa a manifestar *cedencia por cizalladura* se propone que la alta concentración de tensiones en el ecuador de las partículas de caucho genera un estado triaxial de tensiones en la matriz, que incrementa el volumen libre local promoviendo una *cedencia por cizalladura extensiva*, lo que permite una amplia deformación plástica de la matriz. Adicionalmente, se plantea que las partículas de caucho logran detener el crecimiento de una grieta a diferencia de posibles “vacíos esféricos”, que pudieran estar presentes o formarse durante la deformación y que también serían capaces de iniciar la cedencia por cizalladura de la matriz. No obstante, hay que considerar que un estado triaxial dilatacional de tensiones más que promover cedencia extensiva, nuclearía las crazes, por lo que sólo

considerar dicha acción sería erróneo [117].

3) *Cavitación de partículas y cedencia por cizalladura*

En este caso se ha planteado para sistemas cuya matriz presenta como micromecanismo principal de deformación la cedencia por cizalladura. Se propone que la cavitación estaría contribuyendo en la reducción de la componente hidrostática alrededor de la partícula ocasionada por la sollicitación, lo que relajaría las restricciones geométricas en la matriz, promoviendo la *cedencia por cizalladura* [117,124].

La cavitación se presenta cuando, por acción del campo de tensiones aplicado, se supera la resistencia al rasgado de la partícula elastomérica y/o la resistencia de la interfase, con la consecuente descohesión entre matriz y fase dispersa, viéndose favorecida si existe una diferencia entre los **coeficientes o módulos de Poisson** (ν) entre los constituyentes de la mezcla. Sin embargo, si la matriz no es capaz de deformarse vía cedencia por cizalladura (ej. PS) y domina el crazing, los vacíos se convierten en punto potencial de falla.

Recientemente se ha dado a conocer un posible mecanismo de deformación denominado *banda de dilatación*, que resulta de la combinación de un proceso de cizalla en el plano de aplicación de una sollicitación a tracción uniaxial, con una componente dilatacional normal a la banda, consecuencia de la presencia de vacíos dentro de la banda de cizalladura (Figura 2.3.6).

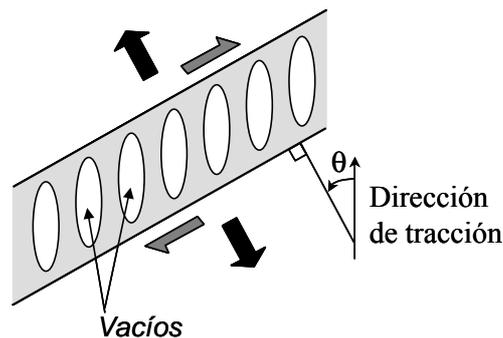


Figura 2.3.6: Esquema de una banda de dilatación [124].

El ángulo θ entre la banda de dilatación y la componente traccional varía con el contenido de vacíos y $\dot{\epsilon}$ [124]. En teoría un cuerpo isotrópico libre de vacíos que no presenta dependencia en su comportamiento mecánico con la presión hidrostática, genera bandas de cizalladura a un θ de 45° respecto a la dirección de la tensión aplicada. En el caso de sistemas poliméricos, la dependencia de su comportamiento con la magnitud de la componente hidrostática en un campo de tensiones hace que dicho ángulo se reduzca a unos 38° , tendiendo a 0° cuando se generan vacíos gracias a la componente hidrostática adicional que estos promueven. Esto haría que la banda de dilatación se asemejara a las crazes; aunque hay una diferencia importante: la ausencia de fibrillas en los microvacíos que forman la banda. Se ha indicado que estas bandas se encuentran confinadas dentro de la fase elastomérica en sistemas reforzados con caucho [124].

4) *Múltiple crazing*

Se ha determinado que una de las principales funciones de las partículas de caucho es iniciar un proceso de múltiple crazing en la matriz, actuando de dos formas contrapuestas

entre sí [117,124]:

- *Como nucleadores de crazes*, ubicándose y propagándose en el plano ecuatorial de la partícula. No obstante puede sufrir desviaciones como consecuencia de la interacción de los campos de tensiones generados por la partícula
- *Finalizadores de crazes*, obstaculizando su crecimiento evitando la prematura iniciación y avance de una grieta.

Por lo tanto, las partículas evitan que el crazing sea un proceso altamente localizado y lo convierte en un proceso múltiple que se extiende en un amplio volumen del material con una alta capacidad de absorción de energía durante la fractura [117,118]. No obstante, para ejercer este efecto nucleante, la fase elastomérica ha de presentar un tamaño de entre 2 a 5 μm , manteniendo la fracción volumétrica de esta fase constante. Donald y Kramer (1982) han propuesto las condiciones necesarias para que exista este “efecto nucleante” [117]:

- (a) La concentración inicial de tensiones en la partícula debe superar la concentración de tensiones en la punta de la craze.
- (b) La distancia en la cual debe extenderse esta tensión crítica debe ser por lo menos el equivalente a tres fibrillas de la craze desde la partícula hacia la matriz.

Aunque la concentración de tensiones es independiente del tamaño de partícula, no lo es así la extensión del campo generado, de ahí que la segunda condición explique la razón por la cual se inhibe el crazing en partículas pequeñas (menores a 1 μm), favoreciendo la cavitación de la misma [117]. Cabe mencionar que las partículas de caucho no sólo actúan como concentradores de tensiones permitiendo iniciar el múltiple crazing a baja tensiones, sino que también se extienden y deforman con la matriz que las contiene, aumentando de esta manera la estabilidad ante una propagación de grieta prematura [10].

5) *Crazing y cedencia por cizalladura simultáneos*

Teniendo en cuenta los mecanismo previamente descrito, se hace evidente que existe la posibilidad de que un sistema multifásico pueda presentar procesos de cedencia por cizalladura y crazing de manera simultánea. Como regla general, se espera que el micromecanismo dominante corresponda a aquel que caracteriza a la matriz sin modificar, por lo que el balance entre estos micromecanismos dependerá del tamaño y concentración de partícula, T , $\dot{\epsilon}$, masa molecular (MW) de la matriz, entre otros factores.

B) REFUERZO POR PARTÍCULAS RÍGIDAS

En este caso, la presencia de partículas rígidas también impiden la propagación de la grietas e incrementan la deformación plástica al promover múltiples mecanismos de deformación, predominando los procesos de *cedencia por cizalladura y cavitación*. Sin embargo, no se logra incrementar la tenacidad de forma significativa si se compara con la adición de fase elastomérica, tendiendo a mostrar menores **tensiones y deformaciones a la ruptura** (σ_b , ϵ_b) que sus equivalentes basados en fase elastomérica [49,117].

El hecho de que las partículas presente una menor deformabilidad que la matriz

polimérica, trae como consecuencia un proceso de descohesión que afecta la transmisión de tensiones entre matriz y partícula, de ahí que sean consideradas como pobres nucleadoras y finalizadoras del crazing. Un aspecto interesante a tener presente durante la evaluación fractográfica de estos sistemas es que a diferencia de las partículas elastoméricas, las partículas rígidas esféricas logran inducir la máxima concentraciones de tensiones hacia los polos de la misma, si la adhesión con la matriz es perfecta. En caso contrario suele presentarse hacia el ecuador de la misma [117].

El grado de refuerzo que aporta una partícula rígida depende de su geometría, en particular, su relación superficie-volumen, siendo elevado para relaciones altas como el caso de fibras. Sin embargo, materiales reforzados con fibras son altamente anisotrópicos con pobres propiedades en las direcciones perpendiculares a la orientación de la fibra [49,51].

2.4 MECÁNICA DE LA FRACTURA

La distinción entre fractura frágil y dúctil es estudiada a partir de dos aspectos de sumo interés técnico: (1) la energía disipada en la fractura y (2) el aspecto de la superficie de fractura (fractografía). La aplicación de la *Mecánica de la Fractura* persiguen estudiar estos dos factores y sus implicaciones en el desempeño del material tomando en cuenta parámetros intrínsecos del mismo.

El comportamiento frágil en polímeros puede ser estudiado en términos de la *teoría de Griffith* (1920), que postula que **la baja tenacidad de sólidos elásticos frágiles es consecuencia de la presencia de defectos que actúan como concentradores de tensiones**, tal y como se esquematiza en diagrama de la Figura 2.4.1. En el caso de una lámina de espesor B y ancho W que presenta una grieta de longitud $2a$ y altura b , dicha intensificación puede ser estimada según la siguiente relación [51,117,123]:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma} = 1 + \frac{2a}{b} \quad (2.4.1)$$

Según la relación anterior, a medida que la discontinuidad (grieta) aumenta su agudeza ($a/b \gg 1$), la amplificación local que sufre la **tensión nominal aplicada** (σ) en la punta de la grieta pueden alcanzar hasta tres órdenes de magnitud, pudiendo así superar el límite de la resistencia teórica del material definida por la resistencia máxima de los enlaces covalentes que lo conforman. Sin embargo, en el caso de que $a/b \rightarrow \infty$, la amplificación sería también infinita y la falla sería inminente, por lo que considerar sólo las tensiones locales no puede ser un criterio de fractura definitivo, más todavía si se considera los posibles micromecanismos de deformación plástica presentes en polímeros, que podría inhibirla o retardarla.

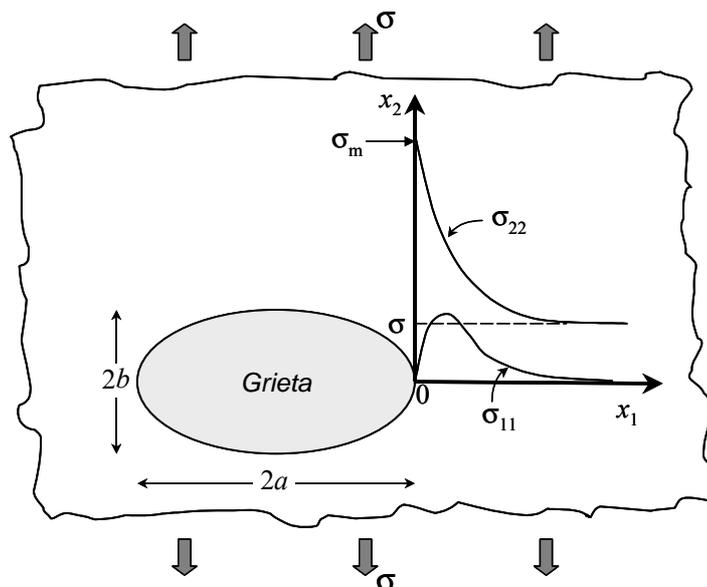


Figura 2.4.1: Intensificación de tensiones generada por una grieta elíptica pasante contenida en una lámina infinita sometida a una sollicitación a tracción σ (Adaptado de las ref. [51,120]).

La solución a este problema de continuidad matemática viene dada por el **criterio energético de fractura** de la *teoría de Griffith*, proponiendo que la grieta propagará sólo si la energía total del sistema disminuye con el crecimiento de la grieta satisfaciendo los requerimientos para la formación de nuevas superficies [51,117-120].

Por otro lado, la alta concentración de tensiones existente en la punta de la grieta antes de su propagación, puede ser de tal magnitud que puede llegar a superar el límite elástico promoviendo cierta deformación plástica. La relación entre el tamaño de la grieta y el de la zona plástica influye en el tipo de fractura, que puede pasar desde un sólido frágil con un comportamiento elástico lineal y poca o nula deformación plástica, a un sólido dúctil con una alta componente de deformación plástica.

Lo anterior ha dividido los estudios de la Mecánica de la Fractura en al menos tres áreas importantes. La *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)* aplicada en sólidos perfectamente elástico, y que en la práctica son también extensible a casos donde el tamaño de la zona plástica cumpla ciertas restricciones dimensionales. En el caso de que la propagación de la grieta ocurra más allá del límite de la linealidad entre la tensión y la deformación, se ha desarrollado un conjunto de teorías que definen las áreas de la *Mecánica de la Fractura Elasto-Plástica (EPFM)* y *Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (PYFM)*, cada uno con sus propios parámetros cuantitativos.

Una consideración adicional a tener en cuenta es el modo de apertura de la grieta de acuerdo al tipo de sollicitación aplicada, conociéndose tres modalidades y que se esquematizan en la Figura 2.4.2. De todas ellas y desde el punto de vista de diseño, la apertura en modo I se considera como la más importante por los menores requerimientos mecánicos que exige [51,117].

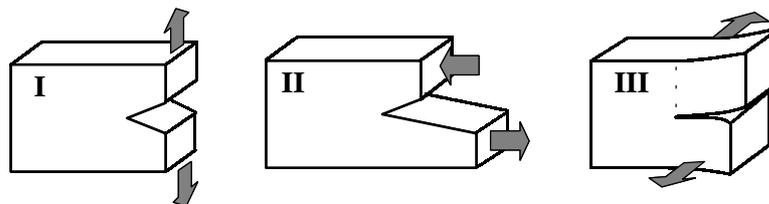


Figura 2.4.2: Modos de apertura de grieta. Modo I: A tracción, Modo II: Cizalla en el plano de la grieta y Modo III: Desgarro [117].

2.4.1 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO LINEAL (LEFM)

Esencialmente asume que la relación entre tensión (σ) y deformación (ϵ) en la zona del proceso es descrita por la *Ley de Hooke*. Como se ha indicado, dos criterios son empleados para la evaluación del comportamiento de fractura del material.

A) CRITERIO ENERGÉTICO (TEORÍA DE GRIFFITH)

El problema de la concentración de tensiones en la discontinuidad se considera realizando un balance energético, asumiendo que la **energía total del sistema** (U_T) puede ser dividida en

dos contribuciones: la **energía elástica almacenada para la deformación** (U_e) y el **trabajo realizado para propagar la grieta** (W_c). En este caso, U_e en una lámina continua e infinita (Figura 2.4.1) de volumen V , solicitada uniaxialmente con una tensión σ , se puede expresar como:

$$U_e = + V\sigma^2/2E \quad (2.4.2)$$

siendo E el **módulo de Young**. Al introducir una discontinuidad (grieta) de longitud $2a$ y calcular las tensiones locales alrededor de ella, el efecto neto es una reducción en U_e , definida como [118-120]:

$$U_e = - \frac{\sigma^2 \pi a^2 B}{2E} \quad (2.4.3)$$

Según Griffith, el trabajo realizado para propagar la grieta por unidad de área (G_c), se emplea de forma mayoritaria en la creación de dos nuevas superficies libres, disipándose el residual en forma de calor; por lo que W_c sería:

$$W_c = + 2aB G_c \quad (2.4.4)$$

De las expresiones anteriores se desprende que la dependencia con la longitud de grieta (a) de cada una de estas contribuciones sería opuesta entre sí, tal y como se esquematiza en la Figura 2.4.3. De ahí que se pueda decir que cuando la grieta presenta cierta longitud a , la disminución en U_e logra balancear el aumento de W_c , es decir:

$$\frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\sigma^2 \pi a^2 B}{2E} \right) = \frac{\partial}{\partial a} (2a B G_c) \Rightarrow \sigma^2 \pi a = E G_c \quad (2.4.5)$$

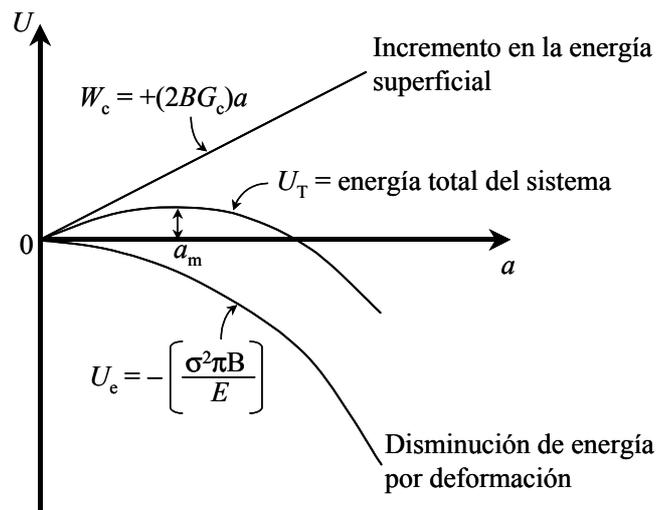


Figura 2.4.3: Variación en la energía interna total (U_T) con la longitud de la grieta en una lámina infinita sometida a una sollicitación a tracción σ y que presenta una entalla de longitud $2a$ (Adaptado de las ref. [117,120]).

lo cual representa un máximo en la curva U_T vs. a para un σ constante, pudiéndose definir una **longitud de grieta umbral** (a_m) por encima de la cual la fisura alcanza el régimen de propagación catastrófico. Por debajo de esta longitud el crecimiento es lento y estable pudiendo ser inhibida la fractura. Es así como se establece que la condición para la fractura viene dada por la relación [117-120,125]:

$$\frac{1}{B} \frac{\partial U_T}{\partial a} = \frac{1}{B} \frac{\partial}{\partial a} (W_c - U_e) \geq G_c \quad (2.4.6)$$

donde G_c es un parámetro que suele ser referido como **tasa crítica de liberación de energía para la fractura**.

Tomando en cuenta el balance de contracciones laterales durante una sollicitación uniaxial a través del **coeficiente de Poisson** (ν) y considerando la ec. 2.4.5, la tensión requerida para alcanzar la fractura (σ_F) puede expresarse como:

$$\sigma_F = \left(\frac{E^* G_c}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (2.4.7)$$

siendo E^* el **módulo elástico “reducido”**, que es igual a E o $E/(1-\nu^2)$ en el caso de un estado de tensión plana (lámina delgada con $W \gg B$) o deformación plana (lámina gruesa), respectivamente [117-120,123].

La sensibilidad de E con la temperatura y velocidad de deformación puede traer dificultades en la determinación de G_c , por lo que se hace necesario una determinación directa a partir de datos de ensayo de fractura. Considerando que la energía necesaria para alcanzar la falla de la probeta (U_F) con una grieta de longitud a corresponde al área debajo de su curva carga-desplazamiento ($P-d$), G_c puede estimarse a partir de:

$$U_F = G_c B W \Theta_{(a/W)} \quad (2.4.8)$$

donde Θ es un factor de calibración geométrico definido por la relación longitud de grieta/ancho de probeta (a/W) [125]. No obstante, desde un punto de vista experimental, la determinación de G_c debe tomar en cuenta que a medida que la grieta avanza, existe una variación en la **complacencia o flexibilidad** (C) del sistema [117,125].

Tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2.4.4, al aplicar una carga P , el comportamiento del material sigue la recta (i) con lo que la energía elástica almacenada (U_1) vendría dada por el área bajo de dicha curva. Al incrementar un ∂a la longitud de la grieta, se presenta una variación en la carga (∂P) y una deflexión (∂d). Al descargar, dado el comportamiento elástico lineal del material se tiene que la recuperación sigue la recta (ii), cuya área bajo ésta define la energía elástica almacenada en este paso (U_2). Por lo tanto, el cambio en la energía elástica almacenada producto de la propagación de la grieta (∂U_e) sería:

$$\partial U_e = U_2 - U_1 = \frac{1}{2} (P + \partial P)(d + \partial d) - \frac{1}{2} P d = \frac{1}{2} (P \partial d + d \partial P + \partial d \partial P) \quad (2.4.9)$$

Mientras que el trabajo externo realizado (∂W_c) corresponde al área debajo de la recta definida por los puntos 1 y 2, es decir:

$$\partial W_c = P \partial d + \frac{1}{2} \partial P \partial d = \partial d (P + \frac{1}{2} \partial P) \quad (2.4.10)$$

por lo tanto, la variación de la energía total del sistema (∂U_T) sería:

$$\partial U_T = \partial (W_c - U_e) = \frac{1}{2} (P \partial d - d \partial P) \quad (2.4.11)$$

y que al sustituir en la ec. 2.4.6, que establece la condición de fractura, se obtiene que:

$$G_c = \frac{1}{2B} \left(P \frac{\partial d}{\partial a} - d \frac{\partial P}{\partial a} \right) \quad (2.4.12)$$

donde G_c corresponde al área del triángulo destacada en la Figura 2.4.4. Ahora bien, C puede ser calculado como $C = d/P$, por lo que la variación de C con la longitud de la entalla (a) queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial a} = \frac{1}{P} \frac{\partial d}{\partial a} - \frac{h}{P^2} \frac{\partial P}{\partial a} = \frac{1}{P^2} \left(P \frac{\partial d}{\partial a} - h \frac{\partial P}{\partial a} \right) \quad (2.4.13)$$

y sustituyendo adecuadamente en la ec. 2.4.12 y evaluando en la carga donde se produce la fractura (P_Q), se obtiene:

$$G_c = \frac{P_Q^2}{2B} \left(\frac{\partial C}{\partial a} \right) = \frac{P_Q d}{2BC} \left(\frac{\partial C}{\partial a} \right) = \frac{d^2}{2B C^2} \left(\frac{\partial C}{\partial a} \right) \quad (2.4.14)$$

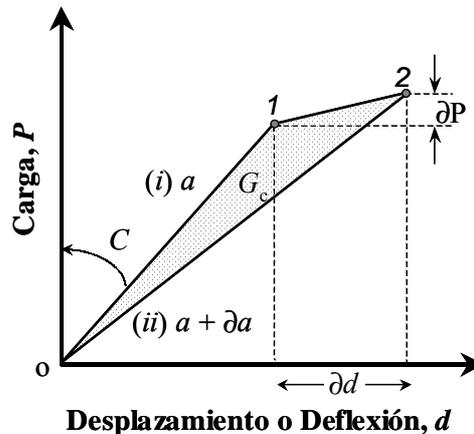


Figura 2.4.4: Curva carga-desplazamiento generada en una probeta de ancho B que sigue un comportamiento elástico lineal y presente una grieta en su centro (Adaptada de la ref. [117]).

B) CRITERIO TENSIONAL (PLANTEAMIENTO DE IRWIN)

En este caso se propone que la distribución del campo de tensiones en la punta de la grieta puede expresarse en función del **factor de intensificación de tensiones** (K) y que la fractura ocurre cuando K supera un valor crítico (K_c) definido como **tenacidad a la fractura** del material. Siguiendo el esquema de la Figura 2.4.5 donde se muestra una grieta aguda de longitud $2a$ en una lámina infinita sometida a una tensión σ a tracción, las componentes del tensor σ_{ij} pueden escribirse como [118,125]:

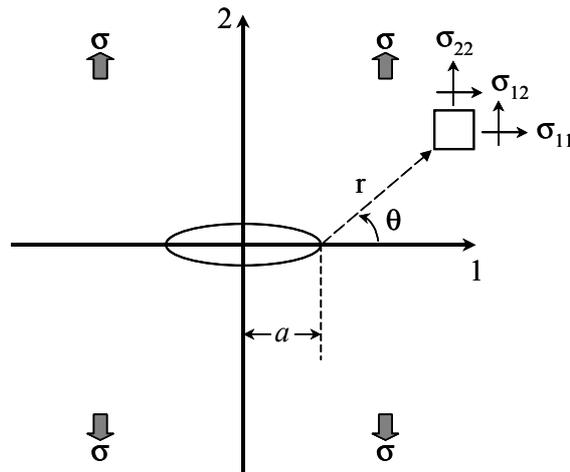


Figura 2.4.5: Estado de tensiones en las proximidades de una grieta de longitud $2a$ que se encuentra en un cuerpo infinito sometido a una tensión σ [118].

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \quad \text{con} \quad K = \sigma (\pi a)^{1/2} \quad (2.4.15)$$

donde r y θ son las coordenadas polares del elemento de volumen a una cierta distancia de la punta de la grieta y $f_{ij}(\theta)$ es una función de serie trigonométrica. De forma general, K se puede expresar como:

$$K = \Phi \sigma a^{1/2} \quad (2.4.16)$$

siendo Φ un factor geométrico o de forma adimensional definido por la relación longitud de grieta/ancho de probeta (a/W).

Al iniciarse la propagación de la grieta a una tensión aplicada σ_F , K adquiere el valor K_c , por lo que a partir de ensayos de fractura en una serie de probetas con entallas de diferentes longitudes, es posible determinar K_c a partir de la carga máxima (P_Q) registrada durante el ensayo usando la ec. 2.4.16 [117-119,125].

C) RELACIÓN ENTRE G_c Y K_c

Al solicitar de forma uniaxial un cuerpo delgado, existe una reducción dimensional en el plano transversal a la sollicitación como consecuencia de una contracción no impedida y controlada por el **coeficiente de Poisson** (ν), lo que generalmente se conoce como *estado de tensión plana*. Al ir aumentando el espesor, las tensiones normales y ortogonales generadas van siendo significativas ($\sigma_{33} = \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \neq 0$), fomentando la triaxialidad del campo de tensiones que logra balancear y hasta inhibir (*estado de deformación plana*) las contracciones dimensionales.

Estas consideraciones también se reflejan en la determinación de los parámetros de fractura (K_c y G_c) tal que siempre muestran valores superiores al ser determinado en condiciones de *tensión plana* en comparación a los obtenidos en *deformación plana*, e incluso, tendiendo a ser independiente del espesor en esta última condición (Figura 2.4.6) [123,125].

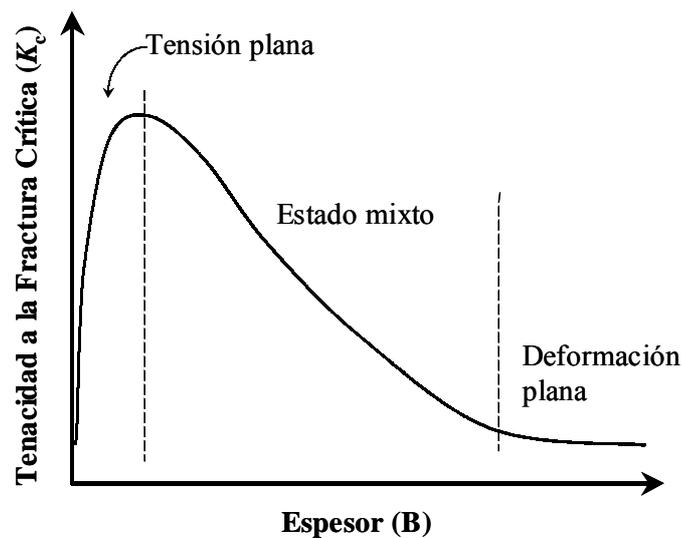


Figura 2.4.6: Variación típica de K_c en función del espesor de la probeta (Adaptado de las ref. [123,125]).

La triaxialidad de tensiones en el estado de *deformación plana* disminuye la ductilidad del sistema ya que las tensiones principales son traccionales y las de cizallas, promotoras de la cedencia, son de baja magnitud, por lo que la propagación de la grieta se presenta con los menores valores nominales de la tensión sin mayores variaciones en el espesor de la probeta

Considerando las ecuaciones 2.4.7 y 2.4.16 para el caso de la lámina infinita, se puede llegar a demostrar los valores críticos de ambos parámetros de fractura para un modo I de apertura de grieta, cumplen la siguiente relación general (*relación de Irwin*) [125]:

$$G_{Ic} = K_{Ic}^2 / E^* \quad (2.4.17)$$

Se hace evidente que la determinación de K_{Ic} y G_{Ic} en una condición de *deformación plana*, correspondería a la situación más crítica en el material en condiciones de fractura. Por lo tanto, para asegurar tales condiciones la geometría de las probetas empleadas en la experimentación deberían guardar la siguiente relación [125]:

$$B, (W - a), a \geq 2,5 (K_{Ic} / \sigma_y)^2 \quad (2.4.18)$$

Como se ha mencionado, debido a la intensificación local en la vecindad de la punta de la grieta de las tensiones durante su sollicitación, es probable que se supere el límite elástico del material, produciendo una zona plástica localizada en torno a la punta de la grieta (*plasticidad*) que desvía el comportamiento del material de la *Ley de Hooke*. De ahí que cobre importancia la determinación de las dimensiones de dicha zona [10,117].

Irwin propuso que si un material sollicitado uniaxialmente a tracción bajo una tensión (σ) aplicada supera su límite elástico, se comportaría plásticamente generando una *zona plástica circular* de radio r_y en la punta de la grieta, lo cual ocurriría una vez se supere el **desplazamiento**

crítico de apertura de la punta de la grieta ($CTOD_c$),⁴ tal y como se representa en la Figura 2.4.7. En este caso la forma de tomar en cuenta el efecto de la plasticidad en el frente de la grieta, es considerar que se tiene una “grieta aparente” donde la punta de la grieta se encuentra en el centro de la zona plástica, por lo que su tamaño queda definido como $a + r_y$.

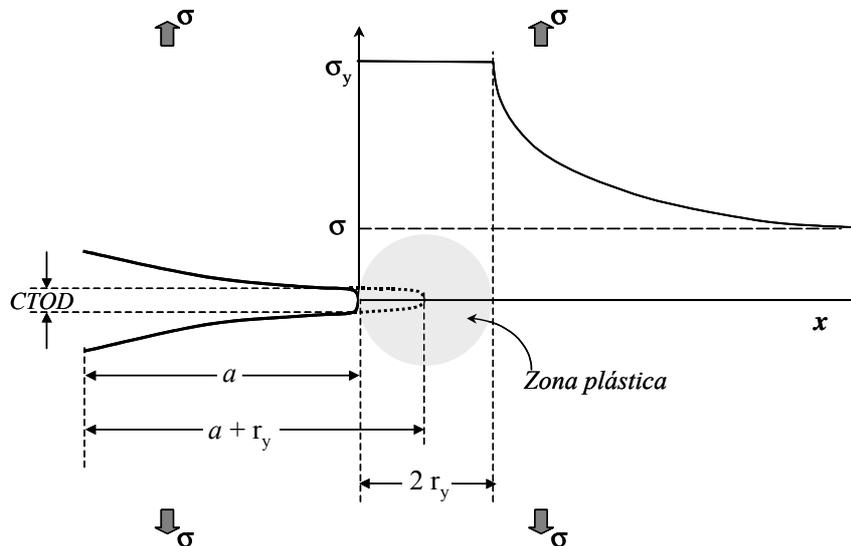


Figura 2.4.7: Modelo de zona plástica circular de Irwin en la punta de la grieta (Adaptado de la ref. [10]).

Así, el tamaño de la zona plástica puede ser determinado cuando se conoce el valor de K_{Ic} y teniendo en cuenta el estado de deformaciones, a través de la siguiente expresión:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{m_p \sigma_y} \right)^2 \quad (2.4.19)$$

donde m_p es un factor de restricción asociado a la zona plástica creado por el material elástico en su entorno, siendo $m_p = 1$ en el caso de tensión plana y $m_p = 3^{1/2}$ en el caso de deformación plana.

Por otro lado, Dugdale sugirió que la zona plástica en la punta de la grieta se modeliza mejor asumiendo una forma lineal con una extensión R_y (Figura 2.4.8). La tensión dentro de la zona plástica se supone uniforme e igual al límite elástico (en polímero, se aproxima a la **tensión a la cedencia**, σ_y), por lo que la distribución de tensiones elásticas se estima considerando una longitud de grieta aparente de $2(a+R_y)$, en la cual las tensiones de cierre (σ_y) actúan sobre una distancia R_y a cada lado de la grieta, por lo que la longitud de la zona plástica vendría dada por [10]:

$$\frac{a}{a + R_y} = \cos \left(\frac{\pi \sigma}{2 \sigma_y} \right) \quad (2.4.20)$$

⁴ Véase Sección 2.4.2B.

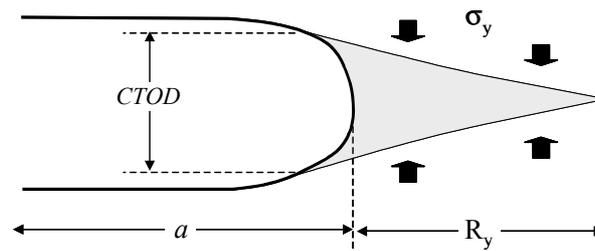


Figura 2.4.8: Modelo de zona plástica lineal de Dugdale representado en una de las puntas de una grieta simétrica de longitud $2a$ (Adaptado de la ref. [117]).

y cuando la tensión aplicada σ es menor a $0,3\sigma_y$, se tendría que:

$$R_y = \frac{\pi^2 \sigma^2 a}{8 \sigma_y^2} = \frac{K_{Ic}^2}{8 \sigma_y^2} \quad (2.4.21)$$

Sí $R_y \ll a$, el campo de tensiones elásticas en la punta de la “grieta aparente” puede ser tomado como idéntico al presente en la punta de la grieta real de longitud a , por lo que la estimación de K_{Ic} de acuerdo a la *LEFM* es válida si se introduce una corrección del tamaño de la grieta a por $a + R_y$ [117].

2.4.2 MECÁNICA DE LA FRACTURA ELASTO-PLÁSTICA (EPFM)

Para sistemas poliméricos que se caracterizan por presentar un comportamiento semidúctil, dúctil y/o cauchoso, los postulados de la *LEFM* pierden validez, ya que se comportan como cuerpos sólidos altamente no-lineales existiendo una alta plasticidad en la punta de la grieta, siendo necesario extender el análisis considerando la contribución de la energía disipada a causa de la deformación plástica. Básicamente se han adaptados dos criterios los cuales han sido empleados típicamente en metales, a saber:

- La integral de contorno J (integral- J).
- El desplazamiento crítico para la apertura de la punta de la grieta ($CTOD_c$).

A) INTEGRAL DE CONTORNO J

En este caso se considera la misma lámina infinita que contiene una grieta de longitud a , pero con la variante que el material presenta un comportamiento elástico no-lineal, por lo que la curva (i) que define la relación entre P y el desplazamiento d se desvía de la linealidad (Figura 2.4.9). La caracterización de la inestabilidad y crecimiento de la grieta puede ser realizada siguiendo la propuesta de Rice (1968) para estudiar casos similares en metales [125,126].

Rice demostró que una integral de línea independiente del “camino” de integración (Γ), denominada **integral de contorno J** , podría describir el flujo de energía en la punta de la grieta durante su avance. En otras palabras, la diferencia entre el trabajo externo y el cambio de la energía potencial interna dentro del área delimitada por el contorno Γ que encierra el frente de la grieta (zona de proceso de longitud r_p y ancho d_i) (Figura 2.4.10), puede ser calculada mediante [10,126]:

$$J = \int_{\Gamma} w^* dy - \int_{\Gamma} T \frac{\partial d}{\partial x} ds \quad (2.4.22)$$

donde w^* es la densidad de energía de deformación localizada en la zona del proceso, T es el vector de tracción en el contorno, d es el desplazamiento en dicho contorno, x e y son coordenadas y s es la longitud de arco a lo largo de Γ .

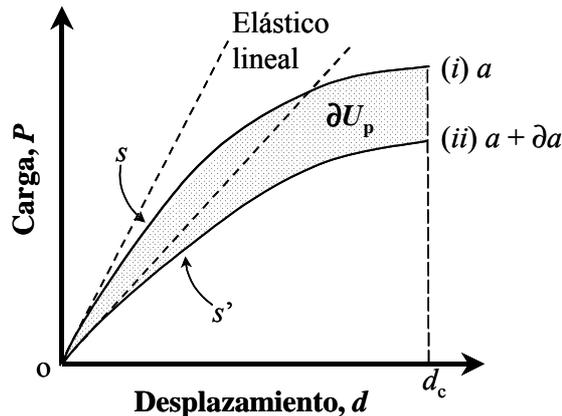


Figura 2.4.9: Representación del concepto de integral- J a través de las curvas P - d obtenidas por control en d para una lámina infinita que presenta un comportamiento elástico no lineal y que posee una grieta de longitud a (Adaptada de la ref. [117]).

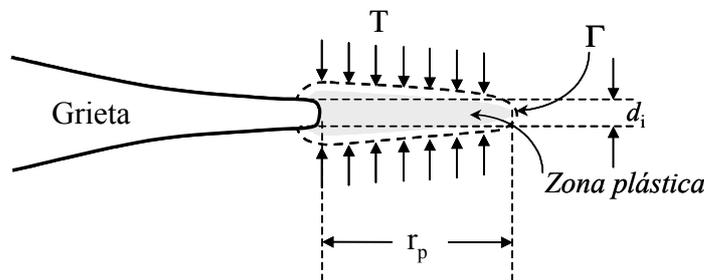


Figura 2.4.10: Detalle de zona de proceso en la punta de la grieta en la evaluación de la integral- J .

Si no hay disipación de energía dentro del área delimitada por Γ el valor de la integral- J es cero y el trabajo externo aplicado es almacenado elásticamente por el material. Cuando Γ encierra una propagación de una grieta, la integral- J cuantifica el trabajo realizado por unidad de área de crecimiento de la grieta. Sobre la base de este modelo, J es actualmente definido como la **tasa de disminución de energía por unidad de área de propagación de grieta para un sólido elástico no lineal**.

Físicamente, J puede ser interpretada como la variación de U_p entre dos probetas solicitadas en forma idéntica con diferentes longitud de grieta (ej. a y $a+\Delta a$), donde la energía en cada caso corresponde al área bajo la curva P - d , por lo que el área destacada en la Figura 2.4.9 representa dicha variación (ΔU_p). Estrictamente hablando, la integral- J es válida para casos de materiales donde al cesar la sollicitación, la curva P - d que se registra en esta etapa sigue el

mismo camino que durante la sollicitación (curva “i”) en la Figura 2.4.9. Sin embargo, es razonablemente extensible a casos de materiales que presentan una deformación plástica, donde al descargar el camino seguido es diferente al inicial [117,125]. En este caso, el criterio para que ocurra el crecimiento de la grieta se plantea como:

$$J \geq J_{Ic} \quad (2.4.23)$$

donde J_{Ic} es una propiedad inherente del material en modo I de propagación de grieta e independiente de la geometría de la probeta y tamaño de la grieta.

El cálculo de J puede ser realizado en forma simple en términos de la tasa de disminución de energía potencial (U_p) en función de la longitud de la entalla a , en condiciones de control por desplazamiento (d_c) de acuerdo con:

$$J = \frac{1}{B} \left(\frac{\partial U_p}{\partial a} \right)_{d_c} \quad (2.4.24)$$

Experimentalmente, su determinación contempla la realización de ensayos donde se propicie crecimientos estables de la grieta hasta ciertas longitudes Δa , en una serie de probetas geoméricamente idénticas (técnica de múltiple probetas). Seguidamente se procede a la construcción de la **curva de resistencia o curva-R** (J vs. Δa) (Figura 2.4.11), según la siguiente relación [125]:

$$J = \frac{\eta U_T}{B(W - a)} \quad (2.4.25)$$

siendo η un factor de calibración geométrico dependiente de la probeta y tipo de sollicitación (el cual se encuentra tabulado).

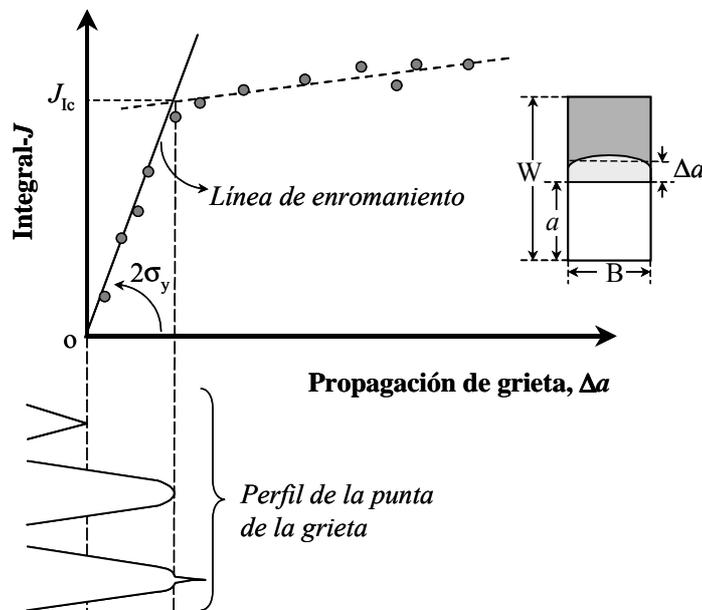


Figura 2.4.11: Representación de una curva-R típica empleada en la determinación de J_{Ic} (Adaptado de las ref. [10,125]).

Por lo general, la primera parte de la **curva-R** presenta una pendiente que se aproxima al $2\sigma_y$ (dependiente de la **tensión a la cedencia**, σ_y) antes de la iniciación de la extensión real de la grieta y producto de un enromamiento de la punta de la grieta, por lo que dicha región es definida por la *línea de enromamiento* (“*crack-blunting line*”). Al momento de iniciarse la propagación efectiva de la grieta, la pendiente se reduce de forma brusca manifestando el hecho de que la resistencia a la extensión de la grieta durante el período de crecimiento es menor que durante el período de la iniciación. De esta forma, se podría definir J_{Ic} como el punto de intersección entre ambas rectas y que corresponde a un estado de deformación plana, si se cumple que [10,117,125]:

$$B, (W - a), a \geq 25 J_{Ic}/\sigma_y \quad (2.4.26)$$

No obstante, una incorrecta definición de la zona de enromamiento y de la zona de transición en la **curva-R**, aunado a la falta de precisión experimental a la hora de determinar el verdadero crecimiento de la grieta (Δa), ha hecho de la determinación J_{Ic} una situación conflictiva. De ahí que la definición este parámetro sea motivo de controversia, ya sea si es tratada como un valor de iniciación de grieta (ej. norma ASTM E813-81) o como una simple definición con propósito ingenieril (ej. norma ASTM E813-87 o ESIS 2001) [10,126].

Existen casos en que durante el crecimiento estable de la grieta la cantidad de energía liberada sobrepasa la que es capaz de ser absorbida por los procesos de deformación cerca del vértice de la grieta que avanza, pudiéndose acelerar y entrar en un régimen descontrolado. Esta transición suele denominarse *inestabilidad del rasgado dúctil* y plantea límites tanto para el diseño como para la seguridad de componentes estructurales.

Entre los criterios desarrollados para cuantificar este fenómeno quizás el más conocido sea el desarrollado por Paris *et al.* [127]. En este se propone que la inestabilidad en la propagación de grieta ocurrirá cuando el *módulo de desgarro aplicado* (T_a) excede al *módulo de desgarro del material* (T_{dm}), definido este último como:

$$T_{dm} = \frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dR}{da} \quad (2.4.27)$$

siendo dR/da la pendiente de la zona inicial correspondiente a la etapa de propagación controlada de grieta de la **curva-R**, que si es independiente de la longitud de la grieta mientras propaga, T_{dm} puede ser considerado como una constante del material.

Por su parte, T_a puede ser determinado de forma sencilla a partir de la geometría de la probeta empleada si previo a la propagación de la grieta ha ocurrido el colapso plástico del mismo. Sin embargo, en el caso de polímeros, muchas veces el inicio de propagación de grieta se presenta antes de dicho colapso, confinando el daño plástico a una región próxima a esta. Adicionalmente, hay que considerar que muchas veces la zona de daño no se limita a presentar un único mecanismo de deformación, complicando aún más la determinación de este parámetro [128].

B) DESPLAZAMIENTO CRÍTICO PARA LA APERTURA DE LA PUNTA DE LA GRIETA ($CTOD_c$)

La deformación plástica en la punta de una grieta durante su sollicitación provoca que la superficie de ésta se separen sin incremento de a . Este movimiento relativo a cierta distancia de la punta de la grieta ha motivado a la definición del concepto **desplazamiento del vértice de grieta** (COD).

El modelo propone que el material en la zona plástica adyacente a la grieta contiene una serie de “miniprobetas” de tracción (halterio) de ancho W cuya longitud l_0 equivale al diámetro del vértice la grieta ($2r_e$), para el caso de una lámina gruesa (*deformación plana*) o del orden del espesor B en una delgada (*tensión plana*), tal y como se ilustra en la Figura 2.4.12. La fractura del material ocurrirá cuando una de estas “miniprobetas” alcance su límite de extensibilidad (ϵ_y), por lo que ocurre, en el caso de polímeros altamente dúctiles, a niveles de tensiones inferiores al esperado como consecuencia del *reblandecimiento por deformación*. De esta forma, el alargamiento final de la probeta en la punta de la grieta (δ_y) al momento de la fractura queda definido como:

$$\delta_y = 2 r_e \epsilon_y \quad (\text{deformación plana}) \quad (2.4.28)$$

$$\delta_y = B \epsilon_y \quad (\text{tensión plana}) \quad (2.4.29)$$

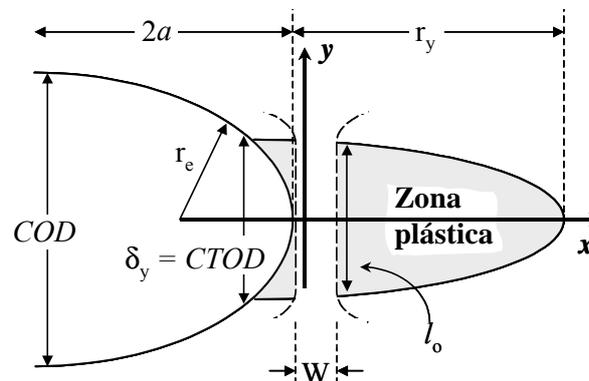


Figura 2.4.12: Esquema del modelo que define los parámetros COD y $CTOD$ (Adaptado de la ref. [10]).

La determinación experimental de δ_y se realiza de forma indirecta estimando el valor del COD , usando galgas extensométricas o sensores adecuados. Si la determinación del COD se realiza en el centro de la grieta de longitud $2a$ y $r_y \ll a$, entonces δ_y puede ser calculada a partir de la siguiente expresión:

$$\delta_y = \left[COD^2 + \left(\frac{4\sigma}{E} \right)^2 (x^2 - a^2) \right]^{1/2} \quad (2.4.30)$$

El valor de δ_y calculado a partir de la ec. 2.4.30 se ha denominado **desplazamiento a la apertura de la punta de la grieta** ($CTOD$). Así, similar a los criterios de fractura ya establecido, cuando el $CTOD$ alcanza un valor crítico ($CTOD_c$ ó δ_c) propio del material, la grieta inicia su

propagación. Conociendo las dimensiones de la zona plástica generada, puede llegarse a establecer una correlación con los parámetros de fractura descritos previamente. Así se tiene que considerando una zona plástica circular (*modelo Irwin*) se tendría que:

$$CTOD_c = \delta_y = \frac{K_{Ic}^2}{E^* \sigma_y} \quad (2.4.31)$$

Mientras que si se considera el *modelo Dugdale* quedaría definido de la siguiente forma:

$$CTOD_c = \frac{8 a \sigma_y}{\pi E^*} \ln \left(\sec \left(\frac{\pi a}{2 \sigma_y} \right) \right) \cong \frac{\pi \sigma^2 a}{\sigma_y E^*} = \frac{K_{Ic}^2}{\sigma_y E^*} \quad (2.4.32)$$

siendo E^* nuevamente el módulo elástico reducido definido anteriormente en la Sección 2.4.7.

Finalmente, el $CTOD$ puede ser relacionado, en el caso de metales, con la integral- J según la siguiente expresión:

$$CTOD = f(\epsilon_y, n) \frac{J}{\sigma_y} \quad (2.4.33)$$

donde f es un factor de proporcionalidad función de ϵ_y y del exponente de endurecimiento por deformación (n).

Habitualmente, este parámetro describe de forma aceptable la fractura en la región de transición entre las teorías de la *LEFM* y *EPFM*, donde la fractura ocurre por inestabilidad plástica. Sin embargo, a diferencia de K_{Ic} o G_{Ic} , un inconveniente a la hora de emplear el $CTOD$ como parámetro crítico de diseño es la imposibilidad de definir un valor crítico independiente de la geometría de la probeta, ya que el COD depende del campo de deformaciones. Por otro lado, hay que considerar que el proceso de deformación en polímero no se caracteriza por ser homogéneo en la mayoría de los casos [10,129,130].

2.4.3 MECÁNICA DE LA FRACTURA POST-CEDENCIA: TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

La integral J en realidad es un criterio de iniciación del crecimiento de la grieta que no puede ser usado como un parámetro que describa el proceso global de fractura [131]. Se sabe que el **trabajo total de fractura** (W_F) registrado en polímero dúctiles no es una constante del material ya que gran parte del mismo no suele estar directamente asociado con el proceso de fractura. Al intentar extender la aplicación de cualquiera de las técnicas de *EPFM* a casos donde prevalece un estado de tensión plana (piezas delgadas), donde las contribución de la componente plástica de la deformación es aún más importante, surgen generalmente complicaciones experimentales y de análisis al realizar las evaluaciones [125,129,130].

Es así como se ha desarrollado, desde mediados de los años 80, la técnica de *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)* y que hoy por hoy, constituye la base de los postulados de la *PYFM*. La técnica *EWF* se fundamenta en los principios postulados por Broberg [131] sobre el

estudio del comportamiento de fractura de metales dúctiles, y posteriormente revisadas y desarrolladas teórica y experimentalmente por Cotterell y Reddel [132] y luego extendidas por Mai y Cotterell [133] al caso de polímeros.

Broberg sugirió que cuando un cuerpo dúctil con una grieta central es solicitado, la zona plástica en la punta de la grieta durante el proceso de fractura puede ser dividida en dos regiones: una interna donde tiene lugar el *proceso de fractura* (FPZ ó IFPZ) y una externa a la de proceso (OPZ ó OPDZ), donde son distribuidas las grandes deformaciones plásticas generadas por el flujo plástico. Así, el trabajo disipado dentro de FPZ se espera corresponda a una propiedad propia del material, mientras que el trabajo asociado a OPZ depende de la geometría empleada, el tipo de sollicitación y longitud del ligamento o zona del proceso (L), entre otros factores [125,129-136]. En la Figura 2.4.13 se ilustran las formas típicas observadas en estas zonas para diferentes tipos de probetas y algunos parámetros geométricos del ensayo de interés en cada caso: largo (Z), distancia entre mordazas (Z_0) y distancia entre apoyos (S).

Por lo tanto, el W_F puede ser divididos en dos componentes:

$$W_F = W_e + W_p \quad (2.4.34)$$

donde W_e es el trabajo esencial de fractura asociado a FPZ y engloba tanto el trabajo para generar la estricción o contracción en la punta de la grieta (cedencia del ligamento) y el trabajo para lograr la fractura de la zona, mientras que W_p es el trabajo no esencial o “plástico”⁵ correspondiente a los procesos de deformación plástica en el volumen de OPZ (ej. cizalla, crazes, cavitación).

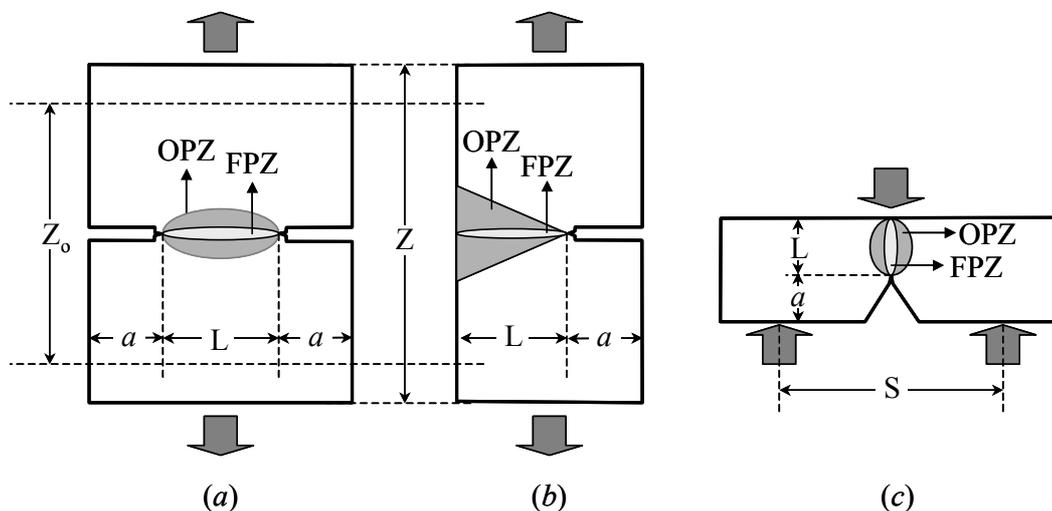


Figura 2.4.13: Esquema de la zona plástica generada en la punta de la grieta durante el proceso de fractura en probetas (a) con doble entalla lateral sometida a tracción (DDENT), (b) con única entalla lateral sometida a tracción (DSENT) y (c) sometida a flexión en tres puntos (SENB).

⁵ **No** debe interpretarse que W_p corresponde a **todo** el trabajo “plástico”. Una parte de trabajo plástico es disipada en lograr la cedencia del ligamento y cuya contribución se encuentra en el término W_e .

Se ha comprobado que W_e es una energía esencialmente superficial por lo que es proporcional al área del ligamento de espesor B y que el W_p es proporcional a L^2 , dependiendo del volumen de OPZ, por lo que [133,135-139]:

$$W_F = w_F L B = w_e L B + \beta w_p L^2 B \Rightarrow w_F = w_e + \beta w_p L \quad (2.4.35)$$

siendo w_e el **trabajo específico esencial de fractura por unidad de superficie generada**, w_p es el **trabajo específico no esencial o plástico por unidad de volumen de material deformado** y β un **factor de forma** asociado a la geometría que caracteriza a OPZ.

Asumiendo que w_e es una constante característica del material y que w_p y β son independientes de L , Cotterell *et al.* [132-135] han desarrollado un procedimiento experimental para la determinación de estos parámetros en condiciones de tensión plana en películas y láminas delgadas de polímeros, realizando ensayos en probetas con única y doble entalla lateral profunda sometidas a tracción (DSENT, DDENT) en función de L , pudiendo calcular W_F a partir de las curvas $P-d$ obtenidas, como se ilustra en la Figura 2.4.14. Se debe mencionar que la forma de las curvas $P-d$ no sólo es dependiente de la geometría, sino también del comportamiento mecánico del material (dúctil o semidúctil) a las condiciones de ensayo.

A diferencia de J_{Ic} (e incluso G_{Ic} y K_{Ic}) el procedimiento experimental y análisis de datos para determinar w_e y βw_p es sumamente sencillo, por lo que la técnica ha sido cada vez empleada con mayor interés en la caracterización de polímeros dúctiles y sistemas poliméricos modificados en lo que se busca propiciar la deformación plástica. El trabajo presentado en 1986 por Cotterell y Mai [133] es el primero donde se establecen formalmente los fundamentos de la técnica *EFW* en polímeros y la correlación con otros parámetros de la fractura como la integral- J y su aplicación a polímeros dúctiles como el Polietileno de Alta Densidad (HDPE), Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) y Nylon 66 (PA66).

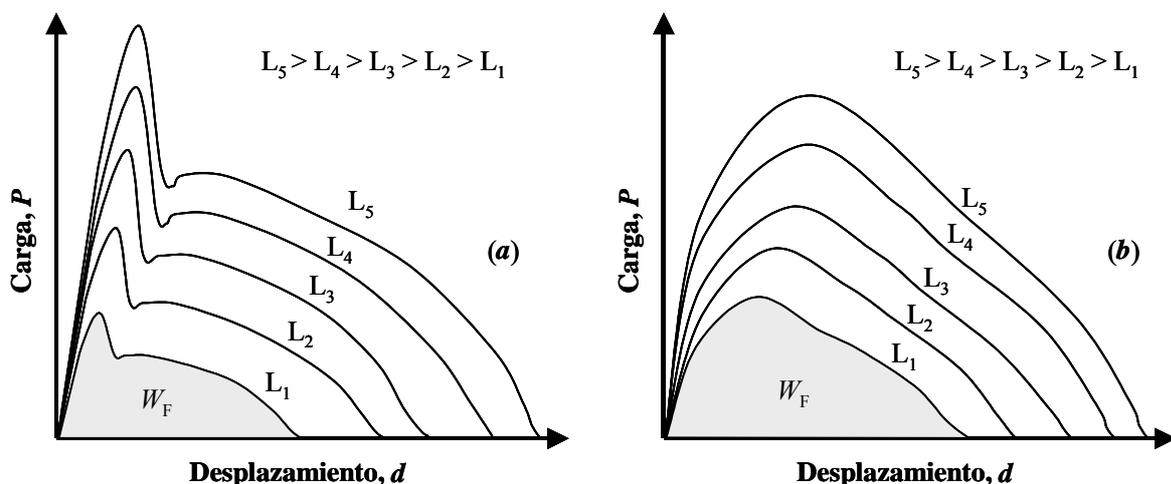


Figura 2.4.14: Curvas $P-d$ típicas obtenidas durante los ensayos *EFW*. (a) DDENT o materiales semidúctiles y (b) DSENT o sistemas dúctiles.

Como fue citado, las geometrías tipo DSENT y DDENT han sido utilizadas para aplicar la técnica *EFW*, existiendo preferencia por probetas DDENT ya que ofrece mayor oportunidad de promover la condición de colapso total antes de la propagación de la grieta y mejor reproducibilidad de los resultados [10,136]. No obstante, varios autores han buscado extender la aplicación de la técnica a diversas geometrías, como probetas con entalla central solicitada a tracción (DCNT) [138,140], incluso con cambios del tipo de sollicitación como el caso de probetas de única entalla sometida a flexión (SENB) [139,140], o modificando el modo de apertura en el instante inicial de la propagación de la grieta (ej. desgarró en probetas trousers, modo III) [130,141,142] (Figura 2.4.15). Asimismo, la técnica ha sido utilizada para caracterizar el comportamiento de fractura de una diversidad de polímeros dúctiles y semidúctiles como de mezclas de polímeros o polímero/carga [143-183].

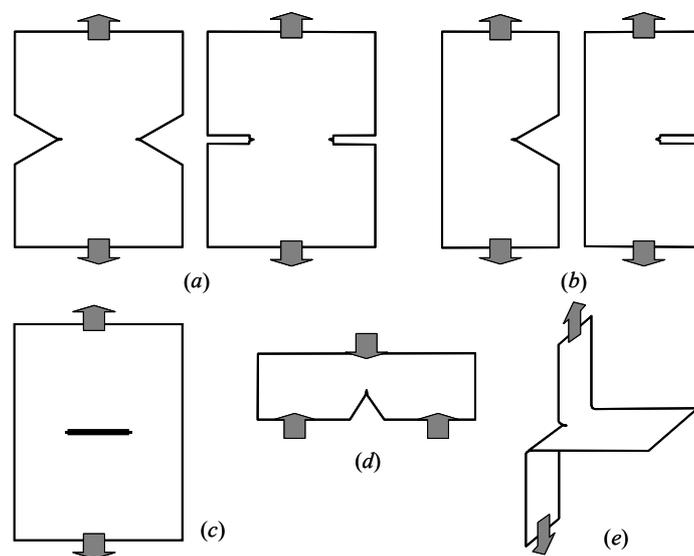


Figura 2.4.15: Diferentes tipos de probetas-sollicitación que han sido empleadas en los ensayos *EFW*: (a) DDENT, (b) DSENT, (c) probeta de entalla profunda central (DCNT), (d) SENB y (e) desgarró en probeta trousers.

A) VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA *EFW*

En el desarrollo y consolidación de esta técnica en el campo de los sistemas poliméricos una contribución importante la constituye la presentación en 1993 de un primer protocolo de norma para llevar a cabo los ensayos y análisis de datos por parte del EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY STANDARD (ESIS). Este protocolo ha sido sometido a distintas revisiones en los últimos años y en el mismo se recogen las condiciones y restricciones para validar esta técnica [136,164].

En la Figura 2.4.16 se muestra idealmente la gráfica obtenida a partir de los datos extraídos de las curvas *P-d* de probetas DDENT o SENT con diferentes *L*, donde se observan una serie de restricciones en la linealidad esperada de acuerdo a la ec. 2.4.35. Una condición importante es asegurar que se ha desarrollado una completa plasticidad en el ligamento antes de la propagación de la grieta, por lo que se plantea que [133,136,165,166]:

$$L \leq L_{\max} = \min (W/3, 2r_p) \quad (2.4.36)$$

donde r_p es el radio o longitud de la zona plástica. La condición de $L < W/3$ busca evitar los efectos del borde que puedan afectar a la OPZ, mientras que $L < 2r_p$ es la condición esencial para lograr el colapso plástico del ligamento y que permita asumir que L controla su tamaño. En este caso, r_p puede ser determinada de acuerdo a los modelos de zona plástica considerados en la Sección 2.4.1C de la siguiente manera [130,167,168]:

$$2 r_p = \frac{E w_e}{\pi \sigma_y^2} \quad (\text{forma circular}) \quad (2.4.37)$$

$$2 r_p = \frac{\pi E w_e}{8 \sigma_y^2} \quad (\text{forma lineal}) \quad (2.4.38)$$

Sin embargo, una amplia revisión de los trabajos presentados muestra que es posible encontrar situaciones donde la linealidad se mantiene más allá de estas restricciones para L_{\max} , por ejemplo, en casos donde la cedencia del ligamento logra ser iniciada pero la propagación de la grieta ocurre antes del colapso total del mismo [136,164].

En cuanto al límite inferior de validez de longitudes de ligamento (L_{\min}), el mismo se basa en asegurar que los ensayos son realizados en condiciones de tensión plana, promovida si $L > 3$ ó $5B$. Se han encontrado variantes en esta restricción donde el estado de tensión plana es sólo alcanzado a $L \gg B$, por lo que el protocolo de la ESIS [136,164] y diversos trabajos sugieren que un criterio razonable es definir L_{\min} como [133,165,166,169]:

$$L > L_{\min} = \max (3B, B = 5 \text{ mm}) \quad (2.4.38)$$

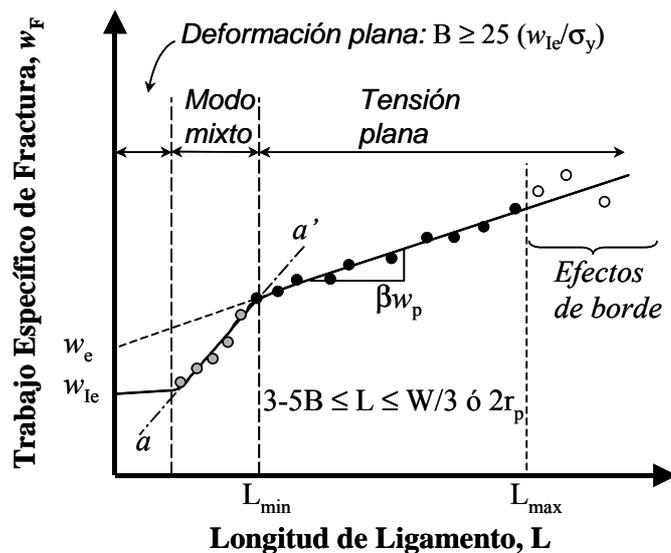


Figura 2.4.16: Representación del análisis de datos realizado con la técnica EWF, donde los puntos negros indican el rango de validez de la técnica.

Cuando $L < L_{\min}$ puede llegar a observarse una región de transición entre el estado de tensión plana y de deformación plana (modo mixto). Se ha planteado que es posible derivar un valor de w_e en un estado de deformación plana (w_{1e}) realizando el ajuste de los puntos que se desvíen de la linealidad en el rango de L menores (véase Figura 2.4.16, recta aa'), por lo que un estado de deformación plana podría presentarse si [133,139,168]:

$$B > 25 (w_{1e}/\sigma_y) \quad (2.4.39)$$

y de no cumplirse dicho criterio, el w_{1e} es sólo un valor aproximado (w_{1e}^*) y mayor al w_{1e} propio del material [133,136,139].

Otra de las verificaciones para definir las condiciones geométricas para un estado de tensión plana se apoya en la *teoría de plasticidad* de Hill (1952), que establece que si una probeta DDENT se solicita en dicha situación, la tensión máxima (σ_{\max}) local registrada en el ligamento debe ser menor o igual a 1,15 veces la **tensión de cedencia** (σ_y), siendo σ_y determinado a partir de un ensayo de tracción uniaxial convencional a una velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) equivalente a la del ensayo *EFW*. Cabe mencionar que para el caso de probetas DSENT, la relación entre σ_{\max} y σ_y es 1:1 en tensión plana, siendo la relación de 1:3 en deformación plana [165].

La Figura 2.4.17 muestra de forma esquemática la variación σ_{\max} en un amplio rango de longitudes de ligamento (L). El rápido aumento en σ_{\max} con la reducción de L es un indicativo de la transición de estado de tensión plana a modo mixto. Mientras que el menor gradiente de variación (casi nulo) puede ser considerado como una situación de *estado plano de tensiones*. En muchas ocasiones dicho “plateau” suele ubicarse por encima del valor predicho por Hill, con lo que estrictamente hablando no se estaría en las hipotéticas condiciones de estado de tensiones.

En vista de las dificultades para definir L_{\min} de acuerdo al criterio de Hill, se ha planteado una modificación tomando en cuenta el promedio de los valores de σ_{\max} (σ_m), considerándose como rango válido de ligamentos aquellos donde se cumpla que [136,164]:

$$0,9 < \sigma_{\max}/\sigma_m < 1,1 \quad (2.4.40)$$

Si bien define límites arbitrarios, ha sido citado como útil para definir la transición del estado de tensión plana a modo mixto, descartando todos los ensayos donde $\sigma_{\max} > 1,1 \sigma_m$. Igualmente, se extiende al rango de valores altos de L , donde valores de $\sigma_{\max} < 0,9 \sigma_m$ sería un indicativo de que se alcanza la fractura antes de la completa cedencia del ligamento.

B) TRABAJO ESPECÍFICO NO ESENCIAL (O PLÁSTICO) DE FRACTURA

Aunque w_p no constituye un parámetro propio del material, su determinación permite tomar en cuenta los procesos disipativos de energía durante la deformación plástica y fractura del material, que no son cuantificados por w_e . De ahí que, bajo condiciones geométricas y de ensayo similares, w_p (ó βw_p) puede ser usado como un parámetro comparativo entre diferentes materiales.

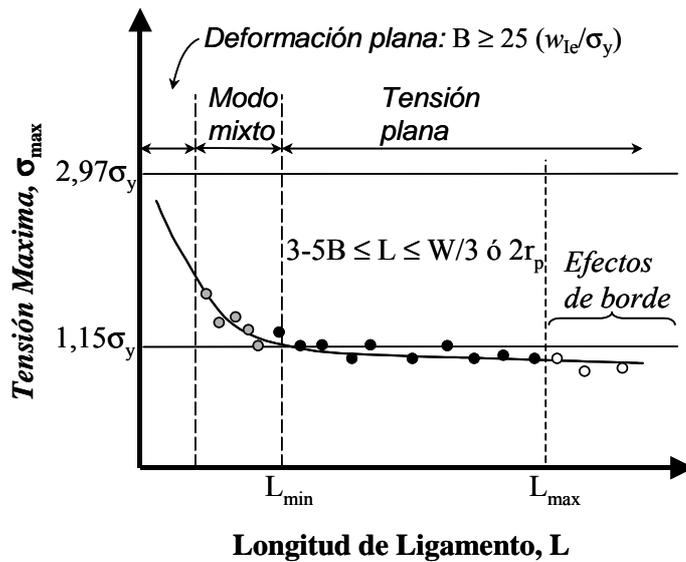


Figura 2.4.17: Variación de la tensión máxima (σ_{max}) como función de L en ensayos *EFW* y validación del estado de tensión plana a través del criterio de Hill en probetas *DDENT*.

La determinación de w_p no es directa a partir de los cálculos gráficos que se realizan dado que éste se encuentra combinado con β (véase Figura 2.4.16), por lo que se hace necesario definir la forma geométrica de OPZ para poder estimar dicho factor. En muchos polímeros la OPZ se observa como una *región de estricción* (“*necking*”) y que dependiendo del polímero y sus características morfológicas, llega a mostrar un cambio de propiedades ópticas (emblanquecimiento).

Es importante diferenciar la OPZ de una región más externa de *cedencia difusa* (*DYZ* o *DOPZ*) no siempre visible y donde no se observa una reducción apreciable del espesor, la cual se manifiesta generalmente en los instantes iniciales del ensayo antes de terminar el rango elástico y que presenta una mínima absorción de energía en comparación a los procesos de deformación presentes en OPZ y FPZ (Figura 2.4.18) [164,170].

De acuerdo al primer protocolo de norma presentado por la ESIS en 1993, en una probeta *DDENT* la OPZ puede presentar tres formas básicas: circular, elíptica y romboidal (Figura 2.4.18). Se ha establecido que un gráfico de altura de OPZ (h) vs. L presenta una tendencia lineal que pasa aproximadamente cerca del origen, siendo su pendiente proporcional a β y dependiente de dicha geometría [164,169]:

$$\text{Circular: } \beta = \frac{\pi}{4}; \quad \text{Elíptica: } \beta = \frac{\pi h}{4L}; \quad \text{Romboidal: } \beta = \frac{h}{2L} \quad (2.4.41)$$

Recientemente, Ferrer-Balas [130,170] ha propuesto una nueva geometría que puede ofrecer una mejor aproximación y que corresponde a la intersección de dos parábolas (“*forma de ojo*”, véase Figura 2.4.18*b*), tal que:

$$\text{Parabólica: } \beta = \frac{2h}{3L} \quad (2.4.42)$$

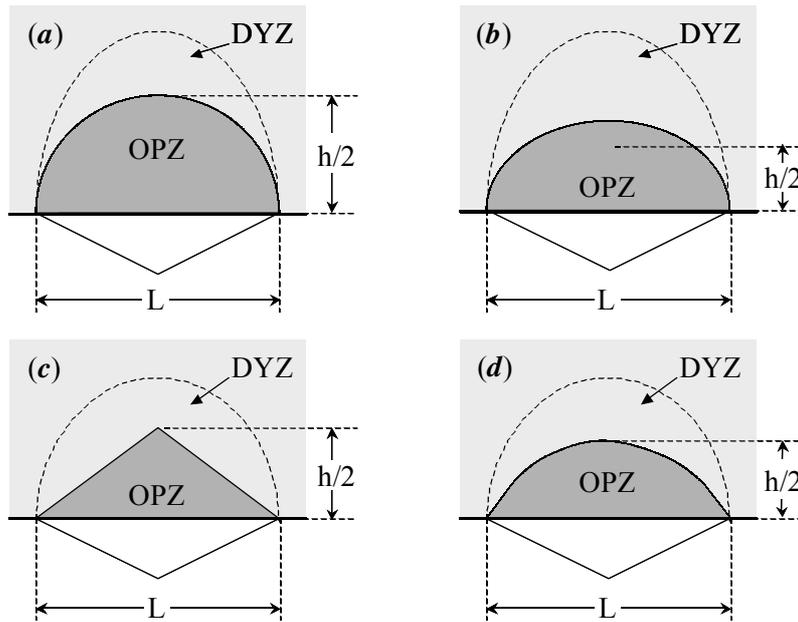


Figura 2.4.18: Aproximaciones geométricas propuestas para la zona externa del proceso (OPZ) en probetas DDENT. (a) circular, (b) elíptica, (c) romboidal y (d) parabólica.

C) CORRELACIÓN DE LA TÉCNICA *EFW* CON LA INTEGRAL-*J*

Según Mai y Cotterell [133] el término w_e puede expresarse como:

$$w_e = d_i \int_0^{\varepsilon_{n,v}} \sigma_v d\varepsilon_v + \int_{\varepsilon_n}^{\delta_c} \sigma_{FPZ}(\delta_{FPZ}) d\delta_{FPZ} \quad (2.4.43)$$

donde σ_v y ε_v son **tensiones y deformaciones verdaderas**, $\varepsilon_{n,v}$ y ε_n son las **deformaciones verdaderas y nominales al momento del inicio de la estricción** (formación de la zona plástica que precede a la propagación de la grieta), σ_{FPZ} y δ_{FPZ} son la tensión y el *CTOD* dentro de FPZ, respectivamente, y δ_c un valor crítico de *CTOD*.

Al comparar la ec. 2.4.43 con la que define la integral *J* (ec. 2.4.22), los primeros términos de ambas ecuaciones son teóricamente equivalentes ($w^* \equiv \sigma_v d\varepsilon_v$) y corresponde al trabajo para causar la estricción de la zona del proceso. Los segundos términos también son equivalentes y representan el trabajo para alcanzar la fractura en la zona del proceso.

Como se puede apreciar en la Figura 2.4.11, los valores de *J* en condiciones de propagación estable de la grieta siguen aproximadamente una relación lineal para bajos valores de Δa que permite ser expresada como:

$$J = J_{Ic} + (dJ/da)\Delta a \quad (2.4.44)$$

que comparada con la ec. 2.4.35. permite establecer que [133]:

$$J = w_F; \quad w_e = J_{Ic}; \quad \beta w_p = \alpha (dJ/da) \quad (2.4.45)$$

siendo α un factor de proporcionalidad que depende de la geometría, tomando el valor de 0,25

para una probeta DDENT o DCNT y de 0,50 para el caso DSENT. La comprobación experimental de estas equivalencias ha sido demostrada para múltiples materiales [135,138-140,171-174].

También es interesante observar que la ec. 2.4.44, además de mostrar la equivalencia teórica de J_{Ic} y w_e , refleja la relación de estos parámetros con el $CTOD$ crítico (δ_c). Se ha planteado que la construcción del gráfico de desplazamiento de bastidores al momento de la fractura (d_F) en función de L y efectuar la extrapolación a $L = 0$ define un valor d_o que es igual o aproximado a δ_c [131,141,165,175].

D) PARTICIÓN DEL TRABAJO DE FRACTURA

El interés por determinar las contribuciones de iniciación y propagación por separado en la aplicación de la técnica *EFW* ha sido objeto de constantes estudios. Mai y Cotterell [133] consideraron la hipótesis de que el trabajo específico de iniciación (w_i) debería ser independiente de L y asociado a una $CTOD$ inicial constante (δ_i), por lo que su valor sería menor a w_e .

De esta forma, a partir de la curva $P-d$ sería posible particionar el área total bajo la curva teniendo en cuenta el punto donde se inicia la propagación de la grieta y delimitada con una recta paralela a la región lineal cuya intersección con el eje x debería corresponder a δ_i , siendo esta nueva área W_i (zona sombreada, Figura 2.4.19) y w_i el valor promedio de los W_i/BL para cada ligamento. Sin embargo, esta hipótesis sólo fue verificada en PA66 y no así, en HDPE, atribuyéndolo a la dificultad en la definición de forma precisa el punto donde se iniciaba la propagación [133,135].

El hecho de que algunos materiales presenten curvas $P-d$ con una caída brusca en el momento de la iniciación de la propagación de la grieta (Figura 2.4.20) mantiene el interés en la aplicación de este tipo de estudio. Es así como, basados en la hipótesis anteriormente descrita, se han propuestos dos metodologías de partición y que a continuación se describen.

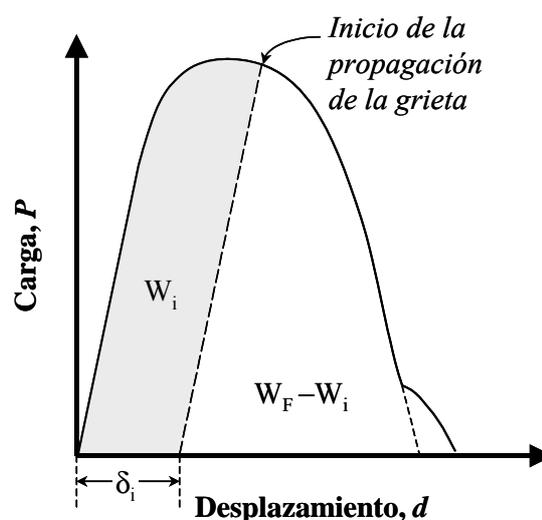


Figura 2.4.19: Partición de W_F propuesto por Mai y Cotterell en 1986 [133].

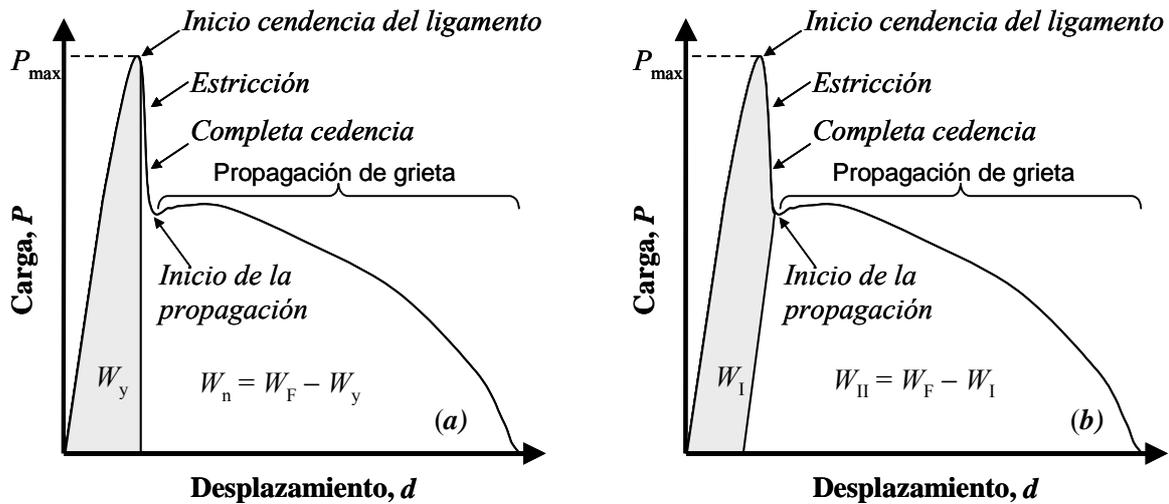


Figura 2.4.20: Métodos de partición de W_F : (a) Karger-Kocsis *et al.* [175-179] (método JK) y (b) Ferrer-Balas *et al.* [181,182] (método DF).

1) **Método JK**

Karger-Kocsis *et al.* [175-179] y luego Hashemi *et al.* [165,180] plantean realizar la separación mediante una línea vertical trazada en el valor de desplazamiento donde se registra la carga máxima. El área inicial se designa como W_y al encontrarse asociada con el inicio de la cedencia del ligamento, mientras que el resto del área, asociada principalmente a la propagación o desgarro (“tearing”), es denominada W_n haciendo referencia a que este término incluye el punto donde ocurre la estricción (“necking”).

2) **Método DF**

Basados en el método de partición propuesto por Mai y Cotterell [133], Ferrer-Balas *et al.* [181,182] proponen dividir W_F en dos términos: iniciación (W_I) y propagación (W_{II}), mediante una recta paralela a la pendiente inicial de la curva que pasa por el punto donde se inicia la propagación de la grieta. De esta manera se sustrae la energía elástica almacenada de la energía total invertida hasta dicho punto, que en realidad se libera durante la fase de propagación dado que la fractura se propaga de forma estable hasta el final. Así, el término W_I incluye procesos irreversibles de iniciación tales como enromamiento, cedencia y estricción localizada; mientras que W_{II} incluye energía invertida en propagación de grieta y estricción generalizada.

En ambos métodos de partición el análisis de cada término resultante se realiza de forma equivalente al procedimiento para la obtención de w_e y βw_p , es decir, aplicando la ec. 2.4.35 a cada término de la partición. Tomando como ejemplo el método B se tiene que:

$$w_I = w_e^I + \beta^I w_p^I L \tag{2.4.46}$$

$$w_{II} = w_e^{II} + \beta^{II} w_p^{II} L \tag{2.4.47}$$

por lo que se cumple que $w_e = w_e^I + w_e^{II}$ y que $\beta w_p = \beta^I w_p^I + \beta^{II} w_p^{II}$. Según Ferrer-Balas [130], no hay razón por la que los factores β^I (factor de forma de la zona en cedencia) y β^{II} (factor de forma de la zona en estricción) sean iguales y equivalentes a β , ya que corresponden a

procesos diferentes que se manifiestan durante la fractura del material. Planteamientos similares son aplicables al método JK, definiéndose: $w_{e,y}$, $w_{e,n}$, $\beta_y w_{p,y}$ y $\beta_n w_{p,n}$, donde los subíndices “y, n” corresponden a los procesos de cedencia y propagación del ligamento, respectivamente.

Vale la pena destacar, que recientemente Mouzakis *et al.* [175] han correlacionado satisfactoriamente los trabajos específicos esenciales “globales” y “particionados”, con las estimaciones del $CTOD_c$ global y los asociados a cada partición, teniendo en cuenta la relación propuesta por Hashemi y O’Brien [183]:

$$w_e = 0,66 \gamma \delta_c \sigma_y \quad (2.4.48)$$

donde $\gamma (= \sigma_{\max}/\sigma_y)$ para una probeta tipo DDENT e igual a 1,15 de acuerdo a la *teoría de plasticidad* de Hill, mientras δ_c (o $CTOD_c$) ha de ser determinado con base a la propuesta realizada por Broberg [131], siendo la ec. 2.4.38 planteada como válida en el caso de que las curvas $P-d$ sean parabólicas. Posteriormente, Hashemi [168] ha planteado una simplificación y generalización de esta relación de la siguiente forma:

$$w_e = \delta_c \sigma_y \quad (2.4.49)$$

pudiéndose aproximar δ_c al valor de la intersección con el eje de ordenadas (d_o) de la curva obtenida en el gráfico d_F-L .

CAPÍTULO 3: MATERIALES

En este capítulo se presentan algunos aspectos generales relacionados con los sistemas poliméricos que han sido usados en el desarrollo de esta tesis doctoral, complementando la información dada en el Capítulo 1. Así, se hace mención breve a aspectos relacionados con la síntesis, propiedades físicas, procesamiento y aplicaciones de los polímeros estudiados. Finalmente, se indican algunas especificaciones técnicas de los grados comerciales seleccionados, así como la descripción del procedimiento de preparación de las mezclas.

3.1 POLI(ETILÉN TEREFALATO) (PET)

3.1.1 SÍNTESIS

El PET es un poliéster termoplástico que puede ser sintetizado por dos vías:

A) A PARTIR DE DIMETIL TEREFALATO (DMT) Y ETILÉNGLICOL (EG)

Como primer paso se hacen reaccionar los cómeros, a unos 150°C, en una relación molar de 1:2,1-2,2 en presencia de un catalizador (ej. mezcla de acetato de cobalto y trióxido de antimonio), produciéndose diversos oligómeros donde el principal es un diéster de bajo peso molecular (di-2-hidroxietil-tereftalato) que actuarán como “monómeros” (Figura 3.1.1)

El metanol producido por la condensación es eliminado por destilación para luego calentar el sistema hasta 270-285°C y a bajas presiones tal que se permita remover los compuestos volátiles formados. En tales condiciones se producen reacciones de alcoholisis entre los oligómeros que regeneran una fracción de EG y que conducen a un polímero de alta masa molecular (MW).

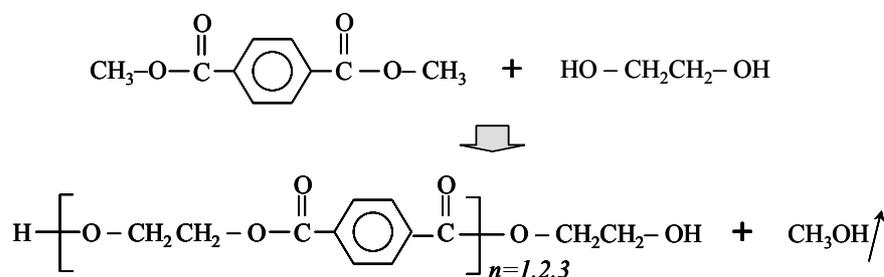


Figura 3.1.1: Oligómeros formados en las etapas iniciales de la síntesis del PET vía transesterificación del DMT y EG [12].

Este proceso fue desarrollado a finales de los 40 independientemente por ICI de Inglaterra y DUPONT de EE.UU., permitiendo por primera vez el desarrollo de PET a escala industrial, destinado principalmente a la obtención de grados para la producción de fibras y, posteriormente, para la elaboración de películas. Sin embargo, en los últimos años esta vía de síntesis se ha usado con menos frecuencia [12].

B) A PARTIR DE ÁCIDO TEREFTÁLICO (AT) Y ETILÉNGLICOL (EG)

A finales de los 60, AMOCO (EE.UU.) y nuevamente ICI, por primera vez obtienen AT altamente purificado a escala industrial, lo que permitiría, tras su reacción con EG, realizar una síntesis directa del PET, gracias a un proceso menos complejo y más económico que ha desplazando la vía de síntesis antes mencionada. Este aporte de AMOCO/ICI también abrió las puertas al desarrollo de nuevas alternativas en la síntesis de PET, partiendo de modificaciones del proceso de síntesis de AT purificado y de EG. En los años 70, una modificación del proceso hoy conocida como *polimerización en fase sólida*, impulsa definitivamente la industrial del PET al lograrse obtener grados adecuados para la obtención de botellas, principal aplicación de este polímero en la actualidad (véase Sección 1.1) [12,184].

La polimerización en fase sólida consiste en realizar un enfriamiento brusco en agua del PET formado que se encuentra en estado fundido y que presenta una alta viscosidad. Con ello se obtiene un material amorfo que luego es calentando a temperaturas inferiores y cercanas a su **temperatura de fusión** ($T_m \approx 250-260^\circ\text{C}$), reiniciando la síntesis para alcanzar las MW requeridas para las aplicaciones como botellas, y adicionalmente reducir el contenido de aldehídos que se tienden a formar por reacciones de degradación. Otra innovación asociada a este proceso ha sido el uso de ácido isoftálico purificado o 1,4-ciclohexano-dimetanol como cómeros para la producción de PET copolímeros (Figura 3.1.2) [12].

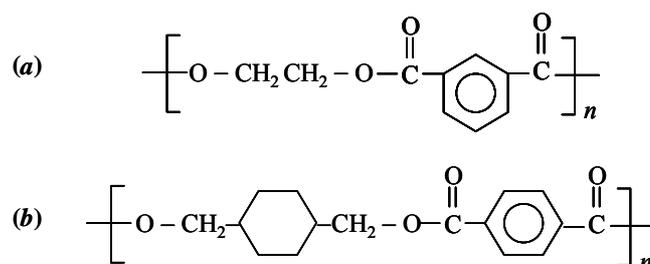


Figura 3.1.2: Unidades comonoméricas comunes de un copolímero de PET comercial. (a) unidad de etilén isoftalato y (b) unidad de 1,4-ciclohexano-dimetilén tereftalato.

3.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y PROCESAMIENTO

Como fue indicado en la Sección 1.3, el PET presenta una estructura molecular con la regularidad estructural necesaria para tener un *potencial de cristalización*. Debido a la presencia de los anillos aromáticos en su cadena (véase Figura 1.3.1), el PET presenta una moderada flexibilidad molecular que se refleja en que su **temperatura de transición vítrea** (T_g) se encuentra en torno a los $70-80^\circ\text{C}$. Esto hace que su capacidad de cristalizar sea controlada por las

condiciones de enfriamiento. Así, la **densidad** (ρ) del PET puede variar desde 1,33-1,34 g/cm³ para un material amorfo hasta aproximadamente 1,45-1,51 g/cm³ para el caso semicristalino, éste último particularmente dependiente y proporcional al contenido de dietilenglicol (DEG) que puede generarse durante el proceso de síntesis y que puede actuar como cómero [13,99-101].

El **parámetro de solubilidad** (δ) del PET es aproximadamente de 21,8 MPa^{1/2} lo que lo haría sensible, en mayor o menor grado, a algunos solventes como cetonas, clorados y alcoholes de 4 u 8 carbonos; pero en el caso de productos semicristalinos, sólo solventes donadores de protones son capaces de interactuar con los grupos ésteres en forma efectiva. Aunque es un polímero polar, sus propiedades como aislante eléctrico a temperatura ambiente son buenas a altas frecuencias, debido a que el material, al estar por debajo de T_g , tiene restricciones en la orientación de dipolos.

Si una muestra amorfa es calentada cerca de 80°C se induce la *cristalización en frío* que genera una considerable distorsión dimensional, contracción y opacidad, por lo que limita la temperatura de servicio. Otro factor a tener en cuenta durante el procesamiento es su carácter higroscópico y que en estado fundido presenta una alta sensibilidad a la *degradación hidrolítica*, de ahí que sea práctica común en la industria realizar ciclos previos de secado a temperaturas mayores a su T_g (entre 140 y 160°C) por períodos de hasta 6 horas antes de cualquier etapa de procesamiento.

Otro factor que limitó en sus inicios el moldeo por inyección fue su inherente baja viscosidad del fundido que es altamente sensible a la temperatura, por lo que las temperaturas de procesamiento se encuentra muy cercanas a su T_m (entre 270-290°C), para evitar el goteo en la boquilla. Parte de este inconveniente ha sido solucionado al diseñar los equipos tal que incorporen sistemas que controlen el flujo libre a través de la boquilla (ej. boquillas con válvulas) [12].

Los primeros productos moldeados correspondieron a piezas en las cuales se promovió la cristalización en forma controlada por la adición de agentes nucleantes y/o empleando altas temperaturas de molde cercanas a los 130-140°C, lo que conduce a una alta rigidez, resistencia al rallado superficial y opacidad, pudiéndose emplear a temperatura entre su T_g y T_m sin problemas de distorsión dimensional. Sin embargo, el interés por este tipo de productos se mantuvo limitado hasta que en los años 70 se reconoció la utilidad del refuerzo con de fibra de vidrio, estimándose que para finales de los 80 el 90% de los productos de PET semicristalinos contienen alguna carga reforzante, destinados principalmente para aplicaciones eléctricas y electrónicas [12].

Por otro lado, si se desean productos transparentes obtenidos por inyección, es necesario que la temperatura del molde sea menor a 50°C y no usar grados que contengan agentes nucleantes. Sin embargo, a pesar de las buenas propiedades ópticas y mayor tenacidad respecto al caso semicristalino, pierde resistencia química por lo que ha sido limitado o desplazado el uso de estos productos por otras opciones de procesamiento.

El interés definitivo por el uso de PET surgió al descubrir la utilidad de obtener productos biorientados en combinación con la introducción de la copolimerización con ácido isoftálico o 1,4-ciclohexano-dimetanol. Tal combinación permite obtener productos que presentan mejoras

en transparencia, tenacidad y propiedades barrera, características esenciales de las botellas y algunos laminados y películas de PET destinados a envases y embalajes.

En este caso se propicia un proceso de cristalización por deformación que genera una morfología cristalina orientada, muy diferente a la obtenida por un simple calentamiento de una muestra amorfa o durante el enfriamiento en el moldeo por inyección. Si bien la **cristalinidad** (X_c) puede alcanzar un 40%, la morfología desarrollada permite conservar la transparencia del PET, mientras que son favorecidas tanto la rigidez y tenacidad del sistema, al igual que las propiedades barreras. Por lo general, estos productos presentan ρ entre 1,38 y 1,39 g/cm³ [12].

3.2 POLI(CARBONATO DE BISFENOL-A) (PC)

3.2.1 SÍNTESIS

Existen cuatro rutas posibles para su obtención [12]:

- Transesterificación de compuestos dihidroxílicos con diésteres de ácido carbónico y compuestos hidroxílicos aromáticos o alifáticos monofuncionales.
- Transesterificación entre grupos carbonatos (-OCOO-) tipo *bis*-alquil o *bis*-aril de un compuesto dihidroxílico o con otros compuestos equivalentes.
- Reacción de compuestos hidroxílicos con fosgeno (COCl₂) en presencia de ácidos aceptores de electrones (solventes).
- Reacción de grupos ésteres de ácido *bis*-clorocarbónico de compuestos dihidroxílicos con compuestos hidroxílicos en presencia de ácidos aceptores de electrones.

De estas, las más empleadas son (véase Figura 3.2.1):

A) TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE EL BISFENOL-A (BA) Y DIFENIL-CARBONATO (DC)

Generalmente se lleva a cabo entre 180-220°C y a presiones entre 140-240 kPa, en ausencia de solvente, pudiendo ser catalizada o no, hasta ser removido un 80-90% del fenol producido. Luego, la temperatura se incrementa gradualmente hasta 290-300°C, mientras es reducida la presión a valores de aproximadamente 6,9 kPa (1 mm Hg), etapa en la cual la viscosidad del sistema incrementa apreciablemente y limita la obtención de grados de PC con altas MW promedio en número (\bar{M}_n), llegando a valores de hasta 50.000.

Constituyó la principal ruta de síntesis hasta mediados de los 70. A pesar de la ventaja de evitar el uso de solventes y con ello la purificación del polímero, los requerimientos de equipos especiales capaces de operar a altas temperaturas y bajas presiones, la necesidad de trabajar con fundidos altamente viscoso y la tendencia al amarillamiento del PC debido a las altas temperaturas de reacción, hicieron que el interés por este proceso fuese virtualmente abandonado. Sin embargo, cabe mencionar que a mediados de los 90 se lograron mejoras en el proceso que ha permitido retomar el interés por esta vía de síntesis [12].

B) FOSGENACIÓN DEL BISFENOL-A

Este proceso se ha convertido en la ruta más importante en la producción de PC, permitiendo la obtención de grados con alta MW en condiciones moderadas de polimerización (ej. 25-35°C). La síntesis se lleva a cabo en solución empleando mezclas de solventes orgánicos, en los cuales hay al menos un componente receptor de hidroháluros, favoreciéndose la remoción del ácido clorhídrico (HCl) formado durante la reacción. Cuando la viscosidad de la solución dificulta la agitación del sistema, se procede a la recuperación del polímero vía precipitación con la adición de un “no solvente” de éste.

La principal desventaja de este proceso radica en la necesidad de separar el polímero del medio de reacción, realizar la purificación dado los riesgos de toxicidad inherentes y la

necesidad de densificar el material. Sin embargo, las ventajas que ofrece son importantes frente al proceso de transesterificación previamente mencionado, al permitir la obtención de PC de altas MW sin problemas de amarillamiento, empleando un proceso que no requiere complejidad en los equipos gracias a las condiciones moderadas de reacción usadas.

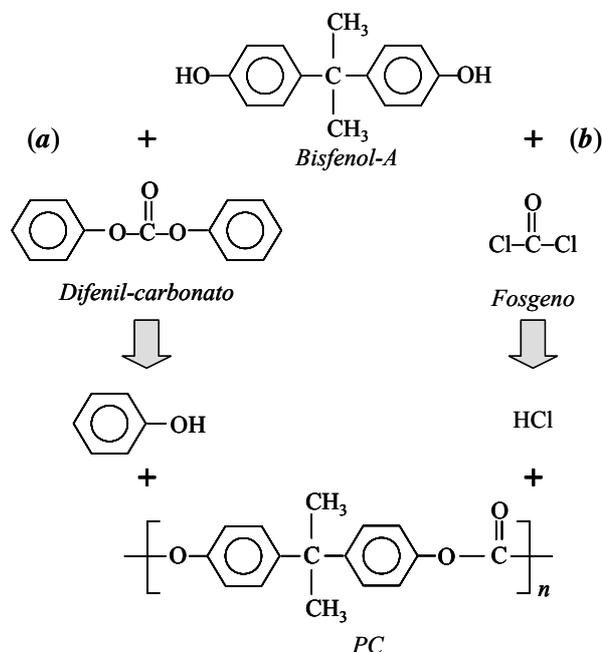


Figura 3.2.1: Principales vías para la síntesis de PC: (a) transesterificación de Bisfenol-A con diéster de ácido carbónico y (b) fosgenación del Bisfenol-A.

3.2.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y PROCESAMIENTO

Debido a su regularidad y simetría estructural, el PC posee cierto *potencial para cristalizar* pero en la práctica no es posible detectar la presencia de una fase cristalina bajo las condiciones típicas de enfriamiento asociadas a su procesamiento. Esto es consecuencia de las restricciones a la movilidad molecular que imponen la presencia de los dos anillos aromáticos en su unidad repetitiva. Este hecho ha promovido, en parte, el interés por su uso ya que ofrece una excelente transparencia, reducida contracción y estabilidad dimensional. La rigidez molecular de la cadena del PC, que conduce a una alta T_m (225-250°C) y a alta T_g (145°C), define las diferencias entre el PC y el PET y no así las atracciones polares intermoleculares de los grupos ésteres o anillos aromáticos [12].

El hecho de que su T_g sea superior a la estimada por la *Ley Empírica de Boyer-Beaman* ($T_g = \frac{2}{3} T_m$), se atribuye a la presencia de un alto **volumen libre** (V_f) cerca de su T_g en comparación al volumen observado en otros polímeros, permitiendo que a temperaturas menores a T_g sea posible detectar movimientos importantes de grupos atómicos: fenileno, isopropilideno y carbonato, lo que ocasiona la aparición de transiciones secundarias en el rango de -200 a 0°C con un máximo cercano a los -100°C. Precisamente, es a este alto V_f que se atribuye su excelente tenacidad; no obstante, cabe mencionar que la misma es sensible a la presencia de entallas con

tendencia a mostrar una deformación vía crazing y presentando una transición dúctil-frágil en el rango de espesores entre 3 a 12 mm [12,38].

Las propiedades como aislante eléctrico son consistentes con las esperadas en un polímero ligeramente polar: presenta una constante dieléctrica ligeramente superior a la de las poliolefinas pero menor a la observada en resinas fenólicas. Igualmente tiene bajo nivel de absorción de agua que contribuye a su estabilidad dimensional, pero es recomendable realizar un secado ($\approx 110-120^\circ\text{C}$) por 2-4 horas previas a su transformación ya que trazas de humedad pueden acarrear problemas durante el procesamiento [12,185].

Debido a la ausencia de enlaces dobles, carbonos secundarios y/o terciarios en la cadena principal, exhibe una buena estabilidad a la termooxidación, resistencia a la ozonólisis, aunado a una virtual autoextinguibilidad. La existencia de los grupos cromóforos carbonato hace que los procesos de fotodegradación se concentren en la superficie, ocasionando cierta opacidad superficial como consecuencia de una microfisuración múltiple, afectando en gran medida la *Resistencia al Impacto (RI)* sin cambios importantes en las propiedades a flexión y flexibilidad. De ahí el interés por la incorporación de aditivos anti-UVA en las formulaciones comerciales.

Su resistencia química es limitada debido a la fácil hidrólisis de los enlaces tipo éster carbonato. Por otro lado, al ser un polímero esencialmente amorfo en condiciones normales con un $\delta = 19,4 \text{ MPa}^{1/2}$, es fácilmente atacado por solventes comunes de tipo clorado y/o aromático, e incluso acetona, que pueden provocar microfisuración ("*stress cracking environment*") y/o la cristalización.

La variedad de grados de PC es amplia en la actualidad y las principales diferencias entre ellos radican en: masa molecular (MW), copolimerización con otro compuesto polihidroxílico e incorporación de aditivos. En los grados para moldeo por inyección (con MW promedio en número $-\bar{M}_n-$ entre 23.100-32.200) y moldeo por extrusión soplado ($\bar{M}_n = 32.000-39.100$), un incremento en \bar{M}_n conduce a leves mejoras en propiedades tales como resistencia tensil y *RI*; sin embargo, conduce a un fuerte incremento de la viscosidad del fundido con serias implicaciones en el procesamiento. Grados de PC con $\bar{M}_n < 20.000$ no son generalmente de interés práctico, mientras que grados con $\bar{M}_n > 50.000$ son principalmente destinados a la elaboración de películas obtenidas a partir de métodos basados en deposición de soluciones ("*solution casting*") [12].

La viscosidad del fundido del PC suele ser muy alta y a diferencia de otros polímeros presenta poca pseudoplasticidad y sensibilidad con la temperatura, por lo que son requeridas altas temperaturas para su procesamiento ($230-300^\circ\text{C}$) con el consecuente peligro de propiciarse una rápida degradación térmica. Además, la poca flexibilidad molecular del PC no favorece la relajación de las tensiones residuales durante el enfriamiento en un moldeo por inyección, por lo que en la práctica se recomienda emplear altas velocidades de inyección, el uso de molde calientes ($\approx 100^\circ\text{C}$) y/o realizar un recocido post-moldeo a 125°C por 24 hr [12,185].

3.3 POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL-A) (PHEB)

El PHEB conocido comercialmente como resina *Phenoxy* fue desarrollada por la UNION CARBIDE al inicio de los años 60, a partir de una variante de la tecnología empleada para la síntesis de resina epoxi y empleando los monómeros típicos de esta tecnología: Bisfenol-A y Epiclorhidrina, empleado el primero ligeramente en exceso. La unidad estructural obtenida es equivalente a la que presenta la “pre-resina” de los sistemas epoxi: un Poli(Glicidil Éter). Sin embargo, existen dos diferencias importantes (Figura 3.3.1) [12,186]:

- Las masas moleculares (MW) características son superiores a las encontradas en una “pre-resina” epoxi, en donde las MW oscilan entre 340 y 3.000 g/mol (grado de polimerización, $n = 1-10$) y raramente alcanzar los 4.000 g/mol; en cambio, el PHEB puede alcanzar los 25.000 g/mol ($n = 40-400$).
- Presenta una mayor estabilidad química debido que los extremos finales de cadenas son hidroxílicos (menos reactivos) y no epoxídicos.

En principio, el PHEB pudiera formar ramificaciones y eventualmente entrecruzarse a partir del grupo $-OH$ de la unidad repetitiva, por lo que tienen particular interés en el campo de recubrimientos y como agente modificador de sistemas poliméricos termoestables basados en resina epoxi o similares.

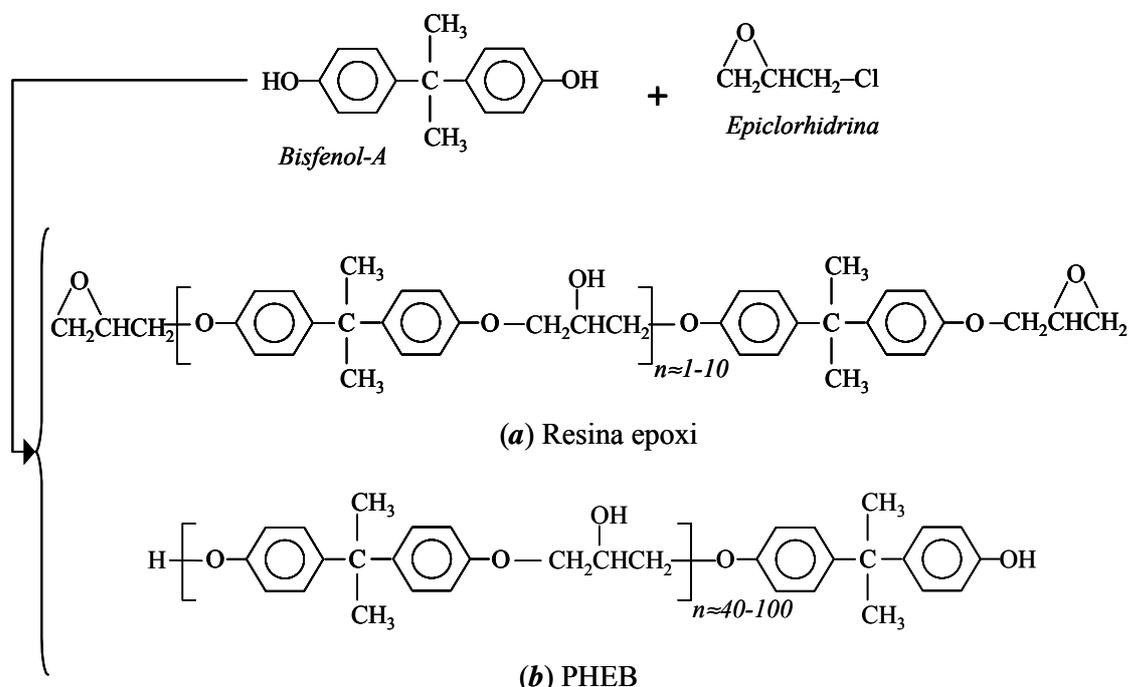


Figura 3.3.1: Polímeros obtenidos a partir de la reacción de Bisfenol-A y Epiclorhidrina: (a) resina epoxi y (b) PHEB.

El PHEB aunque similar al PC, se diferencia de este por una mayor flexibilidad debida a los carbonos alifáticos entre unidades de Bisfenol-A que conduce a una T_g en torno a los 90-95°C, mucho menor a la presentada por el PC. Esto hace que tenga un punto de reblandecimiento mucho menor y que no sea capaz de competir con el PC en términos de altas temperaturas de servicio. Por debajo de su T_g , el PHEB combina una alta rigidez con una buena tenacidad, razonable *Resistencia al Impacto (RI)* pero con una fuerte sensibilidad a la entalla y una buena resistencia al creep [12,186].

Podría esperarse que si el PC es capaz de cristalizar a ciertas condiciones, la mayor flexibilidad del PHEB pudiera permitir su cristalización, incluso a pesar de la asimetría debida al grupo -OH; sin embargo, no ha sido posible identificar referencias a su posible capacidad de cristalización, mientras que las especificaciones técnicas indican que es esencialmente un polímero amorfo.

Al ser un sistema amorfo y presentar un $\delta = 19,2 \text{ MPa}^{1/2}$ el PHEB es propenso a ser atacado por solventes aromáticos, cetonas, éteres de glicol, tetrahidrofurano, etc. Sin embargo, la presencia de enlaces C-C y C-O-C estables en la cadena principal le brinda una relativa estabilidad al ataque químico, particularmente de ácidos y bases. Adicionalmente, se caracteriza por una baja permeabilidad a gases que combinada a su resistencia química, le otorga un particular interés para su uso en recubrimientos y adhesivos [12,252].

Por la estructura química del PHEB, es de esperar que sea necesario realizar el secado previo ($\approx 90\text{-}92^\circ\text{C}$) del polímero antes de cualquier etapa de procesamiento. Es procesable tanto por inyección, extrusión, y hasta moldeo por soplado, a temperaturas entre 220-260°C, presentando contracciones muy bajas (0,003-0,004 cm/cm) [12].

3.4 GRADOS SELECCIONADOS PARA EL ESTUDIO

Para la preparación de las mezclas fue seleccionado un PET copolímero producido por CATALANA DE POLÍMERS S.L. (España), identificado como PET-1 por razones de confidencialidad, y que es empleado para la producción de láminas transparentes con espesores no superiores a 3 mm así como productos obtenidos por inyección-soplado.

Paralelamente, se han seleccionado dos grados adicionales de PET para evaluar la aplicabilidad de las técnicas de fraccionamiento térmico: un homopolímero del mismo productor designado como PET-h y un copolímero basado en ácido isoftálico y comercializado por KOSA e identificado como PET-2. Este último suele ser empleado en la producción de láminas con espesores superiores a 4 mm, donde no es posible usar el PET-1. En la Tabla 3.4.1 se indican algunas especificaciones técnicas de estos grados.

El PC corresponde a un grado inyección de muy alta fluidez suministrado por GENERAL ELECTRICS PLASTICS IBÉRICA S.A, destinado a aplicaciones de propósito general que no requieren la utilización de cargas reforzantes y retardantes a la llama [185]. El PHEB o resina *Phenoxy* es producida por PHENOXY SPECIALTIES, una división de INCHEM CORPORATION (EE.UU.) bajo el nombre *Paphen™ PKHH* y suministrado por QUIMIDROGA S.A. (España), recomendada para ser empleada en aplicaciones de recubrimientos y adhesivos, como modificador polimérico o compatibilizante en sistemas inmiscibles [186]. En la Tabla 3.4.2 se indican las especificaciones técnicas para estos grados.

Tabla 3.4.1: Especificaciones técnicas de los grados de PET empleados [187].

Propiedades	PET-1	PET-2	PET-h
Tipo de PET	Copolímero	Copolímero	Homopolímero
Cómero	Ácido isoftálico	Ácido isoftálico	-
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85
Viscosidad Intrínseca, IV [dl/g]	0,80	0,85	-
Densidad, ρ [g/cm ³]:			
Semicristalina	1,400	1,394	-
Aparente	0,850	0,840	-
Humedad al envasar [%]	0,2	0,3	-
Contenido de acetaldehído [ppm]	1	< 2	-
Temperatura de fusión, T_m [°C]	240	245	-
Cristalinidad granza [%]	> 42	> 40	

Nota: Todas las propiedades son evaluadas de acuerdo a métodos propios de cada productor.

^a: Determinaciones realizadas en este trabajo por espectroscopia de *Resonancia Magnética Nuclear de protones* (NMR-¹H) en solución (véase Anexo A)

Tabla 3.4.2: Especificaciones técnicas de los grados de PC y PHEB empleados [185,186].

Propiedades	PC		PHEB	
	Norma	Valor	Norma	Valor
Densidad (ρ) [g/cm ³]	ISO 1183	1,20	-	1,19
Masa Molecular Promedio en Número (\bar{M}_n)	-	-	-	10-16.000
Índice Fluidez en el Fundido:				
Gravimétrico 220°C/2,16, MFI [dg/10 min]	-	-	-	2,0-3,0
Volumétrico 300°C/1,2 kg, MVR [cm ³ /10 min]	ISO1133	26	-	-
Temperatura de Reblandecimiento Vicat [°C]:				
1 kg a 50°C/hr	ISO 306	145	-	-
5 kg a 50°C/hr	ISO 306	139	-	-
5 kg a 120°C/hr	ISO 306	140	-	-
Temperatura de Distorsión bajo Carga, <i>HDT</i> [°C]:				
<i>HDT/A</i> 1,80 MPa	ISO 75/Ae	121	-	-
<i>HDT/B</i> 0,45 MPa	ISO 75/Ae	133	-	-
Propiedades tensiles:				
Módulo de Young (<i>E</i>), 1 mm/min [GPa]	ISO 527	2,35	-	-
Tensión a la cedencia (σ_y), 50 mm/min [MPa]	ISO 527	63	-	-
Tensión a la ruptura (σ_b), 50 mm/min [MPa]	ISO 527	50	-	-
Deformación a la cedencia (ϵ_y), 50 mm/min [%]	ISO 527	6	-	-
Deformación a la ruptura (ϵ_b), 50 mm/min [%]	ISO 527	70	-	-
Propiedades a flexión:				
Módulo de Flexión, <i>E_b</i> [GPa]	ISO 178	2,30	-	-
Tensión a la cedencia (<i>S_y</i>), 50 mm/min [MPa]	ISO 527	63	-	-
Resistencia al Impacto:				
Izod a 23°C [kJ/m ²]	ISO 180/1A	12	-	-
Izod a -30°C [kJ/m ²]	ISO 180/1A	10	-	-
Directa [in-lb]	-	-	-	> 160
Opuesta [in-lb]	-	-	-	> 160

3.5 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Todas las mezclas fueron preparadas mediante extrusión usando PET-1 en el rango de composiciones presentado en la Tabla 3.5.1, para luego ser inyectadas para la obtención de probetas. Se utilizó una extrusora doble husillo co-rotante COLLIN ZK-25, con un diámetro de 25 mm y una relación L/D de 36, con tres zonas de mezclado y siete de calentamiento. Previo al mezclado fue realizado el secado de cada uno de los componentes de las mezclas por separado en condiciones lo más similares posibles a las empleadas a nivel industrial, en particular, para el PET-1, procediéndose de acuerdo con las etapas que a continuación se describe:

Tabla 3.5.1: Composición y nomenclatura de las mezclas preparadas

Peso Nominal de Fase Bisfenólica [%]	Mezclas PET/PC	Mezclas PET/PEHB
0	PET	PET
5	PC05	PH05
10	PC10	PH10
20	PC20	PH20
30	PC30	PH30
100	PC	PHEB

3.5.1 SECADO DE LOS MATERIALES

El secado del PET-1 fue realizado en una tolva-secadora especial PIOVAN *T30IX* con una capacidad nominal de 25 kg operada a través de una unidad de control PIOVAN *DSN506HE* con un punto de rocío de rocío de -40 bajo las siguientes condiciones: 4 hr a una temperatura de 140°C . Cabe destacar que la revisión bibliográfica realizada sobre mezclas PET/PC, hay una amplia tendencia a realizar el secado al vacío en hornos empleando temperaturas menores de secado ($80\text{-}120^{\circ}\text{C}$) por mayores períodos de tiempo (8-12 hr); pero tales condiciones no son las empleadas a escala industrial.

En el caso del PC y PHEB, debido a que sus temperaturas de transición vítrea (T_g) son igual e inferior, respectivamente, a la temperatura de secado empleada para el PET-1, no fue posible realizar el secado en forma conjunta con éste en la tolva PIOVAN debido al riesgo de aglomeración que se presentaba, impidiendo la posterior alimentación de la extrusora. Por lo tanto, el secado de estos polímeros fue realizado en forma independiente en un secador CRAMER-TROCKNER *PK200/100* por un período de 16 hr bajo las siguientes temperaturas: 120°C para el PC y 90°C para el PHEB.

3.5.2 MEZCLADO FÍSICO

Se procedió a disminuir la temperatura de la tolva-secadora PIOVAN a 100°C y luego de aproximadamente 10 min, se realizó una rápida descarga del PET de la tolva para llevar a cabo el mezclado físico con el PC ó PHEB (masa total de mezcla = 10 kg) en un tiempo no superior a 3-5 min. Una vez mezclados los polímeros, fueron nuevamente cargados en la tolva de vacío PIOVAN la cual fue mantenida a 100°C durante todo el proceso de extrusión, para minimizar la

absorción de humedad en la mezcla mientras se mantiene dentro de la tolva.

3.5.3 MEZCLADO EN EL FUNDIDO

Las condiciones definitivas de mezclado fueron obtenidas luego de una serie de pruebas. En un primer grupo de pruebas, se prepararon las mezclas PC05, PC20 y PH20 y se estableció un perfil plano de temperatura de 270°C (típicamente usado en la industria) para realizar la extrusión. Sin embargo, el extrudado mostró una excesiva irregularidad de flujo siendo imposible estabilizar la línea. Este problema fue solucionado al disminuir la temperatura a 250°C y empleando bajas velocidades de rotación de los husillos (50 rpm), pero las mezclas exhibieron cierto grado de amarillamiento. Se debe tener presente que una extrusora doble husillo no opera a 100% de volumen ocupado (dosificación incompleta) como el caso de las extrusoras monohusillo, por lo que gran parte del volumen dentro del cilindro se encuentra ocupado por aire.

Por lo anterior, se decidió inyectar nitrógeno (N₂) gaseoso seco por la chimenea de ventilación en la zona media de la extrusora y aplicar vacío en la última zona de calentamiento a través de una segunda chimenea. Estas condiciones adicionales permitieron realizar el mezclado a 270°C a una velocidad de 125 rpm y un caudal aproximado de 4,8-5,0 kg/hr en todas las mezclas; sin embargo, el amarillamiento no fue completamente eliminado.

El extrudado fue enfriado bruscamente en un baño de agua circulante de aproximadamente 80 cm de longitud a temperatura ambiente (20°C) para luego realizar el granceado, previo secado superficial del extrudado. Finalmente, para fines comparativos fue extrudado PET-1 puro bajo las mismas condiciones en que fueron obtenidas las mezclas. Las condiciones de mezclado que han sido descritas quedan resumidas en la Tabla 3.5.2.

Tabla 3.5.2: Condiciones de extrusión para el PET-1 puro y sus mezclas.

Condiciones	Preliminares	Definitivas	Observaciones
<i>Secado:</i>			
PET-1	140°C/4 hr	140°C/4 hr	Tolva-secadora
PC	120°C/16 hr	120°C/16 hr	Secador
PHEB	90°C/16 hr	90°C/16 hr	Secador
<i>Mezclado Físico</i>	≈ 100°C/5 min	≈ 100°C/5 min	Exposición al ambiente
<i>Materiales extruídos</i>	PC05, PC10 y PH20	PET puro y todas las mezclas	-
<i>Extrusión:</i>			
Temperatura de la tolva durante extrusión	100°C	100°C	Tolva-secadora
Atmósfera inerte (N ₂)/vacío	No	Sí	-
Temperatura zona alimentación	120°C	120°C	-
Perfil de temperatura (6 zonas)	250°C	270°C	Plano
Velocidad de rotación de husillos	50 rpm	125 rpm	-
Enfriamiento del extrudado	Agua circulante	Agua	Temperatura ambiente

3.6 INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS

Las probetas y placas de las mezclas para la realización de los ensayos mecánicos fueron obtenidas por moldeo por inyección, usando una inyectora MATEU & SOLÉ Meteor 70/22 que presenta un diámetro de husillo de 26 mm y una relación L/D de 20, empleando las condiciones de procesamiento que son presentadas en la Tabla 3.6.1, las cuales fueron definidas como la más adecuada para minimizar el efecto de las reacciones de transesterificación en la moldeabilidad de las mezclas.

Previo al moldeo, se realizó un tratamiento térmico de recristalización de la fase de PET-1 en las mezclas antes del secado, disminuyendo el riesgo de que durante el secado hubiera un excesivo reblandecimiento de la granza dentro de la tolva-secadora, evitándose así la formación de aglomerados que podían obstaculizar la alimentación de material a la inyectora.

Tabla 3.6.1: Condiciones de inyección empleadas en la elaboración de las probetas y placas

Parámetros	PET	PET/PC	PC	PET/PHEB	PHEB
<i>Recristalización:</i>					
Tiempo [hr]	-	18	-	18	-
Temperatura [°C]	-	130-140	-	130	-
<i>Secado preliminar:</i>					
Tiempo [hr]	4	4	16	4	16
Temperatura [°C]	140	140	120	140	90
<i>Moldeo de probetas:</i>					
Temperatura cilindro [°C]	280/295/295	280/295/300	285/295/300	285/300/305	200/210/220
Presión de inyección [bar]	140	130-140	90	130-140	130
Tiempo de inyección [s]	0,9	1,5-2,0	0,95	2,0-2,2	2,0-2,1
Velocidad de inyección [%] ¹	60	60	44	15	15
Presión mantenimiento [bar]	70	80-90	80	80-90	95
Velocidad del husillo [%] ¹	50	50-85	33	50	50
Contra-presiones [bar]	7	7	9	7	7
Temperatura del molde [°C]	20	20	50	20	20
Tiempo molde cerrado [s]	250	250	50	200	180
<i>Moldeo de placas:</i>					
Temperatura cilindro [°C]	285/295/295	285/295/300	285/300/305	285/295/305	195-205-215
Presión de inyección [bar]	100	130-135	130	130-135	130
Tiempo de inyección [s]	0,9-1,1	1,5	-	0,6	0,7
Velocidad de inyección [%] ^a	50	80	80	80	85
Presión mantenimiento [bar]	90	90-95	90	90-95	95
Velocidad del husillo [%] ¹	20	20	25	25	25
Contra-presiones [bar]	3	3	4	4	4
Temperatura del molde [°C]	20	20	50	20	20
Tiempo molde cerrado [s]	200	200	200	200	200

a: Porcentaje de actuación.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1 OBTENCIÓN DE PROBETAS

Las probetas y placas empleadas en las evaluaciones mecánicas fueron obtenidas por moldeo por inyección según las condiciones citadas en la Sección 3.6, empleando en caso de probetas un molde estandarizado de acuerdo a la norma ISO 3167:1993 [188] para la inyección de probetas multipropósito.

4.1.1 PROBETAS DE TRACCIÓN

Las propiedades a tracción fueron determinadas a partir de probetas normalizadas en forma de halterio, que corresponden a las indicadas en la norma ISO 179:1993 [189] cuyas dimensiones se muestra en la Figura 4.1.1.

4.1.2 PROBETAS PARA ENSAYOS DE FLEXIÓN, IMPACTO PENDULAR CHARPY Y TEMPERATURA DE DISTORSIÓN BAJO CARGA (HDT)

Se emplearon probetas en forma de barras prismáticas de $80 \times 10,5 \times 4,6 \text{ mm}^3$ obtenidas al cortar de forma simétrica los extremos de la probeta halterio y cuya longitud fue establecida de acuerdo a los planteamientos realizados en la norma ASTM D 790M-92 [190], tal que la relación entre la distancia entre apoyos (S) a profundidad de la probeta ($D \equiv B = 4,5 \text{ mm}$, siendo B el espesor) sea igual a 16 (+4,-2) y que las barras una vez apoyada posean extremos en voladizo con una longitud mínima de 7 mm hasta el punto de apoyo.

Barras prismáticas de iguales dimensiones fueron empleadas para la determinación de la *Resistencia al Impacto (RI)* Charpy y de la *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* de acuerdo a las normas ISO 179:1993 e ISO 75-1:1993, respectivamente [191,192]. Las probetas



Figura 4.1.1: Dimensiones de la probeta tipo halterio empleada en los ensayos de tracción [188,189]

de impacto fueron entalladas de acuerdo a los lineamientos establecidos en la norma empleando una entalladora CEAST 6560: ángulo de entalla de 45° , radio de curvatura en la punta de la entalla (r_e) de 0,25 ó 1,0 mm y con una profundidad de entalla constante de 2 mm.

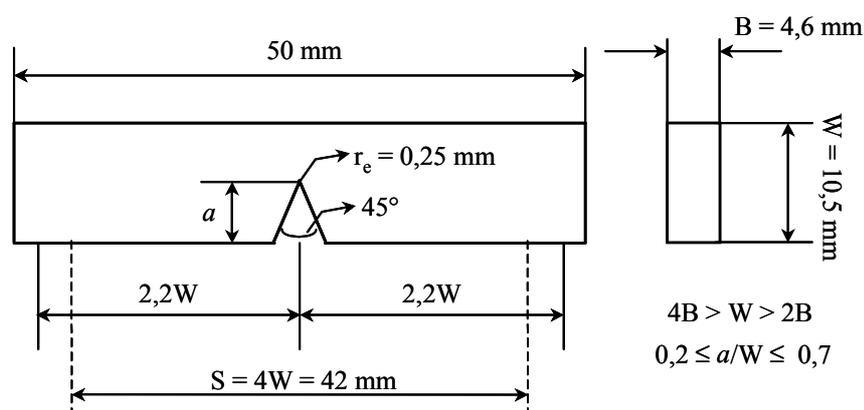
4.1.3 PROBETAS EMPLEADAS EN LOS ENSAYOS DE MECÁNICA DE FRACTURA ELÁSTICO LINEAL (LEFM)

Todas las determinaciones se llevaron a cabo en probetas de flexión por tres puntos con entalla lateral (SENB, “Single-Edge Notched Bending”) con las dimensiones mostradas en la Figura 4.1.2, las cuales guardan las relaciones geométricas de ancho (B) a espesor (W) establecidas en los protocolos de norma del EUROPEAN GROUP OF FRACTURE (EGF 1990) y del EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY SOCIETY (ESIS 1995) [193], así como de la norma ASTM D 5045-95 [194]. Las probetas fueron cortadas de la zona central de las probetas tipo halterio con una longitud de 50 mm, levemente superior a la sugerida por los protocolos de $4,4W = 46,2$ mm, con el propósito facilitar el posicionamiento de la probeta en los apoyos.

Las entallas se realizaron según lo especificado por la norma ISO 179:1993 [191] tal y como ha sido indicado en la sección anterior, fijado el radio de curvatura en la punta de la entalla (r_e) en 0,25 mm y con profundidades de entalla (a) variables entre 2,0 a 7,0 mm. Posteriormente se procedió a agudizarlas manualmente mediante la indentación con una cuchilla de afeitar “nueva” en el instante previo a cada ensayo.

4.1.4 PROBETAS PARA ENSAYOS DE RESISTENCIA AL IMPACTO POR CAÍDA DE DARDO Y TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA

Estos ensayos fueron realizados sobre placas inyectadas usando un molde con una entrada o punto de inyección en forma de abanico (Figura 4.1.3).



Escala: 3:2

Figura 4.1.2: Dimensiones de la probeta con geometría SENB empleada en los ensayos de *LEFM* (S = distancia entre puntos de apoyo) [193,194].

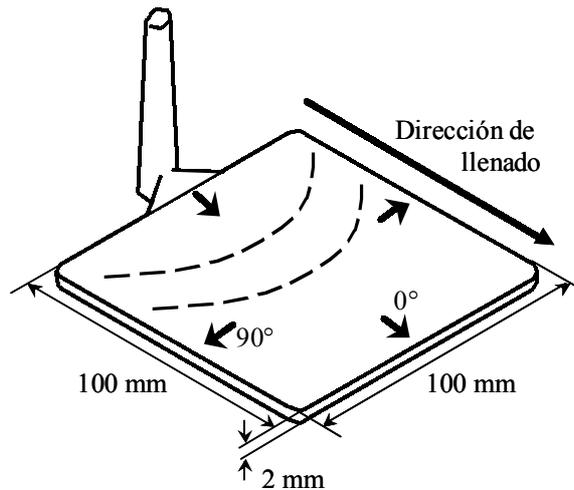


Figura 4.1.3: Esquema de las placas inyectadas indicándose dimensiones y orientaciones principales respecto a la dirección de flujo del fundido durante el llenado de la cavidad.

Los ensayos de *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)* se realizaron en la configuración de probeta con doble entalla lateral profunda para apertura de grieta a tracción (DDENT, Deeply Double Edge Notched Tension). En este caso las placas fueron entalladas empleando una sierra motorizada que penetraba normal a su superficie, estando las entallas orientadas a 0° y 90° respecto a la dirección del flujo del fundido durante el llenado de la cavidad (véase Figura 4.1.). Finalmente, se realizó la agudización de forma manual mediante indentación con una cuchilla de afeitar “nueva” en el instante previo a cada ensayo.

4.1.5 PROBETAS USADAS EN LOS ENSAYOS DE ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO-MECÁNICO

Se utilizaron barras prismáticas de $50 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$ cortadas del centro de las placas y orientadas a 0° y 90° respecto a la dirección del flujo del fundido (véase Figura 4.1.3). Siguiendo las indicaciones del manual de operación del equipo usado, la longitud y el ancho fueron establecidos de forma tal que para la geometría o modo de ensayo empleado, se asegure la validez de los datos registrados [195].

4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1 DETERMINACIÓN DE DENSIDADES Y CRISTALINIDAD

Se utilizó el método de la *balanza de Mohr*, de acuerdo a la norma ASTM D 792 [196], empleándose una balanza analítica acondicionada para tal propósito METTLER *ME-33360*, utilizando como líquido de inmersión alcohol etílico ($0,81 \text{ g/cm}^3$) a 23°C . Las densidades fueron medidas en muestras, de entre 200-300 mg, tomadas de las zonas de proceso de las probetas y de las placas (centros geométricos). Con el objetivo de calcular la **crystalinidad másica vía densidad** ($X_{c,\rho}$) de la fase de PET-1 en las mezclas fue utilizada la ec. 2.1.1, empleándose un valor de $1,515 \text{ g/cm}^3$ para un PET 100% cristalino (ρ_c) y $1,334$ ó $1,341 \text{ g/mol}$ para la densidad amorfa (ρ_a) [100,101].⁶

Para realizar el cálculo de $X_{c,\rho}$, es necesario estimar la densidad de PET (ρ_{PET}) en la mezcla por lo que una vez determinada ρ_M , se asumió que la densidad del segundo componente (ρ_X) en las mezclas es aproximadamente igual a la densidad medida de éste cuando no es mezclado. Suponiendo que el volumen de los componentes de la mezcla es aditivo, se estimó ρ_{PET} empleando la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\rho_M} = \frac{x_{\text{PET}}}{\rho_{\text{PET}}} + \frac{x_X}{\rho_X} \quad (4.2.1)$$

donde x_{PET} es la fracción másica del PET y x_X la fracción másica del segundo componente X.

4.2.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Se procedió a realizar la determinación del *Índice de Fluidéz Volumétrico (MVR)* de los materiales de partida y mezclas, empleando un equipo CEAST *Meltvis 6542/000* acoplado a un sistema de lectura CEAST *Meltvis 6542/020*. En el caso del PET-1, se determinó tanto para la granza tal cual fue recibida del productor como luego de ser extrudido a las mismas condiciones a la que fueron preparadas las mezclas. Los ensayos se realizaron con una carga de 5,0 kg a una temperatura de 260°C , aplicando un precalentamiento de 3 min. Todas las muestras fueron secadas previamente de acuerdo a las condiciones citadas en la Sección 3.5.1.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER (ft-IR)

Se empleó un espectrofotómetro NICOLET *Magna-IR 550* dotado de un dispositivo informático para la adquisición y tratamiento de los espectros a través del programa *Omic*TM v.2.0 de NICOLET, realizándose el registro del fondo (“*background*”) y de los espectros de las muestras con 32 barridos a una resolución de 1 cm^{-1} en el rango de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. La preparación de las muestras consistió en el moldeo por compresión de películas traslúcidas a una

⁶ Para más detalles sobre los valores de ρ_a usados y la estimación de la densidad del PET en las mezclas, véase Capítulo 5, Sección 5.1.

temperatura de 270°C y una presión de 7000 psi (\approx 480 bar) por un lapso de 2 min, para luego realizar un enfriamiento brusco en un baño de agua con hielo.

En los espectros se identificaron las bandas características asociadas al PET, PC y PHEB, así como aquellas asociadas a los grupos químicos que se espera participen en las reacciones de transesterificación y posibles nuevas bandas relacionadas con productos de estas reacciones.

Para evaluar la extensión relativa de la transesterificación entre las mezclas en función de su composición, se determinó la absorbancia (A) de las señales características y se normalizó usando una banda de referencia, reflejo de contenido de PET-1 en la mezcla (método del patrón interno), como lo es la banda a 727 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones mixtas de las unidades tereftálicas [16,28-31].

4.2.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se empleó un equipo DSC PERKIN ELMER *Pyris-1* acoplado a una unidad de control de enfriamiento por glicoles PERKIN ELMER *Intracooler IIP*, bajo la modalidad de corrección por sustracción de línea base, la cual era realizada antes de cada ensayo empleando cápsulas vacías en ambos microhornos. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza) inyectado a 20 psi (1,4 bar) y la calibración térmica y entálpica del equipo se realizaron con muestras de indio y plomo a las mismas velocidades de barrido empleada en las evaluaciones. Las muestras (entre 12,0 y 14,0 mg) fueron tomadas tanto de la granza obtenida tras la extrusión, como de la sección central transversal de las probetas prismáticas y de las placas, y encapsuladas en aluminio. Los ensayos realizados se dividieron en tres grupos:

A) COMPORTAMIENTO ESTÁNDAR

Todos los ensayos fueron realizados a una velocidad de barrido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo el siguiente esquema de tratamientos térmicos sucesivos:

- **Calentamiento C0:** Calentamiento desde 30 a 270°C y mantenimiento a la temperatura final por 3 min (borrado de historia térmica previa). Este calentamiento fue de particular interés en el caso de muestras provenientes de probetas y de placas, ya que permitió estimar si se había desarrollado cierto grado de cristalinidad (X_c) durante el enfriamiento en el moldeo por inyección y contrastar con los resultados obtenidos a partir de densidad.
- **Enfriamiento E1:** Enfriamiento brusco a la máxima velocidad nominal del equipo ($200^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 30°C .
- **Calentamiento C1:** Calentamiento según procedimiento del calentamiento C0.
- **Enfriamiento E2:** Enfriamiento controlado ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 30°C .
- **Calentamiento C2:** Calentamiento hasta 270°C .

La reproducibilidad de los comportamientos observados fue establecida realizando los ensayos por triplicado y empleando siempre una muestra nueva. Cabe destacar que la temperatura máxima de calentamiento de 270°C fue establecida a partir de análisis de los *ensayos de autonucleación* del PET-1 (véase Punto B de esta Sección), los cuales permitieron determinar la mínima temperatura a la cual es posible borrar la historia térmica del PET-1 (en

especial, su memoria cristalina), con el interés de minimizar la propagación de nuevas reacciones de transesterificación como consecuencia de la acumulación de historias térmicas durante los ensayos de DSC.

De los correspondientes termogramas se obtuvieron los parámetros característicos de cada una de las transiciones térmicas observadas:

- **Región de transición vítrea (g):** En este caso se determinaron los parámetros típicos como se presenta en la Figura 4.2.1a: la variación entálpica (ΔC_p), T_g inicial u “onset” ($T_{g,o}$), T_g a un 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$), T_g final ($T_{g,f}$) y ancho de la transición como la diferencia entre $T_{g,f}$ y $T_{g,o}$ (ΔT_g). Estos parámetros fueron calculados usando el programa de tratamiento de datos del equipo y según los métodos convencionales de extrapolación de las líneas de flujo de calor (dQ/dt) de las regiones pre y post transición y de la pendiente del escalón. En los casos que se presentaron una señal de relajación entálpica se siguió el procedimiento esquematizado en la Figura 4.2.1b [197].
- **Cristalización (c):** Caracterizado por dos parámetros característicos: temperatura donde se registra el mínimo de la señal o T_c pico (denotada simplemente T_c) y la T_c onset ($T_{c,o}$), esta última determinada como se indica en la Figura 4.2.2. En el caso de la manifestación de *cristalización en frío* (durante el calentamiento desde el estado vítreo) los parámetros evaluados son equivalentes a los ya mencionados, indetificándose como: temperatura de cristalización en frío pico (T_{cc}) y T_{cc} onset ($T_{cc,o}$) (véase Figura 4.2.3).
- **Fusión (m):** Caracterizado por la posición de la temperatura del máximo de la señal o T_m pico. La determinación de una T_m “onset” puede ser planteada, pero ésta pierde importancia si la señal endotérmica no es estrecha (véase Figura 4.2.3). Otros parámetros

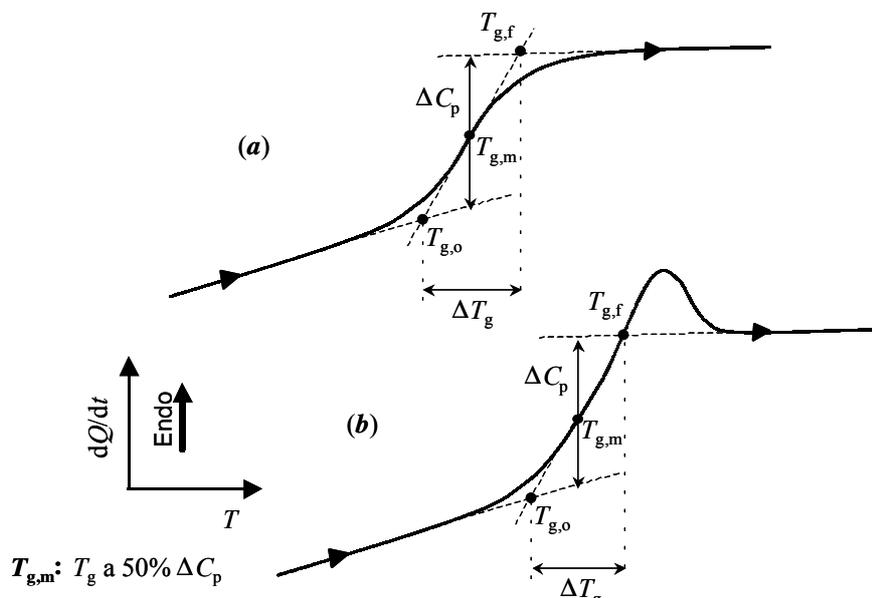


Figura 4.2.1: Esquema de la determinación de la temperatura de transición vítrea (a) sin y (b) con relajación entálpica (Adaptado de la Ref. [197]).

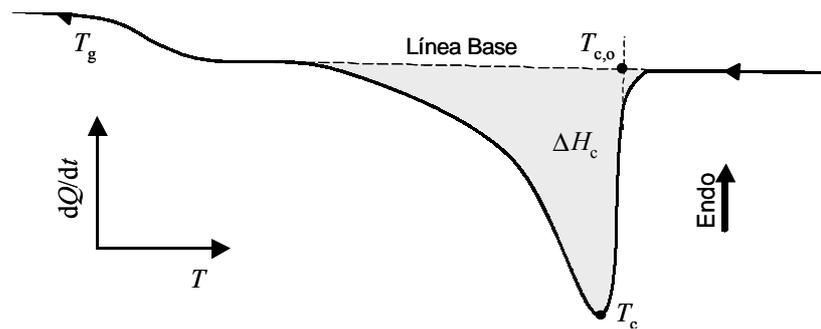


Figura 4.2.2: Esquema de la determinación de los parámetros de cristalización durante un enfriamiento controlado del PET.

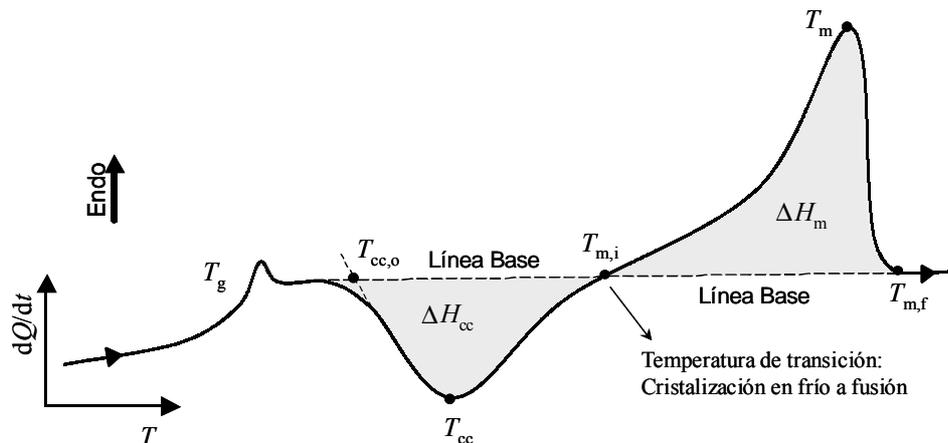


Figura 4.2.3: Esquema de la determinación de los parámetros de la cristalización en frío y fusión durante un calentamiento de una muestra de PET que ha sido enfriada bruscamente.

son las temperaturas a la cuales se inicia y finaliza la señal endotérmica ($T_{m,i}$, $T_{m,f}$), siendo $T_{m,f}$ de particular interés en los ensayos de autonucleación descrito en la sección siguiente.

- **Entalpías (ΔH):** Las entalpías características corresponden a las áreas encerradas por las señales de cristalización y de fusión con la línea base (véase Figura 4.2.2 y Figura 4.2.3), esperándose que para un paso de enfriamiento y posterior calentamiento, en un material con cristalización en frío, se cumpla la siguiente relación [197]:

$$\Delta H_c + \Delta H_{cc} \leq \Delta H_m \quad (4.2.2)$$

donde ΔH_c , ΔH_{cc} y ΔH_m en valor absoluto son las entalpías de cristalización durante el enfriamiento, de cristalización en frío y de fusión, respectivamente. De forma estricta, la ec. 4.2.2 debería ser una igualdad pero se puede encontrar que ΔH_m es mayor a la suma de las otras entalpías, debido a señales poco intensas y anchas de cristalización que dificultan en el cálculo de ΔH_c y/o ΔH_{cc} , o incluso, pudiendo no ser detectadas. Otro problema asociado a la existencia de una *cristalización en frío* radica en que la etapa final de este proceso se solapa con el inicio del proceso de fusión y no se recupera la línea base, lo que dificulta definir las temperaturas que indican el fin e inicio de estos procesos, respectivamente. En este caso, la determinación de una temperatura de transición que permita el cálculo de los ΔH_{cc} y ΔH_m ($T_{m,i}$), se ha realizado por una construcción geométrica donde $T_{m,i}$ se ha definido como la intersección de la línea base prolongada

desde C_p líquido hacia la región previa a la *cristalización en frío* con la curva del termograma (véase Figura 4.2.3) y que indica el punto donde la señal endotérmica empieza a dominar sobre la exotérmica.

- **Cristalinidad Másica (X_c):** A partir de cada una de las entalpías mencionadas y corrigiendo de acuerdo a la fracción másica de PET-1 en la mezcla (x_{PET}), se estimó la cristalinidad másica asociada a cada transición térmica (x : c, cc o m), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{x_{PET} \Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (4.2.3)$$

siendo ΔH_m^0 la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, que el caso del PET se ha usado un valor de 135,8 J/g [13].

B) ENSAYOS DE AUTONUCLEACIÓN (SN)

Basados en la propuesta de Fillon *et al.* [77] y la metodología empleada por Molinuevo *et al.* [198] para el estudio de los procesos de nucleación y cristalización de un PET dispersado en una matriz de PC, los ensayos de autonucleación fueron realizados de acuerdo a los siguientes pasos sucesivos (Figura 4.2.4):

- (a) Borrado de historia térmica a 290°C por 3 min.
- (b) Enfriamiento controlado a 10°C/min hasta 30°C a 10°C/min (creación de “*historia térmica estándar*”), con el respectivo registro del termograma.
- (c) Calentamiento a 10°C/min hasta una **temperatura de autonucleación** (T_s) seleccionada, menor a 290°C y superior o igual a la T_m pico de la muestra.
- (d) Tratamiento isotérmico a T_s por un período de 5 min.
- (e) Enfriamiento controlado a 10°C/min desde T_s hasta 30°C, registrando nuevamente el termograma.
- (f) Calentamiento hasta 290°C a la misma velocidad registrando su comportamiento de fusión.

Los pasos descritos se repiten varias veces seleccionado en cada ocasión un valor diferente de T_s , siendo esta temperatura determinante en el comportamiento térmico observado luego de realizar el paso (d) y que en función de ésta se pueden identificar tres dominios de cristalización y fusión (Figura 4.2.5) [77,198]:

- **Dominio I:** Corresponde a los mayores valores de T_s capaces de promover la fusión completa del polímero eliminando su memoria cristalina, por lo que al ser enfriado se reproduce el *comportamiento de cristalización estándar* registrado en el paso (b).
- **Dominio II:** Al enfriar desde T_s , se promueve un efecto autonucleante sobre el fundido debido a la presencia de cristales parcialmente fundidos que actuarían como núcleos de cristalización. Esto se manifiesta como un desplazamiento a mayores valores de la T_c (ó $T_{c,o}$) respecto a valor registrado en el paso (b), mientras que el paso (f) no muestra modificaciones importantes de T_m respecto al *comportamiento de fusión estándar* del

material.

- **Dominio III:** Se observa un efecto autonucleante mayor combinado con un recocido de cristales no fundidos, lo cual se manifiesta en la aparición durante la fusión final del tratamiento de un pico de recocido a temperaturas mayores a la T_m estándar del material.

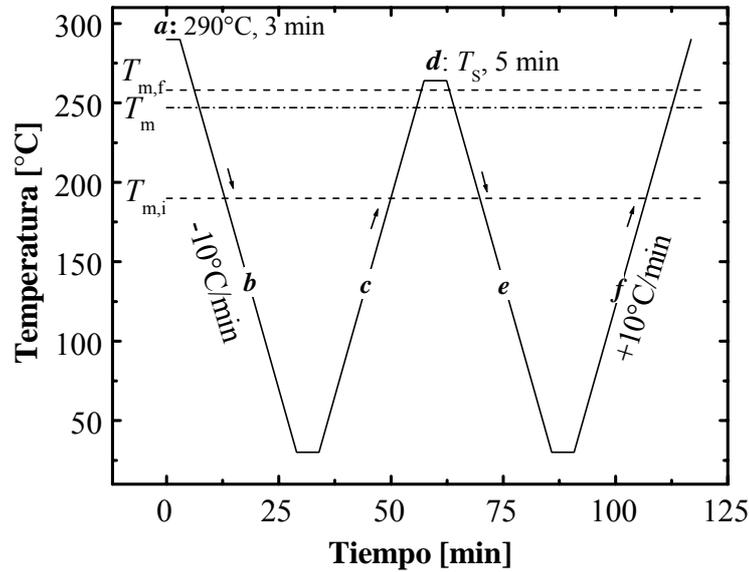


Figura 4.2.4: Esquema del tratamiento térmico aplicado en un ensayo SN al PET. Las letras minúsculas sobre la curva indican los pasos descritos en la parte experimental.

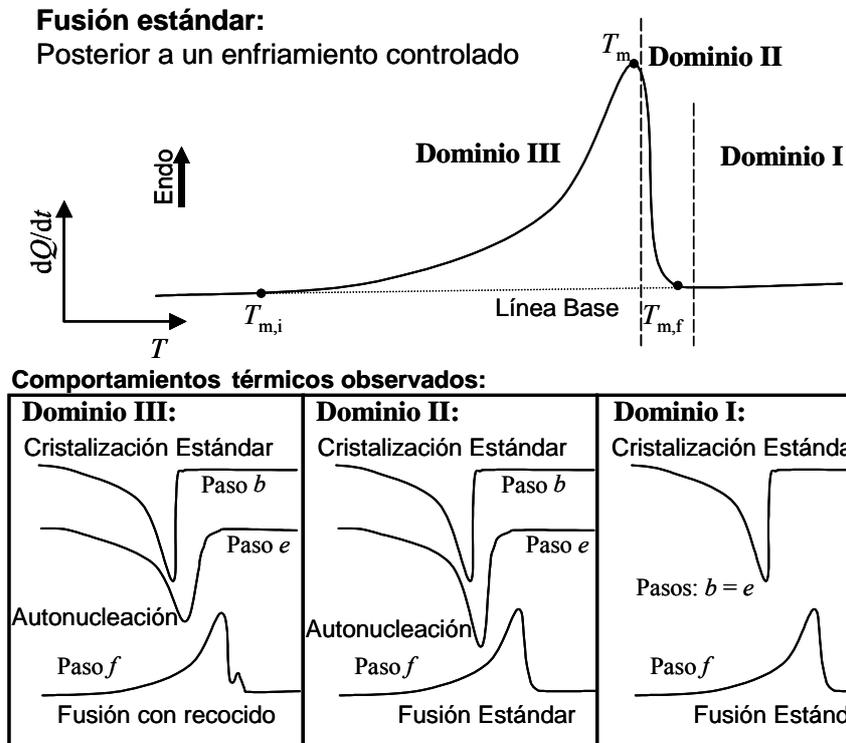


Figura 4.2.5: Dominios de fusión total y parcial y comportamientos térmicos asociados observados en los ensayos de autonucleación (Adaptado de las Ref. [77,198]).

C) FRACCIONAMIENTO TÉRMICO

Fueron seleccionados dos tipos de tratamientos térmicos: *Cristalización por Paso (SC)* y *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)*.

1) *Cristalización por Pasos (SC)*

Como primer tratamiento de fraccionamiento térmico vía *SC* se ha empleado el procedimiento empleado para PET por Lodefier *et al.* [52], el cual ha sido designado como *SC1* y cuyas condiciones se describen a continuación:

- (a) Eliminación de la historia térmica de la muestra a 270°C por 3 min.
- (b) Primer paso de enfriamiento de la muestra hasta 215°C a 80°C/min y mantenimiento de dicha temperatura por 60 min.
- (c) Aplicación de pasos sucesivos isotérmicos de enfriamiento a 200, 175, 160, 145, 130 y 115°C por el mismo período de tiempo del paso anterior y manteniendo la misma velocidad de enfriamiento entre pasos.
- (d) Enfriamiento final hasta 30°C a 80°C/min.
- (e) Calentamiento posterior desde 30 a 280°C a una velocidad de 10°C/min.

Por otro lado se aplicó un tratamiento similar al anterior en el que los pasos isotérmicos de cristalización se realizaron entre 215 y 185°C, reduciendo en 5°C la temperatura en cada paso, manteniéndose los mismos tiempos en los pasos isotérmicos y velocidad de enfriamiento en los pasos dinámicos definidos en el caso de *SC1*, para finalmente enfriar hasta 30°C. Una vez terminado el tratamiento, se procedió a registrar el comportamiento de fusión de la muestra a 10°C/min hasta 280°C. Dicha modificación fue designada como *SC2*.

2) *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)*

Este fraccionamiento térmico presenta una mayor complejidad que el fraccionamiento vía *SC* y fue introducido por Müller *et al.* [53,79,82] para la caracterización de diversos sistemas basados en Polietileno (PE), siendo adaptadas las condiciones al desarrollo de este trabajo para ser aplicado en el PET y sus mezclas, de acuerdo a los pasos descritos a continuación (Figura 4.2.6):

- (a) Borrado de historia térmica de la muestra a 270°C por 3 min para los PET copolímeros (PET-1, PET-2) y las mezclas basadas en PET-1, y a 290°C para el grado de PET homopolímero (PET-h).
- (b) Inducción de un *estado semicristalino estándar* como ha sido descrito en los ensayos *SN*.
- (c) Calentamiento desde 30°C a 10°C/min hasta una T_s que corresponde a la menor temperatura del dominio II del PET, temperatura previamente establecida a través de los ensayos *SN* y que será denominada en los ensayos *SSA* como T_{s1} .
- (d) Calentamiento isotérmico a T_{s1} por 5 min.
- (e) Enfriamiento desde T_{s1} hasta 30°C a la misma velocidad.

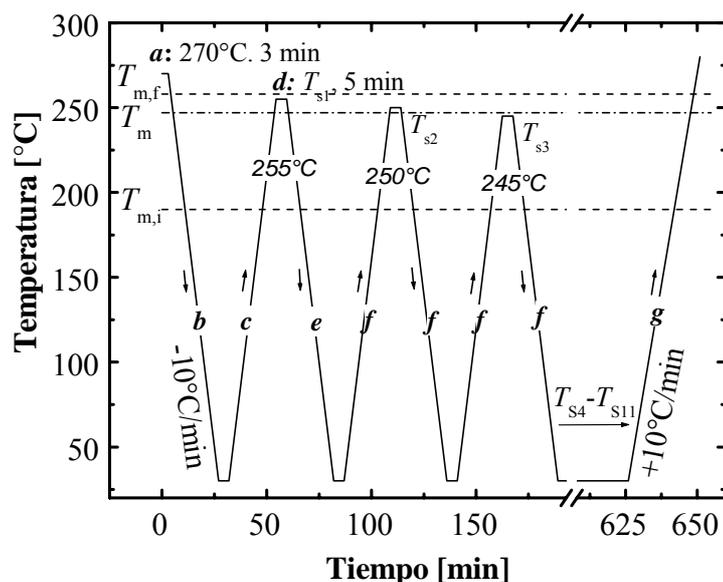


Figura 4.2.6: Esquema del tratamiento térmico aplicado en un ensayo *SSA* al PET-1. Las letras minúsculas sobre la curva indican los pasos descritos en la parte experimental.

- (f) La muestra es nuevamente calentada a la misma velocidad hasta una temperatura 5°C inferior a T_{s1} y mantenida por 5 min, para luego volver enfriar hasta 30°C . Este pasos son repetidos progresivamente como se indica en la Figura 4.2.6, cada vez a una T_s de 5°C menor a la del ciclo anterior.
- (g) Completados los ciclos programados, se realiza desde 30°C el calentamiento final que permite revelar el efecto del tratamiento térmico vía *SSA* sobre el comportamiento de fusión de la muestra.

4.2.5 ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO MECÁNICO (DMTA)

Se empleó un analizador de sólidos controlado por desplazamiento, RHEOMETRIC *RSA-II*, acoplado a un sistema informático para el control, adquisición y tratamiento de los datos a través del programa *RSI Orchestrator* v.6.3.4 de RHEOMETRIC SCIENTIFIC. Todos los materiales fueron ensayados por duplicado en una geometría de viga doblemente empotrada (“dual cantilever”) (Figura 4.2.7) a una frecuencia de 1 Hz, sugerida para una mejor determinación de las transiciones térmicas de la muestra, siendo los resultados obtenidos en función de la orientación para fines prácticos equivalentes.

Este tipo de ensayos dinámicos en el estado sólido permiten estudiar la termodependencia mecánica y el comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos a la vez que ofrecen información sobre las transiciones térmicas existentes, en especial, la transición vítrea de polímeros semicristalinos con alta o moderada cristalinidad (difícilmente observable por la técnica *DSC*) y las relajaciones secundarias subambiente existentes en el sistema [49-52].

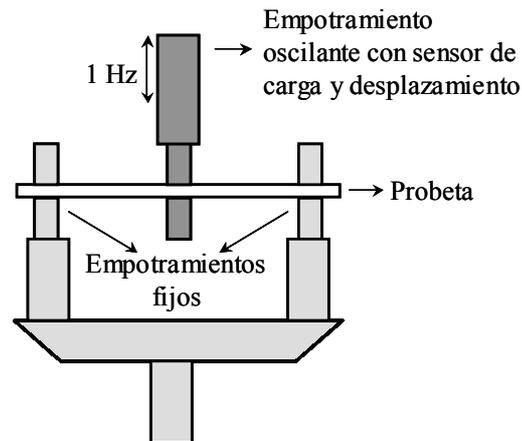


Figura 4.2.7: Esquema de la geometría de viga doblemente empotrada (*dual cantilever*) empleada en los ensayos *DMTA*

La técnica aplica a una muestra una deformación (o tensión) oscilante de tipo sinusoidal en función del tiempo (frecuencia) o la temperatura, registrando la tensión (o deformación) desfasada originada que también presenta un carácter sinusoidal. De esta forma, la deformación en cada instante viene definida por [197]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen } \omega t \quad (4.2.4)$$

donde ε_0 es la deformación máxima aplicada (amplitud de la deformación) a una frecuencia (ω) determinada. Puesto que el material no responde instantáneamente al nivel de deformación impuesto, la tensión resultante se retrasa con relación a la deformación en una cantidad que depende del comportamiento viscoelástico del elemento (véase Figura 4.2.8), por lo que la tensión queda definida como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen } (\omega t + \delta) \quad (4.2.5)$$

donde σ_0 es la tensión nominal y δ es el **ángulo de desfase**. En los casos característicos extremos, se tiene que si el material es completamente viscoso, la respuesta estaría desfasada exactamente un $\delta = \pi/2$, mientras que si es elástico ideal no existirá desfase ($\delta = 0$).

La forma matemática más cómoda de analizar estos ensayos es la que utiliza expresiones complejas, por lo que la tensión retardada se puede expresar como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen } \omega t \cos \delta + i \sigma_0 \cos \omega t \text{sen } \delta \quad (4.2.6)$$

definiéndose un **módulo complejo** (E^*) del que se estudia separadamente las partes real e imaginaria y donde cada componente queda definida como:

$$\text{Real:} \quad E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (4.2.7)$$

$$\text{Imaginaria:} \quad E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen } \delta \quad (4.2.8)$$

cumpliendo que:

$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (4.2.9)$$

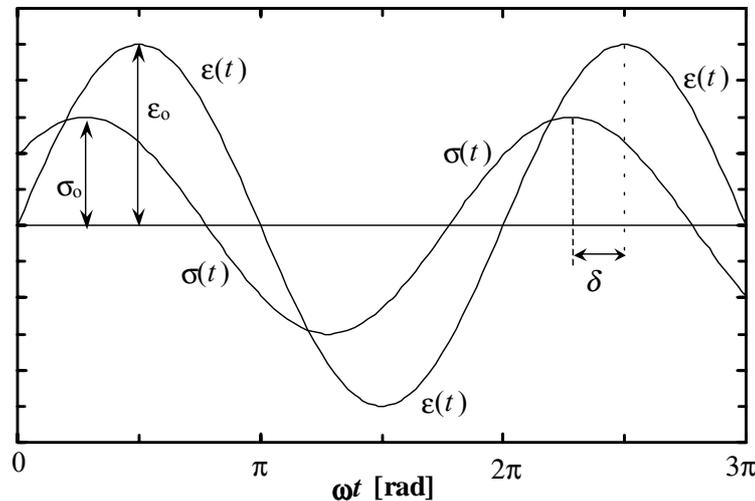


Figura 4.2.8: Desfase entre la deformación y la tensión en un ensayo dinámico DMTA [197].

donde la componente real E' es llamada **módulo de almacenamiento** y la imaginaria E'' es denominada **módulo de pérdida**, ambas dependientes de la frecuencia (ω) y con unidades de densidad de energía (energía/volumen).

El **módulo de almacenamiento** (E') representa la energía mecánica que el material almacena como consecuencia de la deformación, de forma reversible y recuperable; mientras que el **módulo de pérdida** (E'') representa la energía que en forma de calor el material disipa irreversiblemente originado por la fricción intermolecular de las cadenas durante la deformación [47,197].

A partir de las componentes de E^* se define el **factor o tangente de pérdida** como:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4.2.10)$$

y el cual es un parámetro muy sensible a los cambios viscoelásticos que se presentan en el momento de una transición térmica en el polímero.

En la práctica, la magnitud de la deformación que se puede producir sin que se produzcan efectos “viscoelásticos no lineales importantes” es muy reducida, es decir, los valores de E' , E'' y $\tan \delta$ son sólo dependientes de ω y temperatura e independientes de la deformación sólo hasta un nivel crítico de deformación, por encima del cual las ecuaciones constitutivas de tensión-deformación que definen las equivalencias planteadas en los párrafos anteriores ya no son válidas. En vista de esto lo primero que se realiza en este tipo de ensayos es el establecimiento de la dependencia de E' , E'' y $\tan \delta$ con la amplitud de la deformación a temperatura y frecuencia constante para determinar el rango de viscoelasticidad lineal del sistema en estudio, el cual tiende a estrecharse con el aumento de ω y/o reducción de la temperatura [10,197].

Por lo que los primeros ensayos consistieron en medidas isotérmicas a 30°C incrementado progresivamente la deformación aplicada, estableciéndose que una deformación de un 0,05% permitiría que todas las mediciones fueran realizadas en el rango de viscoelasticidad lineal de las muestras. Posteriormente, se realizaron ensayo de calentamiento a una velocidad 2°C/min con aire caliente, desde 30°C hasta una temperatura donde el reblandecimiento excesivo, imposibilitaba la adquisición de datos. En el caso de las mezclas PET/PC, se realizaron algunos ensayos con probetas recocidas a 150°C por 14 hr, permitiendo:

- Alcanzar un mayor rango de temperatura durante el ensayo sin problemas de reblandecimiento y así examinar la región de temperatura donde se espera encontrar la transición vítrea de la fase de PC.
- Minimizar el proceso de cristalización en frío del PET-1, el cual tiende a enmascarar la región de transición vítrea de la fase de PC.

Finalmente, fueron llevado a cabo ensayos en las mezclas PET/PC en el rango de temperaturas de -100 a 30°C empleando nitrógeno líquido, a las mismas condiciones de frecuencia, deformación y velocidad de calentamiento ya indicadas.

4.2.6 TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO VICAT

Los ensayos fueron realizados siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D 1525-91 [199] en un equipo CEAST *HDT/VICAT/5E* a una velocidad de calentamiento de 120°C/hr (2°C/min). Las probetas empleadas correspondieron a los extremos cortados de las probetas tipo halterio y que presentaban un área expuesta aproximada de 20 x 30 mm² y un espesor de 4,5 mm. Para cada material se realizaron tres mediciones determinándose el valor promedio de ellos.

4.2.7 TEMPERATURA DE DEFLEXIÓN BAJO CARGA (HDT)

El ensayo se realizó en un equipo CEAST *HDT/VICAT/3E* de acuerdo al procedimiento "A" descrito en la norma ISO 75-1:1993 [192] y que establece las siguientes condiciones: tensión aplicada de 1,8 MPa, velocidad de calentamiento de 120°C/hr, distancia entre apoyo de 64 mm y estableciendo una flecha límite de 0,31 mm de acuerdo a la norma para una probeta con una profundidad (D) de 10,5 mm ($D \equiv W$, que es el ancho de la probeta). El valor obtenido corresponde al promedio de tres determinaciones en cada material.

4.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Se llevó a cabo mediante ensayos clásicos de tracción, flexión e impacto, realizados a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) en un mínimo de 10 probetas por material, para cada velocidad de sollicitación impuesta. Para los ensayos de tracción y flexión fue utilizada una máquina de ensayos universales GALDABINI *Sun 2500* dotada de un sistema informático de control, adquisición y tratamiento de datos a través del programa *Sun 2500* v.1.51.

Los ensayos de impacto fueron realizados en modo instrumentado y consistieron en dos tipos: pendulares en geometría Charpy y por caída de dardo de alta energía, los cuales fueron realizados en equipos CEAST modelos *Resil 25* y *Fractovis*, respectivamente; ambos acoplados a un ordenador a través de una unidad de adquisición de datos CEAST *DAS4000*, la cual amplificaba la señal eléctrica proveniente del captador de fuerza de los impactores por medio de un convertidor analógico/digital con una frecuencia de muestreo de 1 MHz, para luego ser transferida al ordenador obteniéndose una curva de fuerza-tiempo de contacto ($P-t$) con aproximadamente 4000 puntos registrados en un tiempo menor o igual a 12 ms. El control de la adquisición de datos fue realizada empleando el programa *DAS4000* (ambiente MS-DOS), mientras que el tratamiento de los datos podía ser realizado con dicho programa o con el programa *DASWIN* v.3.30 (empleado para la exportación de los datos, permitiendo el análisis de éstos en el programa *MS-Excel 2000* y *Microcal Origin* v.6.2).

4.3.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Se obtuvieron las curvas tensión-deformación siguiendo el procedimiento sugerido por la norma ISO 527-1:1993 [189] con ayuda de un videoextensómetro MINTRON *OS-65D* que permitió registrar la deformación progresiva de la probeta en la zona del proceso hasta un 50%. Con la finalidad de evaluar la sensibilidad de las propiedades mecánicas a tracción con la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$), se aplicaron a diferentes velocidades de desplazamiento del bastidor (V_b): 5, 10, 25, 50, 100, 250 y 500 mm/min, pudiéndose estimar una velocidad de deformación nominal ($\dot{\epsilon}_n$) a partir de la relación:

$$\dot{\epsilon}_n = V_b / L_o \quad (4.3.1)$$

donde L_o es la longitud inicial de referencia (70 mm), correspondiente a la distancia entre las marcas definidas en la probeta que sirven de referencia al videoextensómetro.

A partir de las curvas tensión-deformación ingenieriles, se determinaron una serie de parámetros asociados a los puntos característicos de las curvas, definiéndose en cada uno de ellos la **tensión nominal o ingenieril** ($\sigma_{x,n}$) y **deformación porcentual** (ϵ_x) de acuerdo a las siguientes expresiones generales:

$$\sigma_{x,n} = P_x / A_o \quad (4.3.2)$$

$$\epsilon_x = \frac{\Delta L_x}{L_o} \cdot 100 = \frac{L_x - L_o}{L_o} \cdot 100 \quad (4.3.3)$$

donde A_0 es la sección transversal inicial de la probeta y el subíndice “x” identifica el punto o región en estudio. Así, los parámetros calculados fueron:

- **Módulo elástico o de Young (E):** correspondiente al valor de la pendiente de la zona inicial lineal de las curvas tensión-deformación.
- **Tensión a la cedencia ingenieril ($\sigma_{y,n}$):** Para el tipo de curvas obtenidas se define como el valor de tensión en el punto de carga máxima (P_y) después de sobrepasar el límite de proporcionalidad.
- **Deformación a la cedencia (ϵ_y):** Medida porcentual del alargamiento relativo en el límite de cedencia.
- **Tensión ingenieril al inicio del cuello o de flujo estable ($\sigma_{n,n}$):** Es la tensión donde se observa la estabilización del cuello una vez superada la cedencia.
- **Deformación al inicio del cuello (ϵ_n):** Desplazamiento relativo a partir del cual se presenta el comportamiento descrito en el punto anterior.
- **Tensión ingenieril a la ruptura (σ_b):** Tensión al momento de la ruptura de la probeta, sólo registrada en los ensayos con un V_b entre 100 y 500 mm/min.
- **Deformación a la ruptura (ϵ_b):** Desplazamiento relativo a L_0 donde se alcanzó la ruptura.
- **Energías (U_x) y densidades de energía (u_x):** Corresponden a las áreas bajo la curva carga-desplazamiento y tensión-deformación ingenieril, respectivamente. Se determinaron para el punto de cedencia (U_y, u_y), estabilización del cuello (U_n, u_n) y punto de ruptura (U_b, u_b).

4.3.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN POR TRES PUNTOS

Los ensayos fueron realizados de acuerdo a las condiciones establecidas en la norma ASTM D 790M [190] bajo el método I procedimiento B, que se aplica para aquellos materiales que exhiben altas deformaciones sin romper, como ha sido el caso de los materiales estudiados en este trabajo. La velocidad del bastidor (V_b) fue de 15 mm/min representando una velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) en la fibra externa de 0,1 mm/mm.min ($1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) y que se estima a partir de la relación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{6V_b D}{S^2} \quad (4.3.4)$$

donde D es la profundidad (dirección vertical) de la probeta que en este caso corresponde a su espesor (B) y S es la distancia entre apoyo que ha sido establecida en 64 mm.

Para materiales que no rompen, de acuerdo a la norma los parámetros determinados serán válidos hasta una deformación a flexión (r) del 5%, dado que los datos a deformaciones mayores tienden a ser inciertos por problemas de deslizamiento sobre los apoyos y las ecuaciones empleadas en la determinación de los valores de tensión y deformación en la cara a tracción dejan de ser válidas. Un $r=5\%$ corresponde a un desplazamiento de bastidor (d) aproximadamente igual a 7,4 mm, lo cual fue determinado a partir de la siguiente relación general entre d y r :

$$d = \frac{rS^2}{6D} \quad (4.3.5)$$

La tensión a flexión (S) en cualquier punto de la curva carga-desplazamiento ($P-d$) se calculó según la ecuación:

$$S = \frac{3PS}{2WD^2} \quad (4.3.6)$$

donde W es el ancho de la probeta y es válida si se cumple que $S/D = 16 (+4-2)$.

Se determinó el valor del **módulo elástico a flexión** (E_b) mediante la expresión:

$$E_b = \frac{S^3}{4WD^3} \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_{\text{inicial}} \quad (4.3.7)$$

donde el término entre paréntesis representa la variación de la carga respecto al desplazamiento o deflexión en el rango inicial (lineal) del registro carga-flecha.

También fueron calculados los valores que definen el punto de máxima carga en la curva $P-d$ y que corresponde al colapso plástico de la estructura (asociada a la cedencia), por lo que se determinó la **resistencia a la cedencia a flexión** (S_y) y que corresponde a la tensión máxima en la cara a tracción de la probeta (fibra externa), así como la deformación a flexión en dicho punto (r_y).

4.3.3 ENSAYOS DE RESISTENCIA AL IMPACTO PENDULAR

Los ensayos de *Resistencia al Impacto (RI)* en geometría Charpy fueron llevados a cabo de acuerdo a la metodología que establece la norma ISO 179:1993 [191], evaluándose la influencia del radio de curvatura en la punta de la entalla (r_e), empleándose r_e de 0,25 (entalla tipo A) y 1 mm (entalla tipo B), ambos casos con una profundidad de entalla de 2 mm.

A partir de las curvas carga-tiempo de contacto ($P-t$) y usando las ecuaciones planteadas para un análisis cuasi-estático [191], se obtuvieron el valor de **carga máxima registrada** (P_M), el **desplazamiento o flecha en el punto de ruptura** (s_B) y el valor de la **energía consumida hasta dicho punto** (W_B). A partir del valor de W_B se define la **resistencia al impacto con entalla** (a_{cN}) como:

$$a_{cN} = \frac{W_B}{BW'} \quad (4.3.8)$$

donde B es el espesor de la probeta, W' es el ancho de la probeta en el plano de la entalla ($W - 2$ mm) y el subíndice N denota el tipo de entalla empleada (tipo A o B).

Para considerar válido los valores de W_B y s_B que resultan de tratamiento de la curva $P-t$, de acuerdo al modelo cuasi-estático se debe verificar que la velocidad del impacto al instante del impacto no decaea más de un 10% debido a la colisión con la probeta, lo cual se favorece aumentando la velocidad de impacto inicial; no obstante, este aumento trae el inconveniente la intensificación de los efectos dinámicos registrados en la curva. Por lo que fue necesario explorar el valor del ángulo de lanzamiento que permita los menores efectos dinámicos sin que se registre

una pérdida superior al 10% en la velocidad de impacto inicial [200].

Así, los ensayos fueron realizados con una distancia entre apoyos (S) de 62 mm y con un péndulo de masa (m_0) 3,636 kg, que corresponde a una energía potencial de 25 J para un ángulo de lanzamiento de 150°. Dependiendo del tipo de entalla y de material se establecieron diferentes valores para el ángulo de lanzamiento tal y como se presenta en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1: Ángulo de lanzamiento, velocidad de impacto y energía inicial en los ensayos de Resistencia al Impacto Charpy en función del tipo de entalla y material

Parámetros	Entalla tipo A: $r_e = 0,25$ mm			Entalla tipo B: $r_e = 1,0$ mm		
	<i>PET</i> y mezclas	<i>PC</i>	<i>PHEB</i>	<i>PET</i> y mezclas	<i>PC</i>	<i>PHEB</i>
Ángulo de lanzamiento [°]	22	40	12	38	70	40
Velocidad de Impacto [m/s]	0,73	1,31	0,40	1,25	2,20	1,31
Energía inicial, U_0 [J]	0,97	3,12	0,29	2,83	9,77	3,12

4.3.4 ENSAYOS DE RESISTENCIA AL IMPACTO POR CAÍDA DE DARDO

Fueron realizados siguiendo la metodología establecida en la norma ISO 6603-2:1989 [201], usando un equipo de alta energía CEAST *Fractovis*, con una masa equivalente del impactor de 39,21 kg y una altura efectiva de ensayo de 1,5 m, representando una energía inicial de 0,58 kJ y una velocidad de impacto de 5,42 m/s. Las placas una vez colocadas en el soporte con un diámetro interno de 60 mm, eran sujetadas por medio de un dispositivo de fijación (“clamping”). Mediante el software de tratamiento de datos *DAS4000* se obtuvo la curva fuerza-tiempo de contacto para cada ensayo, cumpliéndose las condiciones del modelo cuasi-estático.

De acuerdo a la normativa ISO [201], se calcularon varios parámetros a partir de las adecuadas integraciones de la curva $P-t$ para los siguientes puntos característicos:

- **Punto de carga máxima:** Se midió el valor de dicha carga (P_M) y se calcularon los valores del desplazamiento o deflexión (s_M) y energía absorbida (W_M) en dicho punto.
- **Punto de relajación de la carga:** Corresponde al punto donde la P_M se ha reducido un 50% y en el cual se determinó la deflexión ($s_{0,5P}$) y la energía absorbida ($W_{0,5P}$).

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACTURA

4.4.1 ENSAYOS ALTAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN

Aplicando los postulados de la *Mecánica de la Fractura Elástico Lineal (LEFM)*, fueron determinados los parámetros de **tenacidad a la fractura** (K_c) y la **tasa crítica de liberación de energía a la fractura** (G_c), empleando una geometría SENB (véase Sección 4.1.3) a través de impacto pendular en geometría Charpy, en condiciones cuasi-estáticas. Las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) y en las condiciones de ensayos mostradas en la Tabla 4.4.1, empleando un martillo tipo Charpy con una masa efectiva de 3,634 kg.

Tabla 4.4.1: Ángulo de lanzamiento, velocidad de impacto y energía inicial en los ensayos de LEFM a altas velocidades de sollicitación empleando la técnica de impacto Charpy.

Parámetros	Materiales			
	PET	Mezclas	PC	PHEB
Ángulo de lanzamiento [$^\circ$]	15	14	18	10
Velocidad de Impacto [m/s]	0,50	0,47	0,60	0,20
Velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}] ^a	9,4	8,8	11,2	3,8
Energía inicial, U_0 [J]	0,45	0,40	0,65	0,33

a: Estimada usando la ec. 4.3.4. Corresponde a la media aritmética de la menor y mayor velocidad de deformación obtenida para la menor y mayor longitud de entalla (a), respectivamente.

Se ha realizado la determinación siguiendo la metodología de múltiples probetas. Las longitudes de entalla (a) empleadas fueron establecidas de acuerdo a las indicaciones de los protocolos de norma del EUROPEAN GROUP OF FRACTURE (EGF 1990) y del EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY SOCIETY (ESIS 1995) [193,194], según la relación:

$$0,2 < a/W < 0,7 \quad (4.4.1)$$

donde W es el ancho de la probeta y prestando especial atención al intervalo definido por $0,45 < a/W < 0,55$ para el cálculo de K_c .

El rango de valores de a varió entre 2,0 y 7,0 mm con un total de 13 entallas diferentes por material, realizándose cada ensayo por duplicado. Una vez fracturadas las probetas se procedió a la observación de la superficie de fractura empleando un *Microscopio Óptico de Reflexión (MOR)* dotado de una plataforma móvil calibrada de apreciación de 10^{-3} mm, que permitió medir la profundidad total de la entalla considerando la agudización en la punta de la entalla mecanizada.

Tras aplicar el modelo cuasi-estático y obtener los registros carga-desplazamiento ($P-d$), se verificó la linealidad de los mismos (no más de un 10% de pérdida) y determinó el valor de **carga de iniciación de la fractura** (P_Q) según el esquema descrito en la Figura 4.4.1, siempre y cuando se cumpla que:

$$P_M/P_{5\%} < 1,1 \quad (4.4.2)$$

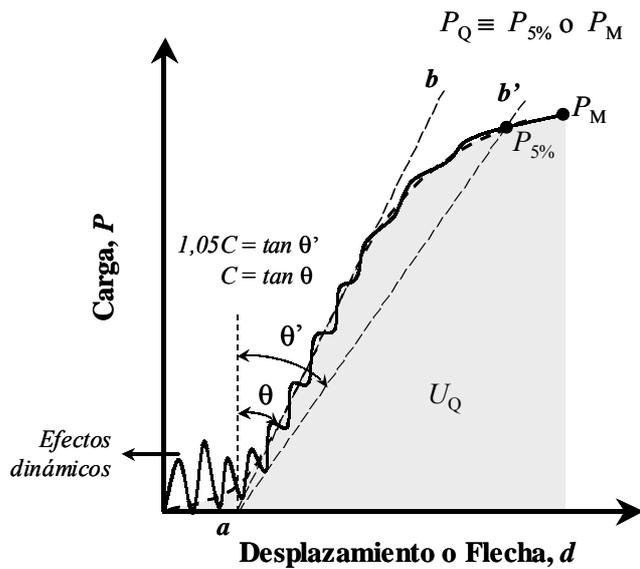


Figura 4.4.1: Determinación de la carga P_Q para el cálculo de K_Q (Adaptado de ref. [193]).

A partir de estos valores de P_Q y considerando la expresión:

$$K_Q = \Phi \frac{P_Q}{B W^{1/2}} \quad (4.4.3)$$

se construyó el gráfico de P_Q en función de $\Phi B W^{1/2}$, siendo B y W el espesor y el ancho de la probeta, respectivamente, y Φ un factor geométrico adimensional definido por la relación entre a y W ($x = a/W$). Para una geometría SENB con $S/W = 4$ (S es la distancia entre apoyos), dicho factor sería [260, 261]:

$$\Phi = 6x^{1/2} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (4.4.4)$$

De la pendiente de la representación gráfica antes descrita, se determina el valor de K_Q , el cual corresponde al valor de K_{Ic} (en deformación plana) si se cumple el criterio de tamaño que ha sido establecido en la ec. 2.4.18.

Por otro lado, considerando la expresión:

$$G_Q = \frac{U_Q}{\Theta B W} \quad (4.4.5)$$

el valor de G_Q puede ser determinado a partir de la pendiente de la representación gráfica de U_Q (energía absorbida hasta el valor de carga seleccionado $P_Q - P_M$ o $P_{5\%}$ - corregido por efectos de indentación) vs. $\Theta B W$, siendo Θ un factor de "calibración" geométrico definido por:

$$\Theta = \frac{A + 18,64}{dA/dx} \quad (4.4.6)$$

donde:

$$A = \left(\frac{4x}{1-x} \right)^2 (8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5) \quad (4.4.7)$$

$$\frac{dA}{dx} = \left(\frac{4x}{1-x} \right)^2 (-33,717 + 159,232x - 338,856x^2 + 339,26x^3 - 128,36x^4) + \dots$$

$$+ 16(8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5) \left[\frac{2x(1-x) + 2x^2}{(1-x)^3} \right] \quad (4.4.8)$$

Si el valor de G_Q en combinación con los valores calculados de K_Q y el **módulo elástico** (E) (determinado a una velocidad de sollicitación equivalente) cumplen con la igualdad establecida en la ec. 2.4.17 o tolerando una diferencia no mayor al 15%, los valores de G_Q y K_Q entonces corresponden a G_{Ic} y K_{Ic} en un estado de deformación plana.

Para la determinación de E se realizaron *ensayos de rebote* (impacto de baja energía) de la probeta sin entallar [200,202], los cuales generan curvas $P-t$ como la presentada en la Figura 4.4.2a. En este caso se utilizó un CEAST *Dartvis* con un dispositivo de impacto (masa-soporte) de masa (m_o) 1,068 kg, una energía inicial (U_o) de 0,13 J (altura de 0,013 m) y una velocidad de impacto inicial de 0,50 m/s. Para minimizar los efectos de indentación en la probeta, ésta fue dispuesta sobre los apoyos tal que la dirección de impacto fuese paralela al espesor de la probeta (B).

La determinación de E por rebote (E_{reb}) es realizada de acuerdo a la siguiente ecuación [200,202]:

$$E_{reb} = \frac{1}{4W} \left(\frac{S}{D} \right)^3 \left[1 + 2,85 \left(\frac{D}{S} \right)^2 - 0,84 \left(\frac{D}{S} \right)^3 \right] \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_{inicial} \quad (4.4.9)$$

siendo D la profundidad de la probeta (en este caso, $D \equiv B$) y manteniendo el S de 42 mm definido en los ensayos *LEFM*. La determinación del factor $\partial P/\partial d$ (inverso de la flexibilidad del sistema, C) se realizó por tres métodos:

- **Método I:** Tras obtener las curvas $P-d$ mediante la aplicación del modelo cuasi-estático, se determinó la pendiente de las curvas en la zona inicial del proceso (véase Figura 4.4.2b).
- **Método II:** A partir del valor de carga máxima (P_M) y conociendo el valor de U_o de acuerdo a la siguiente relación

$$\frac{\partial P}{\partial d} = \frac{P_M^2}{2U_o} \quad (4.4.10)$$

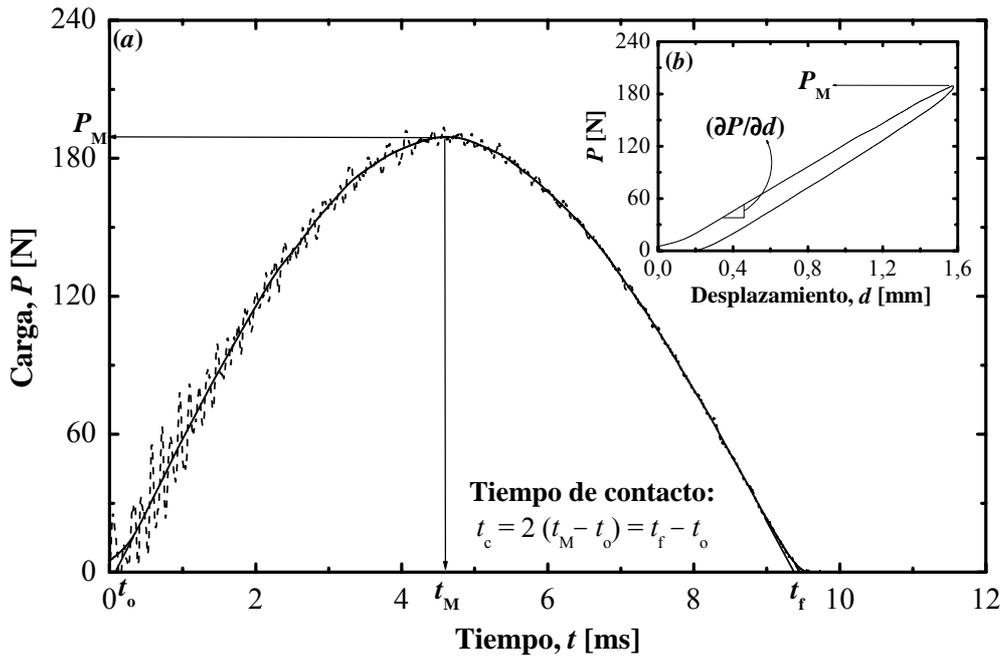


Figura 4.4.2: (a) Curva carga-tiempo ($P-t$) obtenida de un ensayo de rebote (línea segmentada) y curva filtrada para suprimir efectos dinámicos (línea continua). (b) Curva carga-desplazamiento ($P-d$) obtenida al aplicar el modelo cuasi-estático. P_M y t_M : carga y tiempo en punto de carga máxima, t_o y t_f : tiempo inicial y final extrapolados.

- **Método III:** A partir del tiempo donde se registra P_M (t_M), el cual permite calcular el tiempo de contacto (t_c) tal y como es definido en la Figura 4.4.2a y tomando en cuenta el valor de m_o , empleándose la siguiente expresión:

$$\frac{\partial P}{\partial d} = \frac{\pi^2 m_o}{t_c^2} \quad (4.4.11)$$

4.4.2 ENSAYOS A BAJAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN

En pruebas preliminares a velocidades de sollicitación de 10 mm/min se obtuvieron que los sistemas en estudio no cumplían los postulados de la *LEFM*, mostrando una notable deformación plástica en la punta de la grieta, quizás como consecuencia de la geometría (espesor) de probeta empleada. Por lo que se optó realizar la caracterización empleando los postulados de la *Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (PYFM)* a través de la técnica de *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)*. En este caso fueron registradas las curvas $P-d$ a tracción de probetas tipo DDENT preparadas a partir de las placas de 2 mm inyectadas, según las configuraciones mostradas en la Figura 4.4.3.

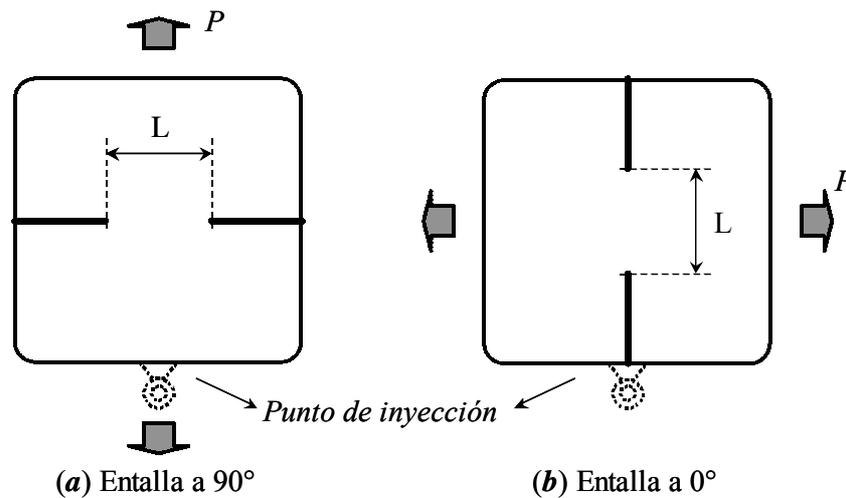


Figura 4.4.3: Orientación de las entallas realizadas en las placas inyectadas para los ensayos *EWF*.

Se estableció un total de 18 longitudes nominales de ligamento (L) que variaron entre 5 a 32 mm para cada material y condición de ensayo. Para cada una de ellas fue determinada la **energía consumida en la totalidad del ensayo de fractura** (W_F), para posteriormente construir las curvas de $W_F/(BL)$ vs. L según la ec. 2.4.34, teniendo en cuenta las verificaciones necesarias para validar dicho modelo (véase Sección 2.4.3A). Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) y se evaluó el efecto de diversas variables experimentales tal y como se resumen en la Tabla 4.5.1.

Adicionalmente, fueron determinadas las dimensiones de la zona “plástica” o zona plástica externa (OPZ) considerando la estricción observada en la sección deformada entorno a la longitud del ligamento. En este caso se midió la longitud real del ligamento (considerando la agudización) y la altura (h) de OPZ usando la técnica *MOR* previamente descrita. A partir de estas dimensiones se construyeron las curvas h vs. L de cuya pendiente fue determinado el factor de forma β , una vez establecida la forma geométrica que mejor representaba la zona de deformación plástica.

Tabla 4.4.2: Condiciones de ensayos que fueron modificadas para evaluar su efecto en el proceso de ruptura de las placas al aplicar la técnica *EWF*.

Variables	Materiales			
	<i>PET</i>	<i>PC</i>	<i>PHEB</i>	Mezclas
Velocidad de ensayo, V_b [mm/min]	2, 10, 25, 50	10	10	10
Orientación de la entalla ^a	0° y 90°	0 y 90°C	0 y 90°	0 y 90°C

^a: Véase Figura 4.4.3

4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y FRACTOGRÁFICA

El estudio morfológico y fractográfico se he realizado empleando principalmente la técnica de *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*, en un equipo JEOL *JSM6400* acoplado a un sistema informático de captura de imágenes que era controlado por el programa *INCA-Suite v.3.03*, complementándose en el análisis fractográfico con observaciones realizada por *Microscopia Óptica de Reflexión (MOR)*. La preparación y acondicionamiento de las muestras para la observación por *SEM* se realizó siguiendo diferentes tratamientos dependiendo de la caracterización deseada.

Para el estudio morfológico se tomaron barras prismáticas tanto inyectadas (4,5 x 10 x 80 mm³) como mecanizadas de la zona central de las pacas (2 x 8 x 80 mm³) a 0° y 90° de orientación respecto a la dirección de flujo de llenado de la cavidad (Figura 4.1.3). A dichas barras se les practicó una entalla de 2 mm de profundidad con un radio en la punta de la entalla (r_e) de 0,25 mm, para luego realizar una fractura criogénica a impacto en modo Charpy, previa inmersión de las barras en nitrógeno líquido al menos por 20 min o por refrigeración a -30°C por un período de 16 horas. Una vez fracturadas las muestras se recubrieron con una capa fina de oro con la finalidad de aumentar la conductividad y garantizar la observación.

El estudio fractográfico a través de observaciones por *SEM*, fue aplicado sobre las diferentes superficies de fractura obtenidas. Previo a la observación, todas las superficies fueron recubiertas con una capa fina de oro.