

## 5.6 ANÁLISIS DE LA FRACTURA

En la presente sección se presentará un análisis de la fractura de los sistemas de mezclas preparados, aplicando los conceptos y postulados de la *Mecánica de la Fractura* y con el apoyo de un estudio de la topología de la superficie de fractura (fractografía) por *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*.

En primer lugar, se discutirán los resultados obtenidos durante la caracterización de la fractura a alta velocidad de sollicitación en geometría *SENB* y considerando los postulados de la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)*. En segundo término, se presentan los resultados obtenidos al evaluar el proceso de fractura a bajas velocidades de sollicitación en geometría *DDENT* de las placas inyectadas, de acuerdo a los postulados de la *Mecánica de la Fractura Post-Cedencia* y aplicando la técnica del *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)*.

### 5.6.1 ALTAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN: ANÁLISIS ELÁSTICO-LINEAL

En general, los registros de carga-tiempo ( $P-t$ ) presentaron una buena linealidad hasta el máximo de carga para todos los materiales, por lo que en principio satisfacen las condiciones del *análisis elástico-lineal*. En detalle y de acuerdo a los protocolos de ensayo y normas [193,194], se verificó que el cociente  $P_M/P_{5\%}$  fuese apreciablemente menor a 1,1; a excepción del PC donde dicho valor fue de 1,07 (Tabla 5.6.1).

En la mayoría de los casos el tipo de fractura observada fue de tipo frágil con propagación de grieta en forma inestable siendo expulsadas las mitades de probeta en sentido contrario a la dirección del impacto. Sin embargo, las mezclas PC20 y PC30, manifestaron una fractura de tipo bisagra a partir de **profundidades de entalla** ( $a$ ) de 4 y 5 mm, respectivamente, aspecto que será discutido junto con la inspección fractográfica (véase Sección 5.6.2).

Las figuras 5.6.1 y 5.6.2 muestran las construcciones gráficas empleadas para la determinación de los valores  $K_Q$  y  $G_Q$  según las ecuaciones 4.4.3 y 4.4.5 [193]. En este caso se consideró la corrección por **tamaño de zona plástica** ( $R_y$ , tal que  $a' = a + R_y$ ) (véase Tabla 5.6.1) según modelo de Dugdale [117] propuesta por Plati y Williams [229]. En general, los coeficientes de regresión lineal de ambas construcciones mostraron un valor aceptable, indicando que por lo menos los parámetros obtenidos, dentro del rango de longitudes de entalla empleadas, son independientes de dicha variable geométrica.

Para ambos sistemas de mezclas las curvas  $U_Q$  vs.  $BW\Theta_{(a'/W)}$ , muestran un buen ajuste lineal al pasar por el origen. Bajo condiciones de impacto estas curvas pueden presentar un punto de intersección con el eje y de valor positivo, por lo que ec. 4.4.5 se vería modificada de la siguiente forma:

$$U_Q = G_Q \Theta B W + U_K + U_{\text{inerc}} \quad (5.6.1)$$

donde el punto de intersección engloba términos energéticos “parasitarios” asociados a pérdidas de energía cinética ( $U_K$ ) y pérdidas por efectos inerciales ( $U_{\text{inerc}}$ ) [193,202]. En el tratamiento de

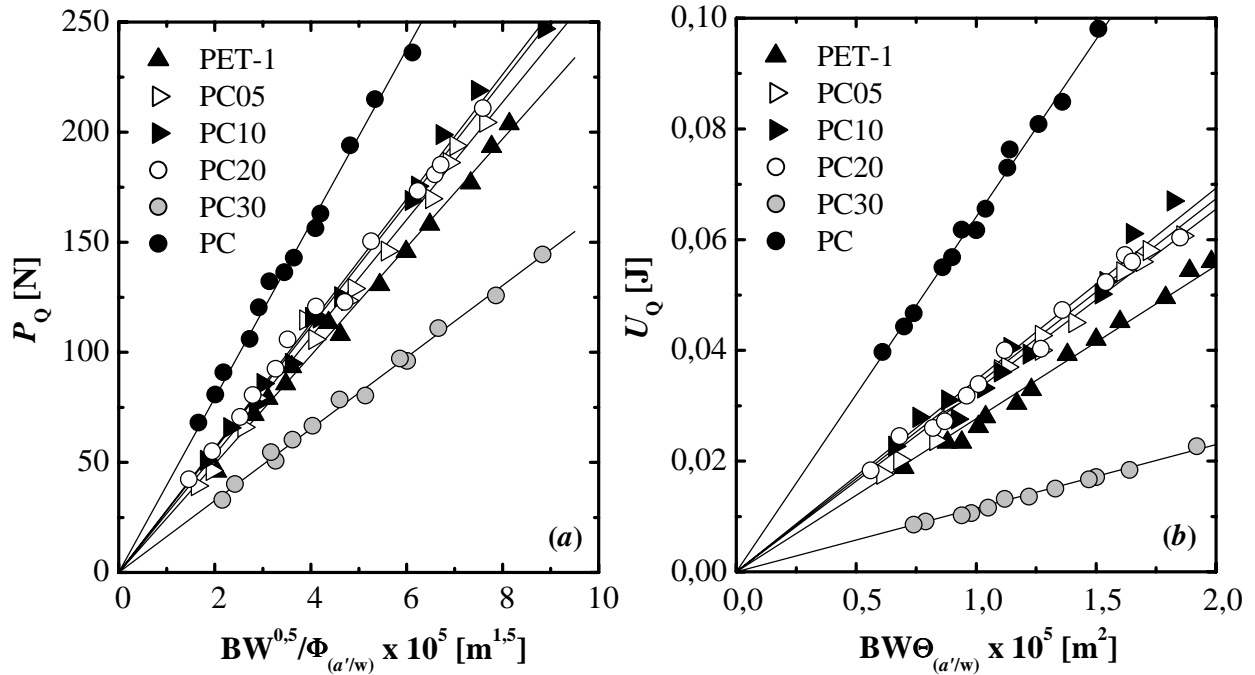


Figura 5.6.1: Representación gráfica del cálculo de (a)  $K_Q$  y (b)  $G_Q$  variando la profundidad efectiva de entalla ( $a' = a + R_y$ ) para las mezclas PET/PC.

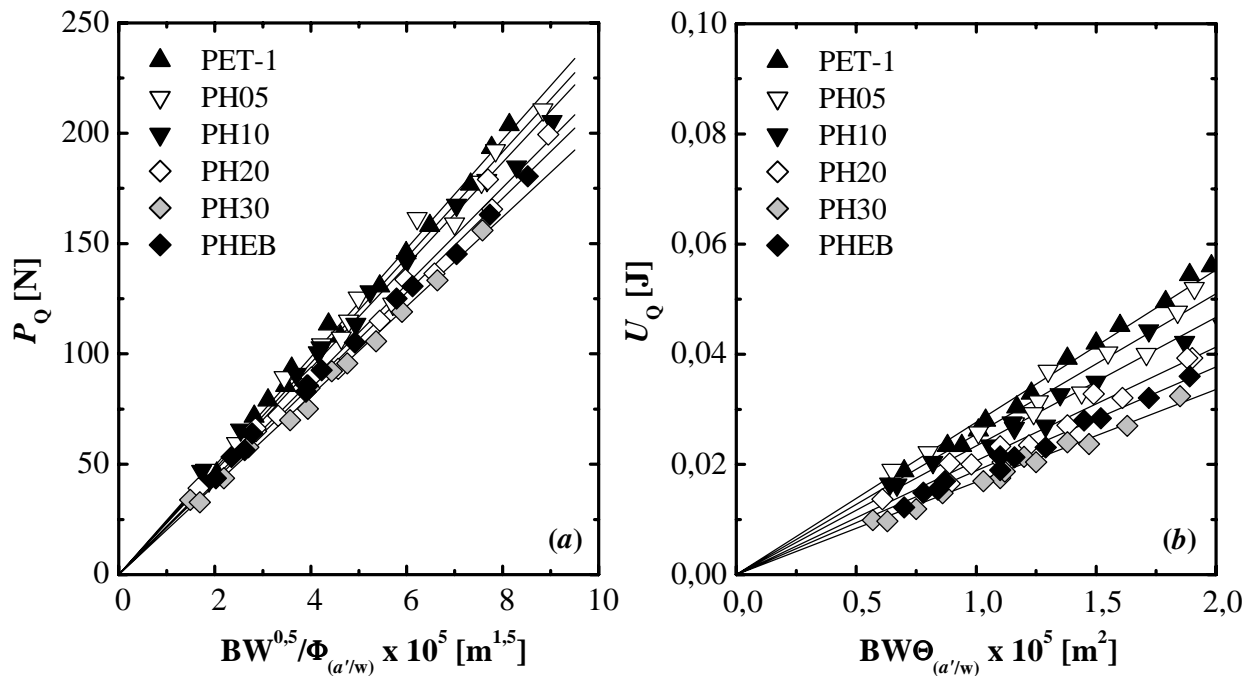


Figura 5.6.2: Representación gráfica del cálculo de (a)  $K_Q$  y (b)  $G_Q$  variando la profundidad efectiva de entalla ( $a' = a + R_y$ ) para las mezclas PET/PHEB.

Tabla 5.6.1: Parámetros de fractura a impacto y temperatura ambiente según LEFM. Entre paréntesis coeficientes de regresión lineal obtenidos.

Material	$P_M/P_{5\%}$	$K_Q$ [MPa/m <sup>0.5</sup> ]	$G_Q$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	$\sigma_y^a$ [MPa]	$R_y$ [mm]	$B, a, (W-a)$ [mm]	$a_{min}^b$ [mm]	$E_{b-R}$ [GPa] <sup>c</sup>	$E_{Reb}^e$ [GPa]		
									$D.P.$	$T.P.$	
PET-1	1,01 ± 0,02	2,46 ± 0,02 (0,994)	2,77 ± 0,03 (0,987)	71,2	0,150	2,98	2,93	2,49	1,99 ± 0,05 (0,949)	2,19 ± 0,05 (0,949)	2,4 ± 0,1
<i>Mezclas PET/PC:</i>											
PC05	1,02 ± 0,03	2,67 ± 0,03 (0,991)	3,27 ± 0,04 (0,984)	74,6	0,160	3,20	3,17	2,51	1,98 ± 0,07 (0,963)	2,18 ± 0,07 (0,963)	2,48 ± 0,07
PC10	1,03 ± 0,06	2,83 ± 0,03 (0,993)	3,47 ± 0,05 (0,977)	78,2	0,164	3,27	2,40	2,51	2,10 ± 0,08 (0,979)	2,31 ± 0,08 (0,979)	2,46 ± 0,06
PC20	1,01 ± 0,02	2,79 ± 0,02 (0,995)	3,37 ± 0,04 (0,984)	79,8	0,153	3,06	3,11	2,58	2,10 ± 0,06 (0,964)	2,31 ± 0,06 (0,964)	2,50 ± 0,06
PC30	1,00 ± 0,00	1,63 ± 0,01 (0,995)	1,15 ± 0,01 (0,992)	81,3	0,050	1,00	2,63	2,62	2,10 ± 0,02 (0,954)	2,31 ± 0,02 (0,954)	2,51 ± 0,02
PC	1,07 ± 0,03	3,96 ± 0,03 (0,994)	6,41 ± 0,04 (0,990)	73,1	0,367	7,33	3,68	2,80	2,23 ± 0,07 (0,944)	2,45 ± 0,07 (0,944)	2,24 ± 0,08
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>											
PH05	1,00 ± 0,02	2,39 ± 0,03 (0,981)	2,55 ± 0,05 (0,955)	78,6	0,116	1,96	2,53	2,79	2,04 ± 0,08 (0,945)	2,24 ± 0,08 (0,945)	2,42 ± 0,06
PH10	1,02 ± 0,04	2,34 ± 0,02 (0,993)	2,34 ± 0,04 (0,974)	79,5	0,108	1,83	2,52	2,89	2,13 ± 0,06 (0,951)	2,34 ± 0,06 (0,951)	2,43 ± 0,08
PH20	1,00 ± 0,00	2,19 ± 0,02 (0,989)	2,06 ± 0,03 (0,978)	78,2	0,098	1,66	2,44	2,92	2,12 ± 0,05 (0,957)	2,33 ± 0,05 (0,957)	2,46 ± 0,04
PH30	1,00 ± 0,02	2,02 ± 0,02 (0,995)	1,68 ± 0,02 (0,979)	78,9	0,082	1,42	3,21	3,15	2,21 ± 0,04 (0,970)	2,43 ± 0,04 (0,970)	2,50 ± 0,05
PHEB	1,00 ± 0,02	2,13 ± 0,01 (0,998)	1,88 ± 0,02 (0,990)	86,6	0,076	1,28	2,70	3,51	2,20 ± 0,03 (0,969)	2,41 ± 0,03 (0,969)	2,74 ± 0,05

**a:** Estimada a la velocidad de deformación equivalente. **b:** Longitud de entalla mínima considerada en el ajuste. **c:** Módulo elástico en flexión estimado a la velocidad de deformación equivalente a los ensayos de rebote. **d:** Módulo elástico según relación de Irwin ( $\nu$  de 0,3) en un estado de D.P.: deformación plana y T.P.: tensión plana. **e:** Módulo elástico determinado a partir del tiempo de contacto ( $t_c$ ) en ensayos de rebote.

datos realizados se ha considerado la resta de la contribución energética de los picos de inercia (véase Figura 4.4.1), mientras que la pérdida de energía cinética ha sido minimizada al seleccionar un ángulo de lanzamiento tal que no permite pérdidas superiores al 10% en la velocidad de impacto.

Adicionalmente, teniendo en cuenta la relación teórica propuesta por Irwin (ec. 2.4.17) se han construido gráficos de verificación de linealidad entre los valores de  $P_Q$  y  $U_Q$  (curvas  $P_Q^2 \Phi^2 \Theta / B$  vs.  $U_Q$ ) de cuya pendiente determina el valor de **módulo elástico equivalente** ( $E_{Lin}^*$ ), convergiendo al módulo elástico del material si se considera la restricción impuesta en un estado de deformación plana a través de la relación  $E^*/(1-\nu^2)$ . Un buen coeficiente de regresión lineal para estas curvas asegura la validez de la aplicación de los postulados de la *LEFM* en el rango de profundidades de entallas empleado (véase Tabla 5.6.1) [10].

Para que los valores de  $K_Q$  y  $G_Q$  determinados puedan ser considerados que corresponden a condiciones de *deformación plana*, los requerimientos dimensionales establecidos en la ec. 2.4.18 deben ser satisfechos. Es decir, el término  $2,5(K_Q/\sigma_y)^2$  debe ser menor o igual al “valor crítico” designado como  $a_{min}$  que es la mínima profundidad de entalla usada en los ajustes lineales y que corresponde al mínimo valor dimensional entre  $B$ ,  $W-a$  y  $a$ . En este caso se estimó la **tensión a la cedencia** ( $\sigma_y$ ) considerando los parámetros del *modelo de Eyring* obtenidos (Sección 5.5.1B) a las velocidades de deformación de los ensayos de impacto: entre 8.8 y 11.2  $s^{-1}$  para los sistemas PET/PC y de 3.4  $s^{-1}$  para el PHEB (véase sección 4.4.1, Tabla 4.4.1)

Como se puede observar en la Tabla 5.6.1, los requerimientos dimensionales se cumplen para todos materiales estudiados a excepción de la mezcla PC10 y el PC; sin embargo, al recalcular para estos los valores de  $K_Q$  y  $G_Q$  suprimiendo las longitudes de entallas, se obtiene que dentro del error no hay variación en los mismos.

Considerando las verificaciones mencionadas, sería posible establecer que los parámetros obtenidos de  $K_Q$  y  $G_Q$  corresponden a valores críticos en estado de deformación plana ( $K_{Ic}$  y  $G_{Ic}$ ) a excepción del PC. Sin embargo, al comparar los valores de  $E_{Lin}^*$  con los valores del **módulo elástico** estimados a partir de los *ensayos de rebote* ( $E_{Reb}$ ) muestran diferencias importantes.<sup>11</sup>

Como una forma de validar los valores obtenidos por rebote se estimó el **módulo elástico en flexión** a la velocidad de estos ensayos ( $E_{b-R}$ ), considerando el “parámetro de sensibilidad” ( $m_E$ ) que define la relación semilogarítmica entre el **módulo elástico** ( $E$ ) con la velocidad de deformación en los ensayos de tracción.<sup>12</sup> Al compararlos se observa que en el caso de las mezclas PET/PC, los valores experimentales son inferiores en un 4% quedando dicha diferencia dentro de la varianza de la medida experimental.

En el caso del PC, PHEB y las mezclas PET/PHEB, las divergencias son superiores (entre 14 y 22%), lo que pudiera atribuirse a un marcado efecto de indentación a la que puede verse sometida la probeta durante el ensayo, magnificado por la baja **tensión a la cedencia en**

<sup>11</sup> En el anexo F1 se recogen los valores obtenidos de  $E_{Reb}$  para los tres métodos de determinación descritos en la sección 4.4.1. Dentro del error experimental todas son equivalentes entre sí para fines comparativos.

<sup>12</sup> Véase sección 5.5.1A y detalles de la estimación en el Anexo F1

**compresión** ( $\sigma_c$ ) que aparentemente muestra este grupo de materiales según las estimaciones realizadas a partir de los ensayos de flexión por tres puntos (véase Sección 5.5.2).

El efecto de la indentación, puede verse intensificado en la configuración de ensayo SENB empleada, induciendo una modificación en el campo de tensiones aplicado. En este caso habría que considerar la componente a cizalla generada y que depende de la relación profundidad de probeta a distancia entre apoyos (D/S), ocasionando una subestimación en el valor del **módulo de flexión** ( $E_b$ ), de ahí que el este parámetro deba corregirse mediante la siguiente expresión [230]:

$$E_{b-c} = E_b \left[ 1 + 2,925 \left( \frac{D}{S} \right)^2 - 0,84 \left( \frac{D}{S} \right)^3 \right] \quad (5.6.2)$$

Tomando un **coeficiente de Poisson** ( $\nu$ ) de 0,3, el “factor de corrección” adquiere un valor de 1,1697 para el caso de la geometría SENB (D/S = 0,25) y de 1,034 para la geometría empleada en rebote (D/S = 0,1095), lo que equivaldría a decir que los valores  $E^*_{Lin}$  (en cualquiera de las dos configuraciones) estarían subestimados en un 13,6 %.

De acuerdo con el planteamiento anterior, al comparar los valores de  $E_{Reb}$  con los  $E_{Lin}$  corregidos (Tabla 5.6.2), se aprecia que, de acuerdo al criterio de Irwin, los únicos valores que podrían ser considerados como “*críticos en deformación plana*” serían los correspondiente a las mezclas PET/PHEB, quedando el resto como un valor en condiciones mixtas con alta componente de un estado de tensión plana.

**Tabla 5.6.1:** Estimación corregida de los valores de módulo elástico según la *relación de Irwin*.

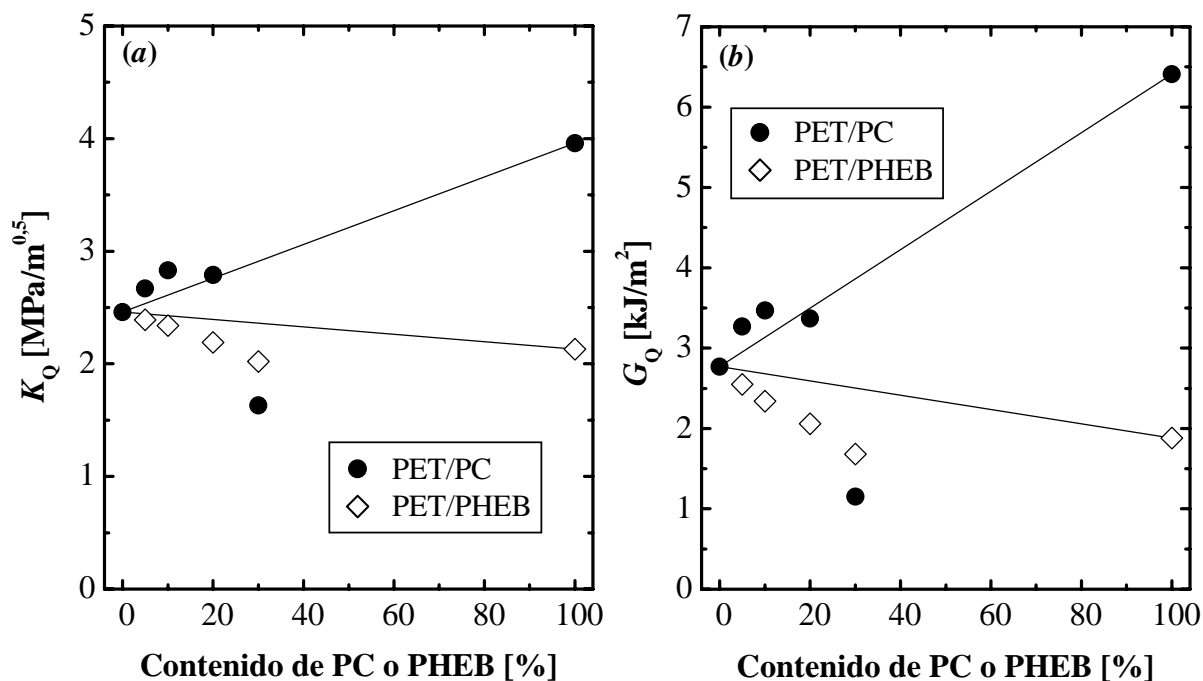
Material	$E^*_{Lin}$ corregidos [GPa]		$E_{Reb}$ [GPa]
	<i>Deformación Plana</i>	<i>Tensión Plana</i>	
PET	2,26	2,48	2,41
PC05	2,25	2,47	2,48
PC10	2,38	2,62	2,46
PC20	2,38	2,62	2,50
PC30	2,38	2,62	2,51
PC	2,53	2,78	2,24
PH05	2,31	2,54	2,42
PH10	2,42	2,65	2,43
PH20	2,41	2,64	2,46
PH30	2,51	2,76	2,50
PHEB	2,50	2,73	2,74

Dicha situación, por lo menos para el caso del PC, se constata al considerar los parámetros publicados por otros autores donde se ha encontrado valores de  $K_{Ic}$  que oscilan entre 2,20 y 2,84 MPa/m<sup>0,5</sup>, y los de  $G_{Ic}$  entre 1,5 y 3,7 kJ/m<sup>2</sup>, en probetas con espesores superiores a los 5 mm, ubicándose los valores aquí obtenidos por debajo de los determinados en tensión plana (19 MPa/m<sup>0,5</sup> y 164 kJ/m<sup>2</sup>) [10,117].

Ahora bien, los parámetros de fractura aparentes obtenidos ( $K_Q$  y  $G_Q$ ), sean establecidos de forma definitiva como “críticos” ( $K_{Ic}$  y  $G_{Ic}$ ) o no, al ser analizados de acuerdo a la composición y tipo de sistema de mezcla (Figura 5.5.3) son coherentes con los resultados obtenidos en los ensayos de *Resistencia al Impacto (RI)* Charpy para un  $r_c$  de 0,25 mm. De forma global, las mezclas PET/PC exhiben una mejora en la tenacidad hasta un 20% de PC, mientras que las mezclas PET/PHEB manifiestan una continua disminución en todo el rango de composiciones evaluado.

El hecho de que la tendencia ascendente en los parámetros se presente hasta un 10 % en peso de PC, pone de manifiesto que es a partir de esta composición de mezcla PET/PC donde los factores morfológicos (tamaño y distribución de tamaños de fase dispersa) antes que la calidad de la interfase generada (adhesión), juegan un papel importante en la propagación de grieta, confirmando los planteamientos realizados tras la caracterización mecánica clásica (Sección 5.5). En el rango minoritario de PC, quizás el nivel de adhesión generado es capaz de inducir cambios en el mecanismo de deformación a nivel local que se revierte en el ligero aumento de la tenacidad a la fractura.

Por el contrario, en los sistemas PET/PHEB es el bajo nivel de adhesión interfacial desarrollada, como consecuencia de la baja reactividad observada entre los sistemas, el factor



**Figura 5.6.3:** Variación de los parámetros de fractura aparentes según *LEFM* en función de la composición de mezcla: (a)  $K_Q$  y (b)  $G_Q$ .

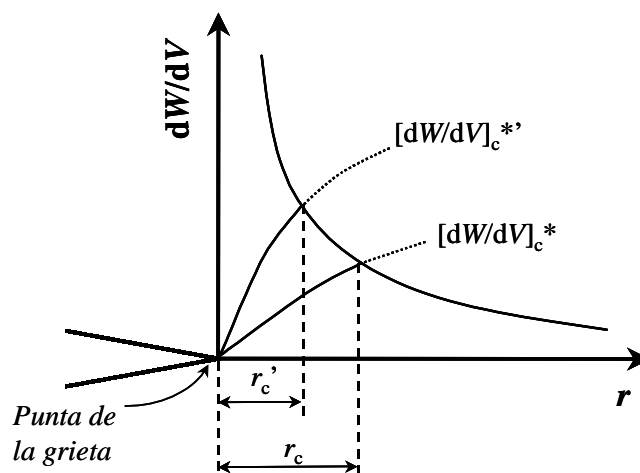
determinante. En este caso el tamaño de partícula generado actuaría como un punto de intensificación local desestabilizando el sistema, coincidiendo con lo planteado por Wu *et al.* [231] en mezclas ricas en Poli(Butilén Tereftalato) (PBT) con PC, donde se obtuvo una baja resistencia al crecimiento de una grieta como consecuencia de una pobre adhesión interfacial.

### 5.6.2 FRACTOGRAFÍA A ALTAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN

Ha sido planteado reiteradamente en la bibliografía que los conceptos clásicos de la *Mecánica de la Fractura* no son suficientes para describir el comportamiento a fractura de sistemas poliméricos bifásicos, al ser incapaces de predecir o considerar la etapa de crecimiento estable de grieta previo a la inestabilidad [232], aspecto de suma importancia en la predicción de fractura catastrófica con astillamiento (“*shattering*”) de estructuras.

A este respecto, Sih y Macdonald [233] han propuesto como criterio de análisis el uso de la función de **densidad de energía de deformación** ( $dW/dV$ ) y que tendrá una tendencia descendente en función de la distancia a la punta de la grieta, presentando en cualquier punto del cuerpo bajo la sollicitación impuesta, un valor mínimo ( $[dW/dV]_{\min}$ ) y otro máximo ( $[dW/dV]_{\max}$ ). Según este análisis, la fractura o inestabilidad de la propagación de la grieta se presentará cuando el máximo valor de los  $[dW/dV]_{\min}$  alcance un valor crítico ( $[dW/dV]_c$ ), situación que se dará cuando la grieta haya propagado cierta distancia  $r_c$ . El camino seguido por dicha grieta estará definido por el máximo valor del conjunto de  $[dW/dV]_{\max}$  del sistema.

Sin embargo, en este modelo habría que considerarse también la evolución del “daño” a nivel microscópico en la zona de proceso, caracterizado por una función de **densidad de energía local** ( $[dW/dV]_c^*$ ), que considera la variación local de la tenacidad como consecuencia del daño, siendo una función ascendente con la distancia. Conjugando ambas funciones se propone que la propagación inestable de la grieta se iniciará cuando éstas se intersecten, definiendo el  $r_c$  anteriormente definido, tal y como se presente en el esquema de Figura 5.6.4.



**Figura 5.6.4:** Efecto del daño microscópico sobre la extensión de la propagación de grieta (Tomado y adaptado de la ref. [232]).

La utilidad de llevar a cabo un estudio “topológico” de la superficie de fractura radica en que puede ser un indicador de los procesos superficiales de disipación de energía que ocurre durante el proceso de fractura, por lo que puede ser posible en muchos casos diferenciar la fragilidad “relativa”, complementando la información obtenida de la aplicación de los postulados de la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)*, conjugándolos con las interpretaciones según el modelo de *densidad de energía crítica de deformación (DECD)*.

#### A) POLÍMEROS PUROS

En la Figura 5.6.5a se presenta una vista general de la superficie de fractura típica obtenida en el PET-1, en la que se puede identificar una región inicial adyacente a la punta de la entalla que asemeja la “lúnula” de una uña (“*thumbnail area*”)<sup>13</sup> con un ancho en su punto central de aproximadamente 410  $\mu\text{m}$  y que corresponde al área de crecimiento lento de la grieta. Casiraghi *et al.* [202] han planteado que la curvatura y tamaño de esta zona es una característica adicional que debe ser inspeccionada para validar la ocurrencia de un comportamiento elástico-lineal. Se espera que a mayor fragilidad en el material al área de esta región y su curvatura sea menor, lo que implícitamente se relaciona con lo propuesto en el modelo *DECD*.

Al observar el resto de la superficie de fractura, se aprecia que la falla es dominada por la ruptura central de una craze primaria iniciada en la punta de la entalla pero sin mostrar una superficie lisa y pulida (espejo). Se observa una *zona 1* de propagación de grieta próxima a la “lúnula” que muestra líneas de desgarro orientadas hacia los extremos, indicativo de ductilidad y de que existe una componente de cizalladura bajo tensión plana (véase Figura 5.6.5b) [234].

También se nota cierta rugosidad con huellas que asemejan “escamas”, atribuido a la aparición de un manajo de crazes que se propagan y rompen de forma inestable (ruptura de fibrillas) debido al continuo aumento de la tensión local, lo que conduce a la coalescencia de microvacíos y formación de microgrietas [10]. Esto puede observarse en la Figura 5.6.5c donde algunas crazes llegaron a promover múltiples microgrietas con tamaños de hasta 50  $\mu\text{m}$ .

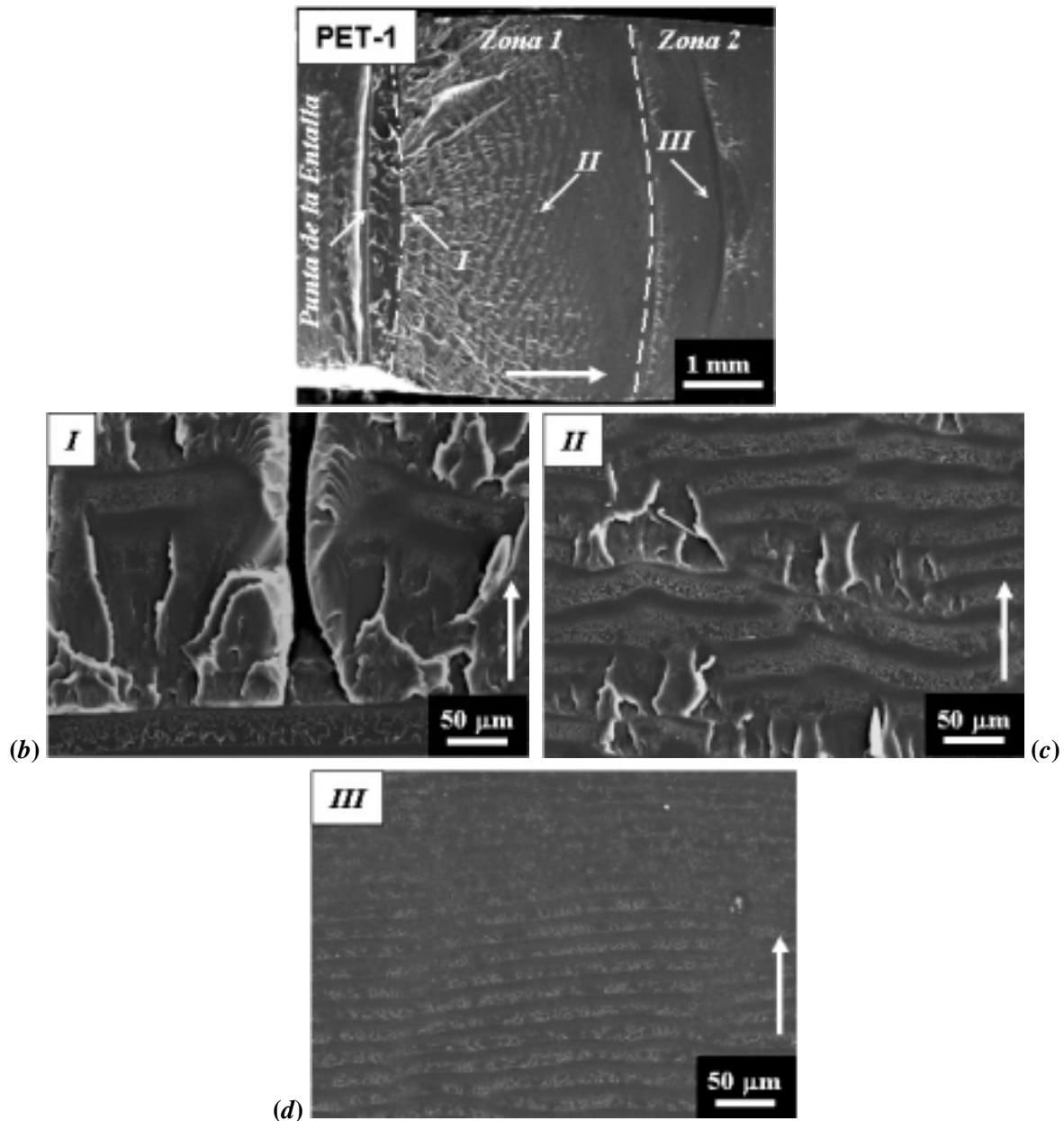
La propagación procede a través de una serie de ondas, típico de materiales que exhiben un mecanismo de flujo de cedencia por cizalla [40]. Este mecanismo puede estar logrando estabilizar las crazes al existir una lenta ruptura de las fibrillas, por lo que la propagación de la grieta se encuentra precedida por el crecimiento de las crazes, trayendo como consecuencia a que al final de la *zona 1* se observe el inicio de una superficie “espejo” que se extiende hasta el final de la superficie mostrando cierta iridiscencia por la presencia de crazes secundarias paralelas a la principal que se ubican debajo de la superficie [10].

Más adelante se aprecia una línea curva o de “interrupción” que define el inicio de la *zona 2*, típicamente observada en fracturas frágiles con superficie tipo “espejo” [290]. Esta línea pudiera estar asociada al punto donde se ubica el eje imaginario de fibra neutra, o por lo menos donde los campos traccionales y compresionales se intersectan.

---

<sup>13</sup> **Lúnula:** Espacio blanquecino semilunar de la raíz de las uñas.

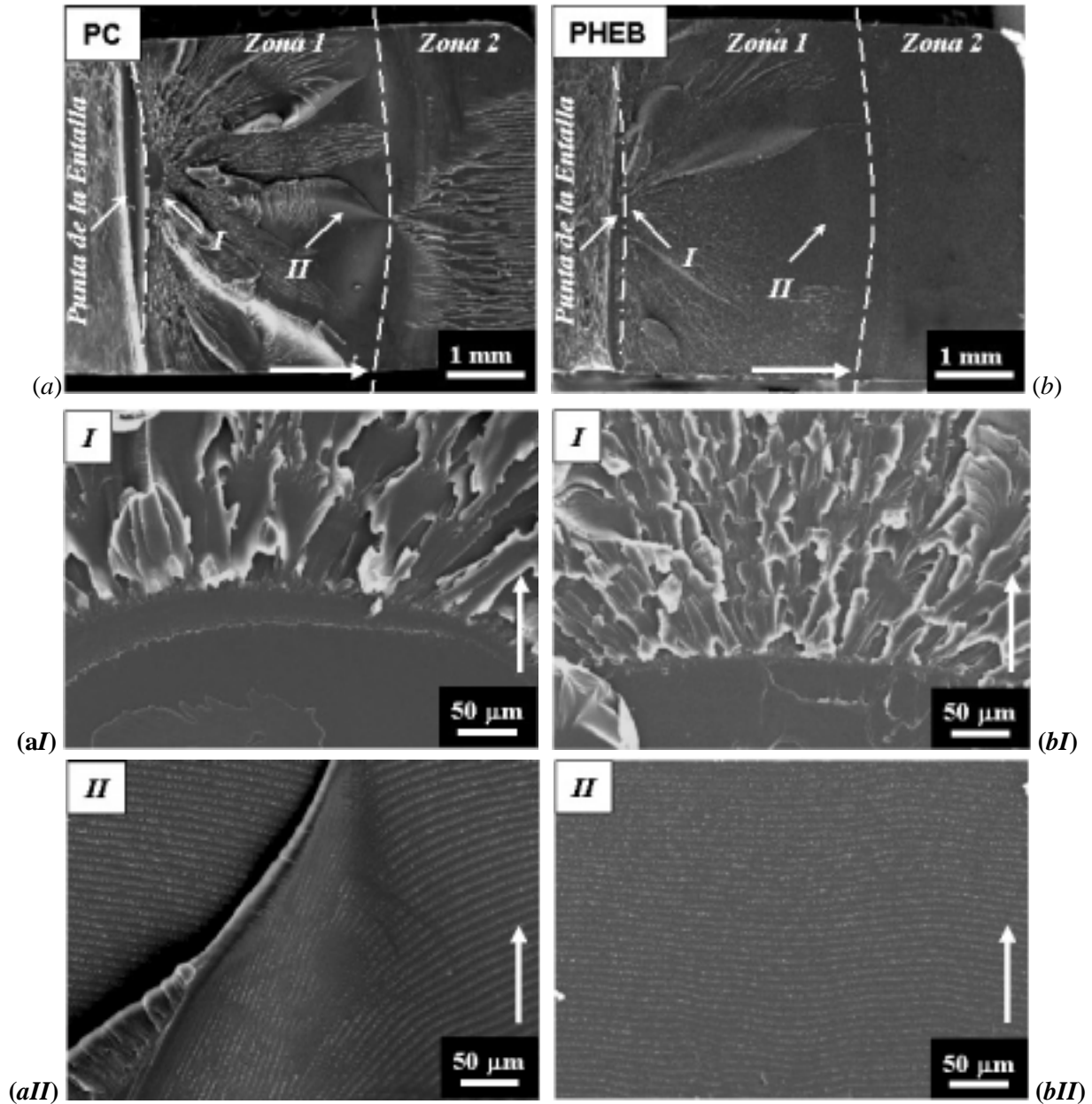




**Figura 5.6.5:** Superficie de fractura del PET-1 observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. (a) Vista general (b) punto I al inicio de la Zona 1, (c) punto II en la región central de la Zona 1 y (d) punto III en la Zona 2. Flecha: sentido de propagación de la grieta..

Todas las características fractográficas indican que el PET-1 a estas condiciones de sollicitación presenta un modo de fractura mixto, involucrando los mecanismos de crazing y cedencia por cizalladura [224,234], revalidando la observación hecha en la sección anterior respecto al estado de tensiones en que fueron determinados los parámetros de fractura.

Por su parte, las superficies de fractura del PC y del PHEB (Figura 5.6.6), sin evidencias de contracción lateral significativa, presentan una falla dominada por la ruptura central de una craze. En ambos se observa una “lúnula” más estrecha y con menor curvatura en comparación al



**Figura 5.6.6:** Superficie de fractura del (a) PC y (b) PHEB observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. Detalles en diversos puntos de la superficie: *punto I* al inicio y *punto II* en la región central de la *Zona 1*. Flecha: sentido de propagación de la grieta.

PET-1, estimándose el ancho de dicha región en su punto central de 260 y 120  $\mu\text{m}$  para el PC y el PHEB, respectivamente. Lo anterior estaría indicando que en los sistemas bisfenólicos la etapa de inestabilidad podría presentarse de forma prematura respecto al PET, si bien el nivel de intensificación de tensiones locales requerido, en el caso del PC, es superior de acuerdo al valor de  $K_Q$  obtenido.

Analizando en detalle las micrografías se observa que el PC exhibe mayor grado de desgarro y una superficie, aunque suave, más irregular que la del PET-1, extendiéndose dicho desgarro prácticamente hasta el final de la *zona 1* (Figura 5.6.6a). Esto constituiría una evidencia de que la propagación de la grieta presenta una alta componente de cizalla en tensión plana, confirmando la situación de modo mixto durante la propagación de la grieta.

Un aspecto a resaltar es la aparición, hacia el final de la *zona 2* y justo después de la zona de “interrupción”, el típico patrón de “confluencia de ríos” (“*Riverline pattern*”), característico de la aparición de un modo III (cizalla antiplanar) de apertura de grieta en conjunción con el modo I inicial [226]. Dicha situación puede ser consecuencia de una componente de sollicitación de carácter torsional generada durante el impacto dada la baja relación de espesor/ancho que presentan las probetas utilizadas.

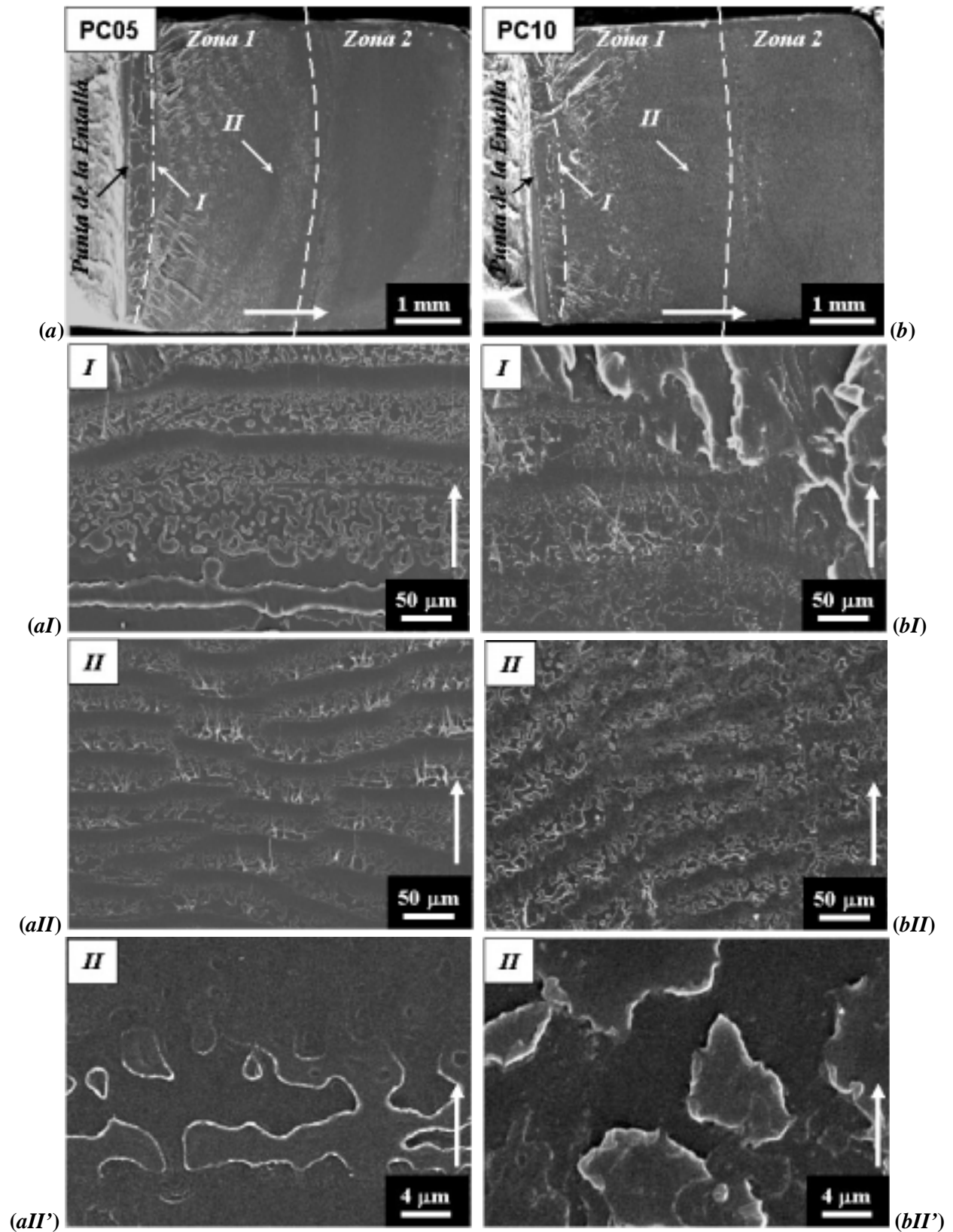
Por el contrario el PHEB (véase Figuras 5.6.6b) muestra una superficie con signos evidentes de menor cizalladura, generando una apariencia más lisa y pulida prácticamente en toda su extensión. Inclusive, en la zona adyacente a la propagación lenta (Figura 5.6.6bI) se ve mayor irregularidad en la propagación (en varios planos) respecto al PC, manifestación de una mayor inestabilidad de propagación de grieta.

Para ambos materiales en un punto intermedio de la *zona 1* (véase Figuras 5.6.6II), no se observa el patrón de ondas de flujo y textura de “escamas” tan pronunciado como en el caso del PET-1, lo que podría estar indicando que los micromecanismos de deformación por cedencia son menos importantes en los sistemas bisfenólicos durante la etapa final de propagación de grieta.

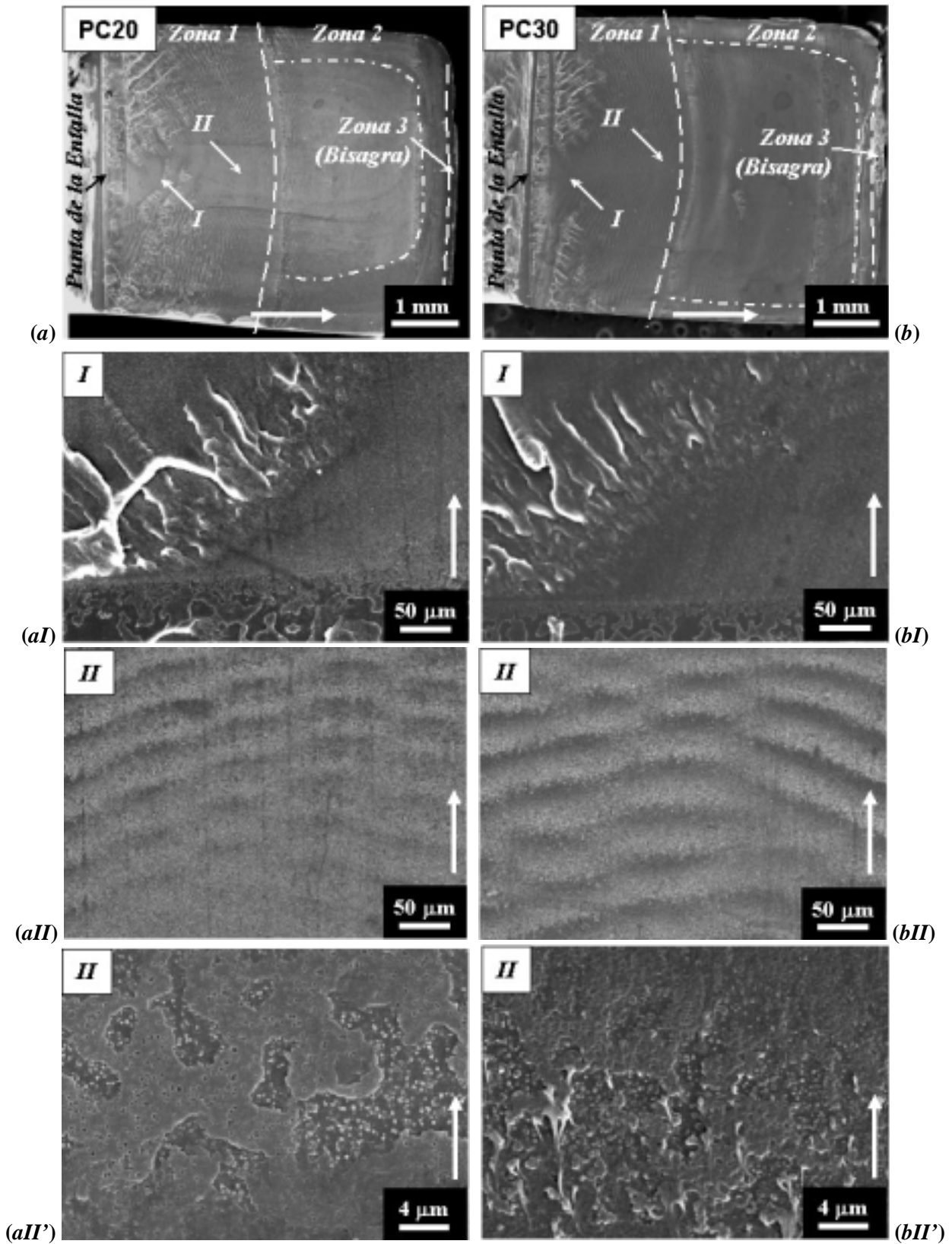
## B) MEZCLAS PET/PC

Una visión general de las superficies de fractura de estos sistemas sigue confirmando la situación de estado tensional mixto en que se presenta la propagación de la grieta, dadas las marcadas evidencias de desgarro (Figuras 5.6.7 y 5.6.8). No obstante, el grado en que se manifiestan y la rugosidad observada en la *zona 1* se ve reducido con el contenido de PC, para dar paso a una superficie tipo “espejo” a partir de la mezcla PC20, sin que ello implique una desaparición de la propagación en forma de onda como la observada en el PET-1 (véase en las figuras indicadas la microfotografía del *punto II*).

El tamaño de lúnula en la *zona 1* alcanzó valores de 390, 440, 340 y 260  $\mu\text{m}$  a medida con el incremento del contenido de PC, con una disminución apreciable de su curvatura para PC30 (Figura 5.6.8b). Lo anterior podría indicar que la modificación realizada con bajos contenidos de PC, estaría incrementando el  $r_c$  para inicio de propagación inestable de grieta, en concordancia con las tendencias observadas en los parámetros  $K_Q$  y  $G_Q$ , e inclusive en las características de la fractura en los ensayos de caída de dardo.



**Figura 5.6.7:** Superficie de fractura de las mezclas (a) PC05 y (b) PC10 observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. Detalles: *punto I* al inicio y *punto II* en la región central de la *Zona 1*. Flecha: sentido de propagación de la grieta.



**Figura 5.6.8:** Superficie de fractura de las mezclas (a) PC20 y (b) PC30 observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. Detalles: *punto I* al inicio y *punto II* en la región central de la *Zona 1*. Flecha: sentido de propagación de la grieta.

Sin embargo, las principales diferencias fractográficas en este sistema de mezclas se centran en las características de las diferentes zonas identificadas. Para las mezclas PC05 y PC10 (Figura 5.6.7) es posible identificar cierta deformación plástica en el *punto I*, en particular en la mezcla PC10 donde se observan filamentos orientados en la dirección de la propagación de la grieta, ausentes en el PET-1. Por otro lado, en el *punto II* se observa en la mezcla PC05 que hay una apreciable reducción del contenido y tamaño de las microgrietas que pueden formarse, prácticamente inexistentes en la mezcla PC10.

Wu *et al.* [24] han identificado en mezclas 1:1 de PET/PC con hasta un 15% de un modificador de impacto tipo caucho “core-shell”, que los principales micromecanismos de deformación que conllevan a un aumento de la tenacidad del sistema se centran en una combinación de cedencia por cizalla de la matriz y cavitación en torno a la fase dispersa, siendo el efecto más pronunciado cuando se forma una distribución bimodal de partículas “in situ” entre el caucho y el PC, donde las partículas pequeñas promueve la nucleación extensiva de crazes y las grandes los estabilizan.

Una inspección a mayor magnificación en el *punto II* para las mezclas PC05 y PC10 (Figuras 5.67II'a y II'b), a pesar de dificultarse la identificación de la fase de PC, no muestra evidencias de excesiva cavitación ni desprendimiento de partículas, lo cual sería consistente con la buena adhesión en el sistema ya comentada. Lo anterior indica que la presencia del PC logra promover la formación y estabilización de múltiples crazes, justificándose, al menos, el leve aumento en la tenacidad de las mezclas respecto al PET-1 cuando el contenido de PC no supera el 10%.

En las superficies de fracturas de mezclas PC20 y PC30 (Figura 5.6.7) se tienen características fractográficas en los *puntos I* y *II* que contrastan apreciablemente con las observadas en las mezclas PC05 y PC10 y más respecto al PET-1. Adicionalmente, y a partir de una profundidad de entalla entre 4 y 5 mm, se observa al final de la superficie de fractura una zona que corresponde al desgarro del ligamento por una ruptura tipo bisagra (*zona 3*).

La aparición de esta zona puede tener su explicación si se considera el modelo *DECD*. De acuerdo a este modelo, la grieta en todo momento ha de ser precedida por una zona de daño determinada (i.e., cavitación, cedencia localizada), si esta zona de daño intersecta una región de campo tensional diferente a aquel con la que venía propagando (i.e. compresional, producto de la indentación) como sería el caso de la geometría SENB, el tamaño crítico local para su propagación aumentará, por lo que tenderá a desacelerarse, aumentando la posibilidad de presentar la ruptura tipo bisagra.

Dicha situación puede verse favorecida por el tamaño considerable de fase dispersa que estas composiciones de mezcla presentan y puede ser superior en una región ubicada entre la zona central y los extremos de la probeta como consecuencia del perfil de velocidad de cizalla generado durante el llenado del molde (región interna de la *zona 2* señalada en la microfotografía). Esta región actuaría como “pared” o “freno” a la grieta que avanza debido a la modificación de la magnitud del campo de tensiones, contribuyendo a un cambio sustancial en la función de  $dW/dV$  local. Evidencias de este fenómeno fueron encontradas y estudiadas en la mezcla de PC con un 40% en peso de ABS [10,140,235].

En ambas mezclas, resulta muy particular el patrón de ondas en el *punto II*, sin ser posible visualizar de forma clara el patrón “*mackerrel*” característico de una propagación por múltiple crazing. En una inspección a mayor magnificación (Figuras 5.6.7, indicadas como *II'*) se aprecia claramente la cavitación de la partícula dispersa, sin deformación excesiva de la intercara matriz/partícula. Este hecho estaría indicando que la cavitación observada no es capaz de aliviar la triaxialidad del campo de tensiones locales, por lo que la posible doble acción “nucleante” de bandas de cizalladura y/o crazes no se presenta, promoviendo microvacíos que actuarían como grietas secundarias.

### C) MEZCLAS PET/PHEB

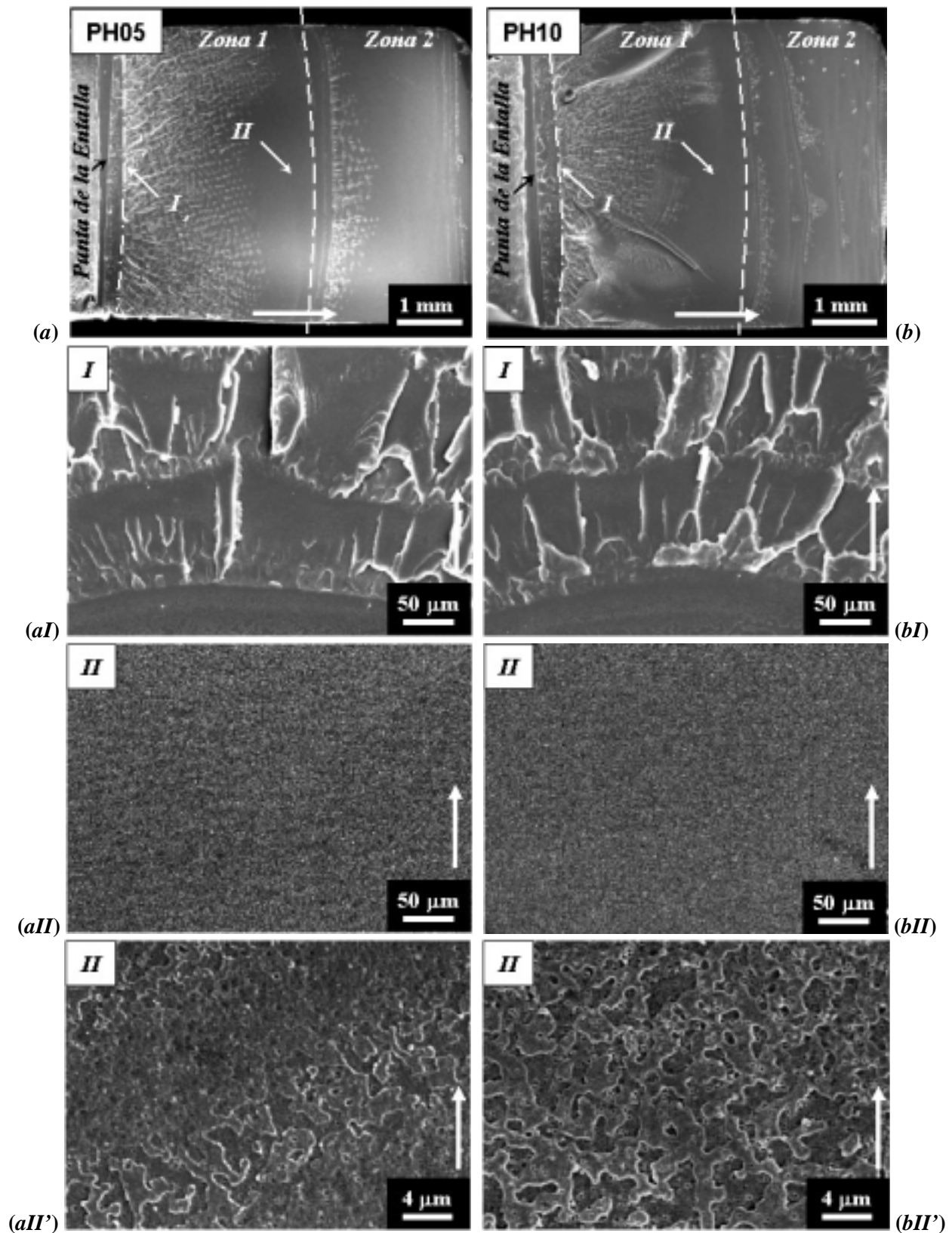
Para este sistema de mezclas nuevamente se ha encontrado una relación coherente del ancho en el punto central y la curvatura de la zona inicial tipo “lúnula” con los valores obtenidos para  $K_Q$  y  $G_Q$ . En las mezclas PH05 y PH10 se observa que su curvatura es leve y en las mezclas PH20 y PH30 prácticamente se puede aproximar a una línea recta (véase Figuras 5.6.8 y 5.6.9), mientras que su ancho progresivamente disminuye al aumentar el contenido del PHEB teniéndose valores de 290, 320, 180 y 140  $\mu\text{m}$ , inferiores al observado en el PET-1 (410  $\mu\text{m}$ .)

Estas mezclas exhibieron en todos los casos una mayor superficie de fractura lisa, con evidencias de desgarro en mucha menor cuantía comparado a los otros sistemas evaluados. Este hecho estaría confirmando que, a diferencia de los otros sistemas, la propagación de grieta en estas mezclas se estaría llevando a cabo en un estado de deformación plana, por lo que los parámetros de fractura aparentes podrían ser considerados como los críticos.

En todas las mezclas se logra observar con claridad en el *punto I* el núcleo definido de una craze principal en la punta de la entalla similar al PET-1; sin embargo, el micromecanismo de deformación por cedencia por cizalladura de la matriz durante la propagación de la grieta, parece verse modificado al no apreciarse un patrón de ondas tan marcado como en el PET-1 (véase *punto II* en las Figuras 5.6.8 y 5.6.9).

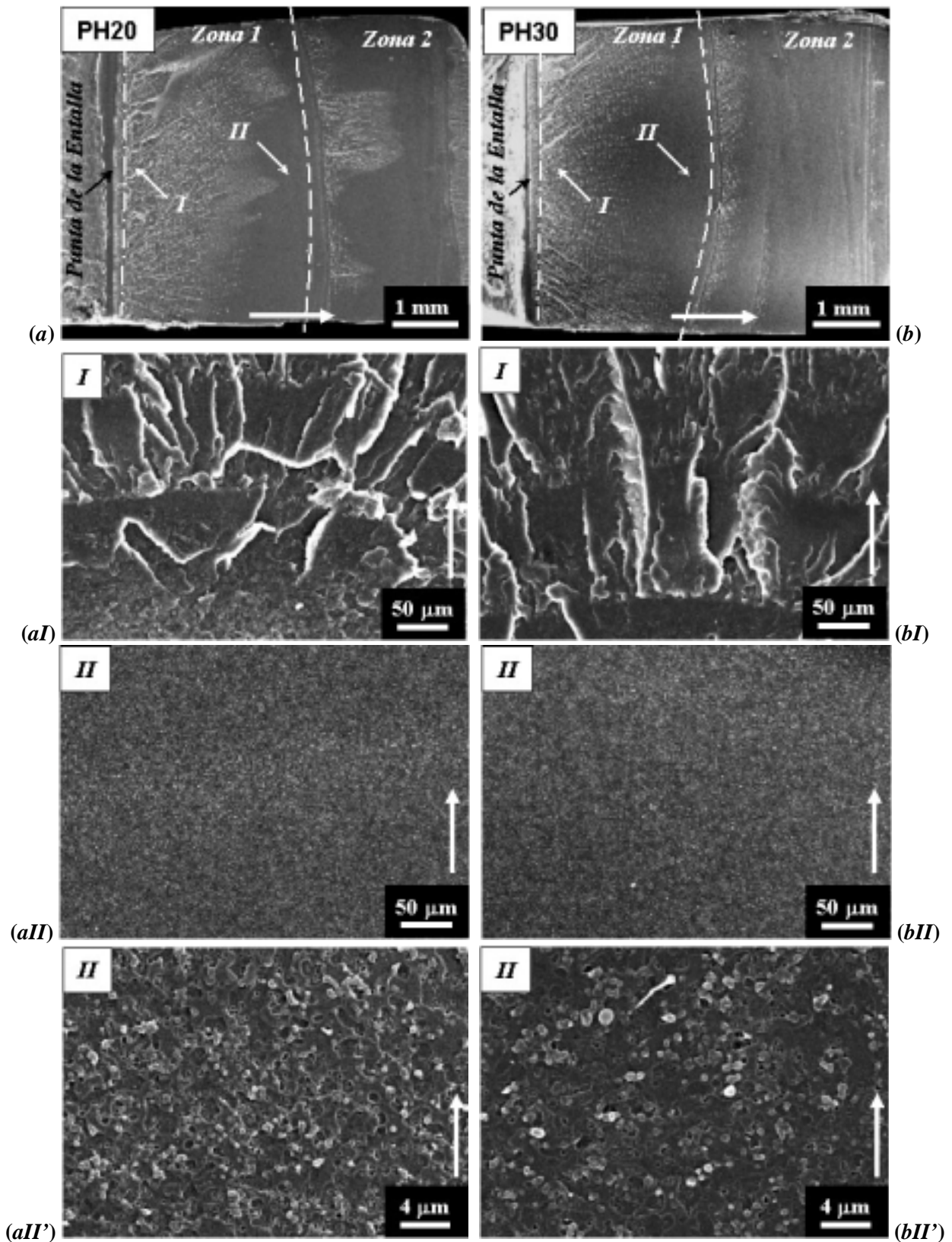
Las observaciones a mayor magnificación en el *punto II* muestran evidencias de cavitación de las partículas de PHEB en particular en las mezclas PH20 y PH30, sin deformación conjunta con la matriz, lo que indicaría que la interfase partícula/matriz generada no es lo suficientemente resistente como para inducir un cambio importante en la triaxialidad local. Inclusive, dado el reducido tamaño de la dispersión se podría afirmar que el tamaño de partícula estaría actuando como defecto, contribuyendo a la ruptura fibrilar de las crazes generadas, nucleando de forma prematura las microgrietas.

Un aspecto a resaltar la de apariencia presenta la región inicial de la *zona 2*, cercano a “línea de interrupción”, y que es similar al inicio de propagación inestable tras la lúnula (*zona 1*). Al estimar para este grupo de probetas la relación entre la distancia a la cual ésta aparece y la longitud de ligamento efectiva, prácticamente coincide con la ubicación del eje de fibra neutra estimada a partir de los ensayos de flexión. Dicha observación permitiría establecer que el cambio de patrón observado en la propagación de grieta es producto de la interferencia entre los campos traccionales y compresionales que se presenta en esta configuración de ensayo.



**Figura 5.6.9:** Superficie de fractura de las mezclas (a) PH05 y (b) PH10 observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. Detalles: *punto I* al inicio y *punto II* en la región central de la *Zona 1*. La flecha indica el sentido de propagación de la grieta.





**Figura 5.6.10:** Superficie de fractura de las mezclas (a) PH20 y (b) PH30 observada por SEM para una profundidad de entalla nominal de 4,5 mm. Detalles: *punto I* al inicio y *punto II* en la región central de la *Zona 1*. La flecha indica el sentido de propagación de la grieta.

### 5.6.3 FRACTURA A BAJAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN: APLICACIÓN DEL TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

La presentación de resultados y discusión se ha dividido en cuatro partes:

- (a) Descripción del comportamiento general y tipos de fractura observados.
- (b) Validación del análisis *EWF* de acuerdo a las condiciones de ensayo.
- (c) Estudio del efecto de la  $V_b$  y orientación inducida de propagación de grieta (PG) sobre los parámetros de fractura de los polímeros sin mezclar (“puros”).
- (d) La influencia de la adición del PC y PHEB así como de la orientación de la PG sobre los parámetros de fractura.

#### A) DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA

Dependiendo de la composición de mezcla, longitud de ligamento ( $L$ ), velocidad de ensayo ( $V_b$ ) y orientación respecto al flujo dentro de la cavidad del molde (T: Transversal y P: Paralelo) a la cual fue inducida la propagación de grieta (PG) se observaron cinco (5) tipos de fractura, vinculadas a registros de carga-desplazamiento ( $P-d$ ) específicos tal y como se describe a continuación (Figura 5.6.11).

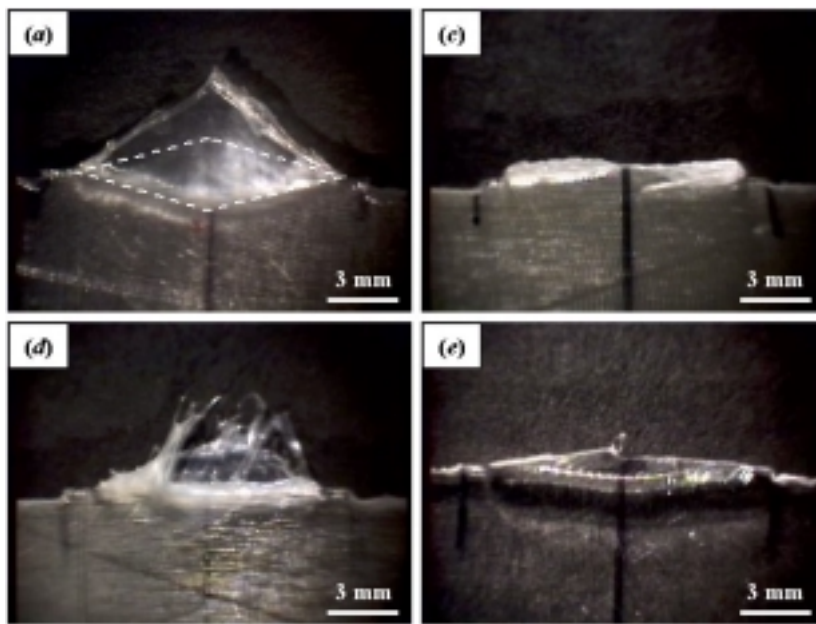
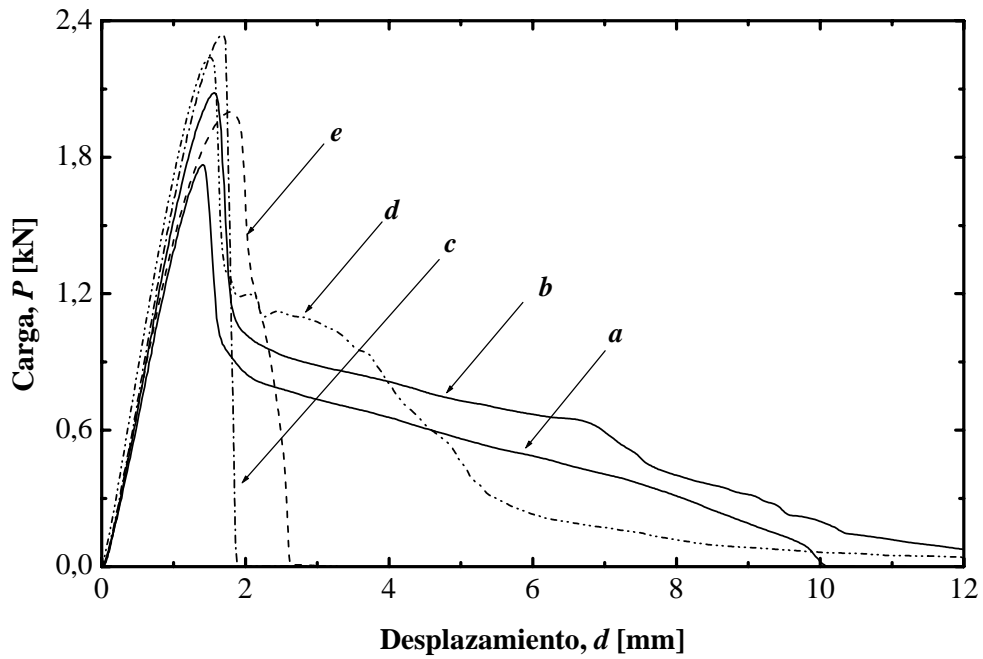
##### 1) *Post-cedencia (PY)*

Tras alcanzar la completa cedencia del ligamento se inicia la propagación estable de grieta, condición necesaria que debe cumplirse para validar la aplicación de la técnica *EWF* [133,136]. El registro característico corresponde a la curva “a” de la Figura 5.6.11 y en las Tablas 5.6.3 y 5.6.4 se especifican los sistemas que lo (las) presentaron.

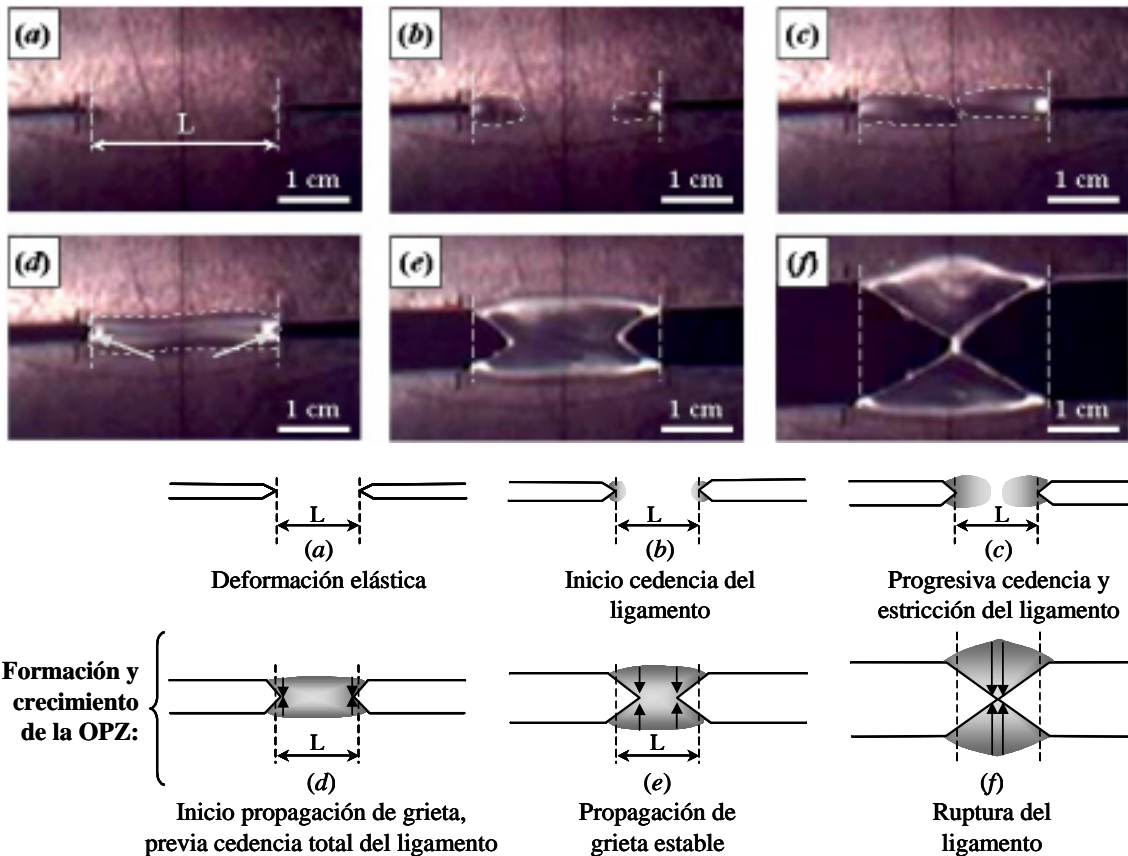
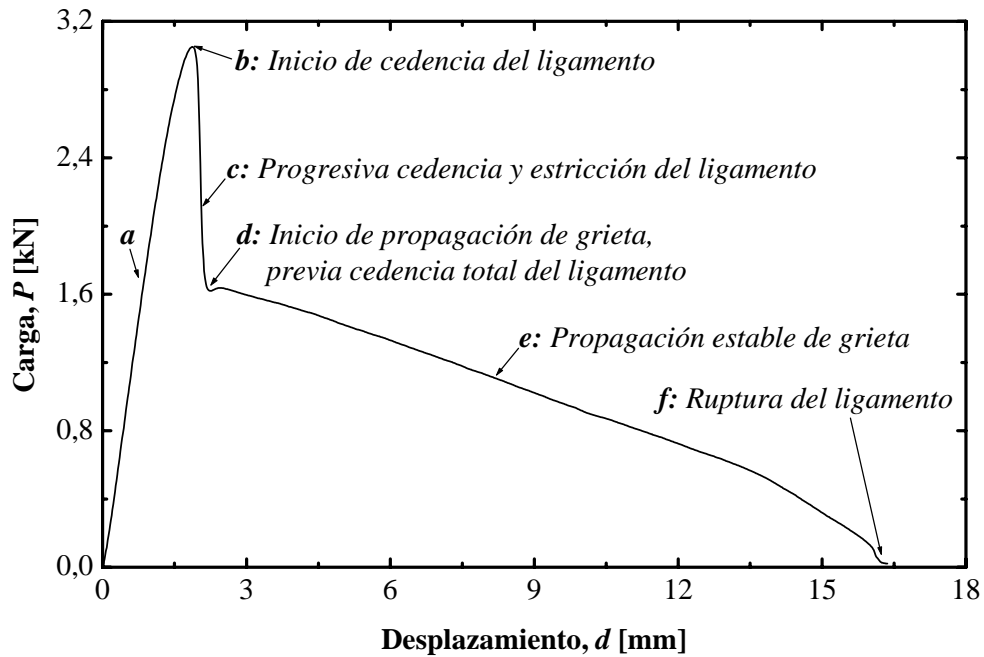
Una evolución descriptiva de los cambios observados en la zona de proceso se presenta en la Figura 5.6.12, con el apoyo fotos tomadas en tiempo real para cada etapa. Inicialmente se produce una dependencia lineal entre carga ( $P$ ) y desplazamiento ( $d$ ) que se asocia a una etapa de deformación elástica ( $a$ ), seguida por una progresiva reducción de la pendiente instantánea hasta que se alcanza un máximo de carga ( $b$ ), punto donde se detecta la formación de dos regiones difusas en los fondos de entalla (asociada a deformación plástica), constituyendo el inicio la cedencia del ligamento.

Las regiones difusas crecen progresivamente en sentidos opuestos hasta encontrarse y se inicia el proceso de estricción en el interior de la zona de proceso ( $c$ ). Este fenómeno, casi instantáneo, lleva asociado una caída de carga importante hasta alcanzar un mínimo relativo ( $d$ ), momento en el cual las grietas empiezan a propagarse de forma estable a través de la zona previamente deformada ( $e$ ).

A medida que avanzan las grietas, se va estirando el material en la *zona plástica externa a la zona de proceso* (OPZ), evidenciado por el avance del límite de estricción en la dirección de la solicitación impuesta (véase “esquema” en Figura 5.6.12), adquiriendo una geometría romboidal (véase Figura 5.6.11a), hasta que el ligamento finalmente rompe ( $f$ ).



**Figura 5.6.11:** Curvas características carga-desplazamiento ( $P-d$ ) de los ensayos DDENT para los distintos materiales estudiados y respectivos comportamientos de fractura: (a) post-cedencia, (b) post-cedencia y desgarre secuencial, (c) inestabilidad dúctil, (d) post-cedencia y fibrilación y (e) propagación rápida de grieta.



**Figura 5.6.12:** Curva carga-desplazamiento ( $P-d$ ) típica del ensayo *EWF* para el PET-1 a 10 mm/min y con propagación de grieta transversal (PG-T). Fotos y esquema: Cambios observados en torno al ligamento. En las fotos se destaca el área en cedencia (línea blanca punteada) y el inicio de propagación de grieta (flecha).

**Tabla 5.6.3:** Distribución de tipos de fracturas observadas en las muestras de PET-1.

Orientación de propagación de grieta (CP)	Velocidad de Ensayo, $V_b$ [mm/min]			
	2	10	25	50
T (90°)	PY	PY	PY (L < 15,7 mm) PY-D (L > 15,7 mm)	PY (L < 12,2 mm) PY-D (L > 12,2 mm)
P (0°)	PY	PY	–	–

**Tabla 5.6.4:** Distribución de tipos de fracturas observadas en las mezclas y polímeros bisfenólicos.

Orientación de propagación de grieta (CP)	Contenido de Fase Bisfenólica [%]				
	5	10	20	30	100
<i>Mezclas PET/PC:</i>					
T (90°)	PY	PY	PY	PY	PGR
P (0°)	PY	PY	PY-F (L < 17 mm) ID (L > 17 mm)	ID	PGR
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>					
T (90°)	PY	PY	PY	PY	PGR
P (0°)	PY	PY	PY	PY	PGR

### 2) Post-cedencia y desgarro secuencial (PY-D)

Se identifica en la Figura 5.6.11 como la curva “b” y sólo fue observado en muestras de PET-1 con propagación de grieta transversal (PG-T) a 25 y 50 mm/min para  $L > 15,7$  y 12,2 mm, respectivamente (Tabla 5.6.3). Tras la completa cedencia del ligamento y al iniciarse la propagación de grieta, se forma un punto de desgarro que promueve una ruptura parcial del ligamento. Este comportamiento se ha considerado como una transición entre una fractura tipo PY y una fractura tipo “inestabilidad dúctil” (ID).

### 3) Inestabilidad dúctil (ID)

Se caracteriza por una deformación plástica post-cedencia a pequeña escala confinada a la punta de la entalla seguida de propagación inestable de grieta que causa una fractura frágil del ligamento, por lo que la curva muestra una caída abrupta de la carga apenas superado el máximo (curva “c” en la Figura 5.6.11). Si bien en estos ensayos los valores de la **tensión máxima** ( $\sigma_{\max}$ ) siguen la tendencia esperada con L, la aplicación del análisis *EFW* pudiera no ser válida. La relación de sistemas que presentaron dicho comportamiento se encuentra referenciado en la Tabla 5.6.4.

#### 4) *Post-cedencia y fibrilación (PY-F)*

Se manifestó sólo en la mezcla PC20 en la configuración PG-P (paralela al flujo) para  $L < 17$  mm. Una vez alcanzada la cedencia total del ligamento se inicia un proceso simultáneo de propagación y fibrilación que finalmente promueve un desgarro completo del ligamento, por lo que se registra una caída irregular de la carga (curva “d” en Figura 5.6.11). Aunque este comportamiento no cumple los postulados del análisis *EWF* en lo referente a cómo debe proceder la propagación de grieta, las curvas de **trabajo específico total de fractura** vs.  $L$  ( $w_F$ - $L$ ) exhibieron un buen ajuste lineal, por lo que se completo el análisis para fines comparativo.

#### 5) *Propagación rápida de grieta (PGR)*

Fue observada exclusivamente en el PC y el PHEB en ambas configuraciones de propagación de grieta, detectándose que el inicio de su avance se presentaba antes de la cedencia total del ligamento (Figura 5.6.13). Similar a los casos anteriores, se observa un punto de carga máxima donde se identificó el inicio de la cedencia del ligamento, pero a pesar de existir una disminución rápida de la carga no se observa un mínimo relativo que pueda asociarse al inicio de la propagación. Este evento se presenta antes de alcanzarse el punto de inflexión en la carga ( $c$ ) procediendo a través de una zona altamente deformada. La cedencia total del ligamento ( $d$ ) sólo se alcanza a mayores desplazamiento una vez superado el punto de inflexión, mientras que la grieta propaga rápidamente hasta alcanzar la ruptura del ligamento ( $f$ ).

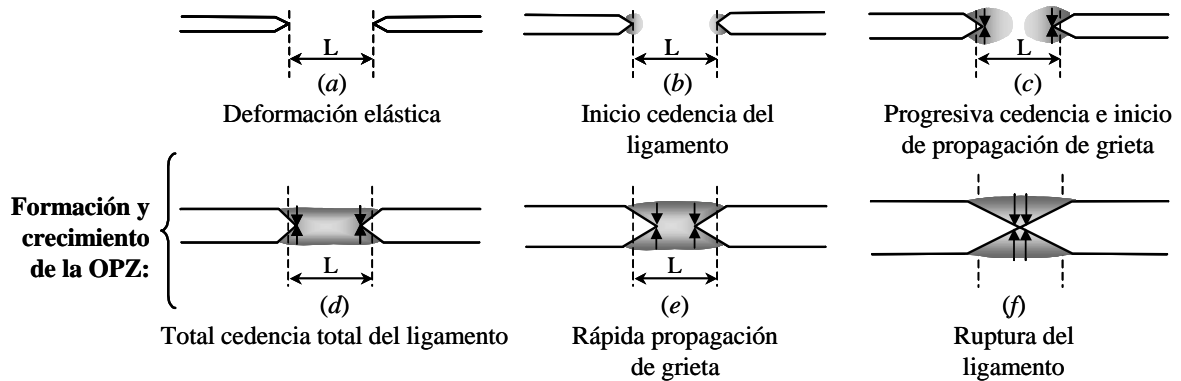
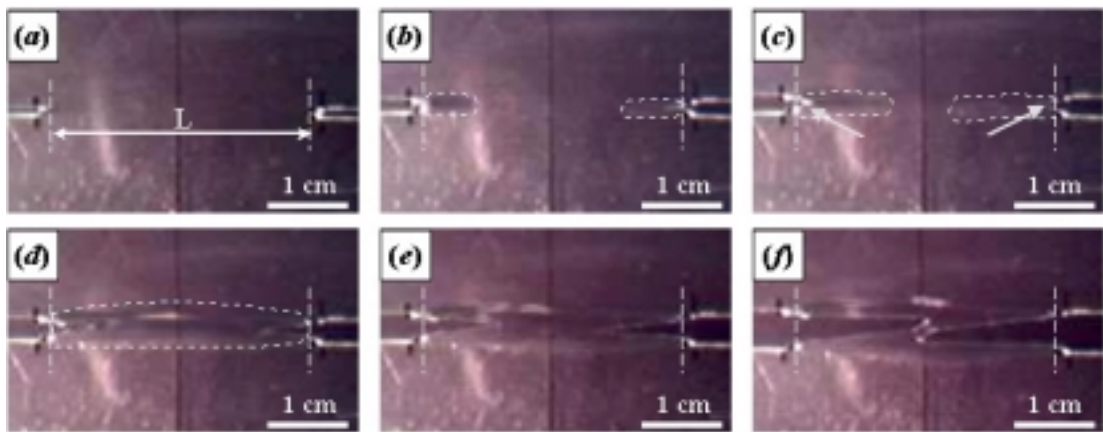
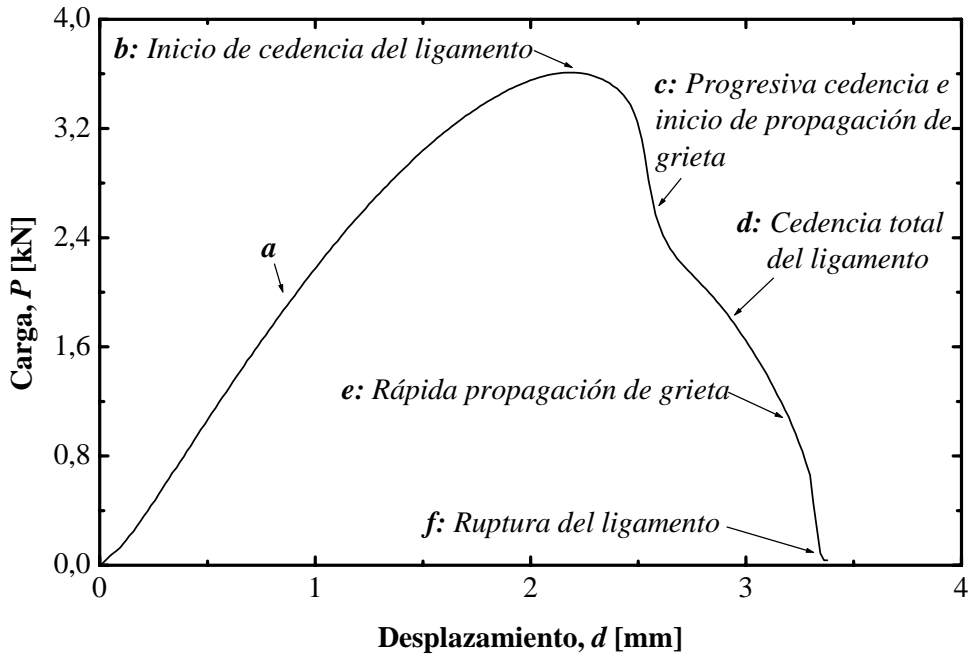
### B) VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS *EWF*

En todos los casos donde se observó la fractura tipo PY, se verificó satisfactoriamente la similitud entre las curvas  $P$ - $d$  a diferentes longitudes de ligamento (Figura 5.6.14) como un indicativo de que la propagación de grieta ocurre de forma similar e independiente de  $L$ , cumpliéndose así uno de los requisitos para el análisis mediante la técnica *EWF*.

Otro de los elementos a considerar para validar el uso de esta técnica se centra en evaluar los “niveles de tensiones” en los ensayos de acuerdo a los criterios que fueron definidos en la Sección 2.4.3A. En general, las representaciones gráficas necesarias mostraron la tendencia que se observa en la Figura 5.6.15 (véase resto de los materiales en las Figuras F.1 a F.4 en el Anexo F2), coincidiendo con lo ampliamente publicado al respecto [136].

Considerando el *criterio de plasticidad* de Hill [136,165]:  $\sigma_{\max} \leq 1,15\sigma_y$ , y tomando los valores de **tensión a la cedencia nominales** ( $\sigma_{y,n}$ ) obtenidos a partir de los ensayos de tracción a una velocidad de 25 y 50 mm/min,<sup>14</sup> se observó que prácticamente todo el rango de ligamentos analizados cumplirían dicha condición. En cambio, al aplicar las recomendaciones sugeridas en

<sup>14</sup> El protocolo ESIS establece que  $\sigma_y$  sea determinada a una velocidad de ensayo tal que el tiempo al punto de cedencia sea igual al tiempo promedio para alcanzar la carga máxima en los ensayos *EWF*. En este trabajo se ha encontrado que 2 y 10 mm/min en los ensayos *EWF* corresponden a 25 y 50 mm/min en los ensayos a tracción, respectivamente.



**Figura 5.6.13:** Curva carga-desplazamiento típica del PC 10 mm/min y con propagación de grieta transversal (PG-T). Fotos y esquema: Cambios observados en torno al ligamento. En las fotos se destaca el área en cedencia (línea blanca punteada) y el inicio de propagación de grieta (flecha).

protocolo ESIS ( $0,9 \sigma_m < \sigma_{max} < 1,1 \sigma_m$ ) [136,164] se aprecia que en el rango de bajos  $L$ , logra excluir aquellos que tampoco cumplen con el *criterio de tamaño* ( $L_{min} > 3B$ ) pero no inferior a 5 mm, los cuales mostraron desviaciones en la linealidad de las curvas  $w_F$  vs.  $L$  (véase Secciones siguientes).

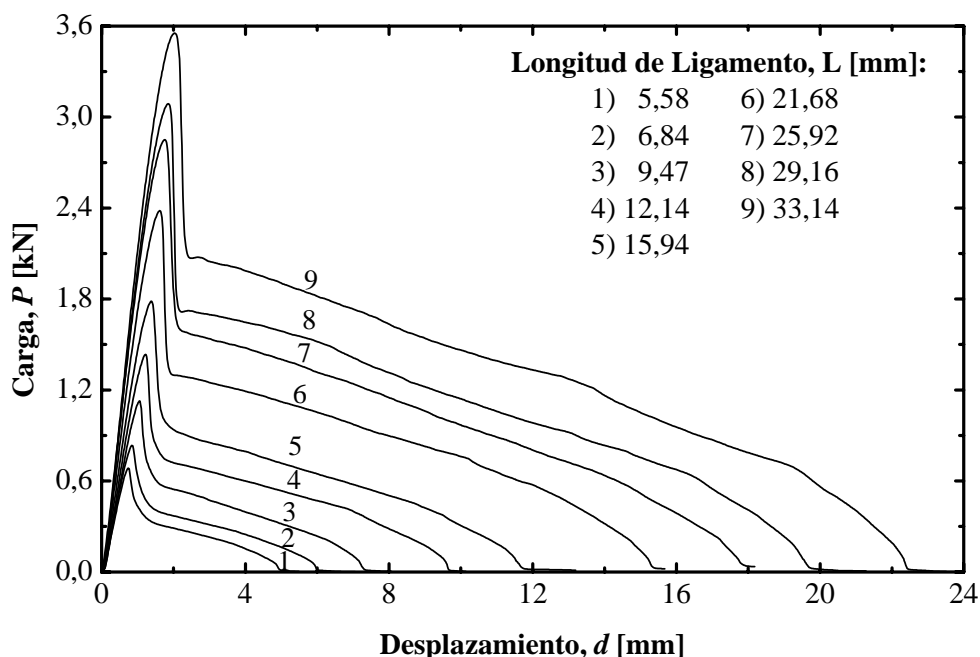


Figura 5.6.14: Curvas carga-desplazamiento ( $P-d$ ) de los ensayos EWF para el PET-1 a 10 mm/min con diferentes longitudes de ligamento ( $L$ ). Configuración PG-T.

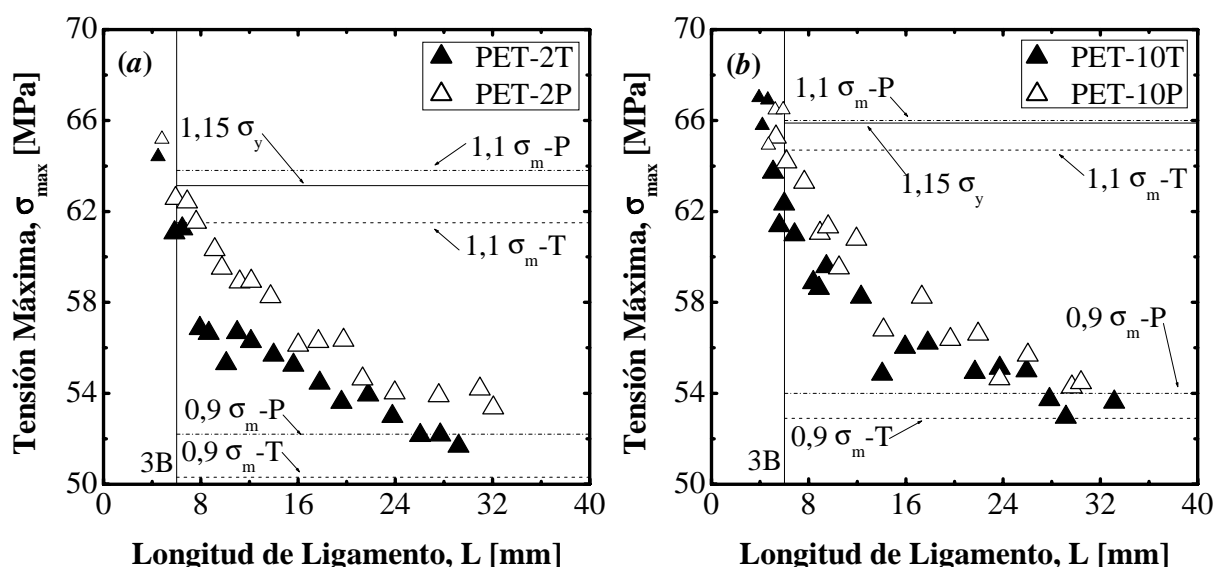


Figura 5.6.15: Representación de  $\sigma_{max}$  registrada vs.  $L$  para el PET-1 a las velocidades de ensayo: (a)  $V_b = 2$  y (b)  $V_b = 10$  mm/min, en ambas configuraciones de PG. Los puntos de menor tamaño indican valores que no cumplen los criterios de tensiones ( $B =$  espesor de la placa).



De acuerdo a lo anterior, se corrobora que el *criterio de plasticidad* no es suficiente para determinar si la dependencia del estado de tensiones a longitudes de ligamento pequeñas es relevante y si efectivamente indica una transición en el estado de tensiones, situación que ha sido referenciada por varios autores en diferentes sistemas poliméricos [130,133,176,180].

Es importante comentar el hecho de que al ser los parámetros a tracción determinados en probetas normalizadas (multipropósito ISO con espesor de 4,6 mm), su uso puede invalidar el análisis *EWf* en las probetas DDENT utilizadas debido a posibles diferencias en cuanto a cristalinidad y/u orientación. No obstante, el primer aspecto queda descartado según las evidencias calorimétricas, mientras que el segundo aspecto pareciera no tener mayor influencia de acuerdo a ensayos de tracción exploratorios realizados sobre placas PET-1. Ahora bien, donde pudiera existir mayor incertidumbre en la validación sería el caso de las mezclas, ya que cabría esperar mayores diferencias en los parámetros mecánicos, como consecuencia de las características morfológicas observadas en estos materiales.

Con el objeto de aumentar la confiabilidad y precisión de la determinación de los parámetros de fractura, también fue verificado el máximo valor válido de  $L$  a partir de la estimación del tamaño de la zona plástica ( $L_{\max-2rp}$ ) según las ec. 2.4.37 y 2.4.38. Independientemente de la forma de la zona plástica considerada (circular o lineal) y de las condiciones de ensayo ( $V_b$ , dirección de PG), los valores estimados para el PET-1 (y sus mezclas) oscilaron entre 12 y 15 mm y de 5,8 y 7,8 mm para el PC y el PHEB, respectivamente, claramente inferiores a la opción de  $L_{\max} = W/3$  (en este caso  $W/3 = 33,3$  mm).

No obstante, diversos autores han encontrado ajustes lineales aceptables en las curvas  $w_F$  vs.  $L$  para valores de  $L > L_{\max-2rp}$ , indicándose como “razonable” el criterio  $W/3$ , sustentado al verificar la similitud de las curvas  $P-d$  [176,178,149,152]. Así, en este trabajo  $L_{\max}$  en muchos casos fue definido entre 29 y 32 mm, siempre y cuando el ajuste lineal lo permitiese.

## C) PARÁMETROS DE FRACTURA DE LOS POLÍMEROS PUROS

### 1) *Efecto de la orientación y velocidad de ensayo sobre el PET-1*

Tras realizar las representaciones gráficas  $w_F$  vs.  $L$  (véase Figura F.4, Anexo F2) y verificar un buen ajuste en la regresión lineal, se obtuvieron los parámetros indicados en la Tabla 5.6.5. En general, los valores del **trabajo específico de fractura o término esencial** ( $w_e$ ) para la configuración PG-P son algo inferiores a los obtenidos en PG-T, disminuyendo en ambos casos y aumentando sus diferencias (mayor anisotropía) a medida que  $V_b$  incrementa, pero sin llegar a las diferencias observadas en muestras de PET biorientado analizadas por Maspoch *et al.* [152].

Se ha establecido que en polímeros semicristalinos tanto  $w_e$  como  $\beta w_p$  alcanzan un máximo en función de su cristalinidad ( $X_c$ ), manteniendo otras variables estructurales constantes (ej. masa molecular –MW– y su distribución). Atribuyen la caída en tenacidad a la disminución de la densidad de segmentos de cadena que “interconectan” los cristales (“*tie molecules*”), lo cual hace que exista una interfase débil entre estas entidades que no logra distribuir las tensiones locales hacia las zonas amorfas, intensificándose y promoviendo el crecimiento inestable de la grieta [129,142,144].

**Tabla 5.6.5:** Parámetros de fractura obtenidos a partir de los ensayos de *EFW* para el PET-1 a diferentes velocidades de ensayo y direcciones de propagación de grieta.

Parámetros	Velocidad de Ensayo, $V_b$ [mm/min], Dirección de Propagación de Grieta (T,P)					
	2	10	25 <sup>(a)</sup>	50 <sup>(b)</sup>	2	10
	90° (T)	90° (T)	90° (T)	90° (T)	0° (P)	0° (P)
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	59 ± 4	51 ± 5	40 ± 5	42 ± 4	56 ± 5	42 ± 3
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	12,6 ± 0,2	11,9 ± 0,2	11,6 ± 0,4	13,8 ± 0,5	12,6 ± 0,3	13,1 ± 0,2
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,995	0,994	0,989	0,993	0,993	0,997
$\beta \times 100$ <sup>(c)</sup>	9,2 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,3 ± 0,1	8,1 ± 0,2	8,8 ± 0,1	8,8 ± 0,1
$R^2$ (H vs. L)	0,993	0,997	0,986	0,945	0,992	0,996
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	137 ± 4	137 ± 4	140 ± 7	170 ± 10	143 ± 5	148 ± 4

Ajustes lineales realizado sólo con: **a**: 9 puntos y **b**: 8 puntos. **c**: Determinado considerando forma romboidal

Por otro lado, diversos estudios hacen referencia a que el incremento de la orientación en sistemas semicristalinos propicia una mejora en la tenacidad en la dirección preferencial de la orientación, siendo apreciablemente inferior en el sentido perpendicular. En este sentido, Varma *et al.* [236] explican que las mejoras observadas en la tensión a la ruptura en PET a medida que aumenta el grado de orientación, son una consecuencia del “alineamiento” de segmentos de cadenas interconectores (“*taut tie molecules*”) en la dirección preferencial de orientación, facilitando con ello la transmisión de tensiones entre zonas amorfas y cristalinas. Lo anterior estaría compensando el efecto del aumento  $X_c$  por orientación.

De acuerdo con todo lo anterior, Karger-Kocsis y Czigány [142] proponen para el caso del PET, que los mayores parámetros de fractura se presentan tanto en muestras semicristalinas isotrópicas (o posiblemente orientadas), superando los valores encontrados en muestras amorfas, como en semicristalinas fuertemente orientadas y/o reforzadas.

Tomando en cuenta que algunas características moleculares del PET-1 (MW, contenido y tipo de comonomero), pueden diferir de las presentadas por el PET evaluado por estos u otros autores, los resultados obtenidos guardan una buena concordancia con la tendencia propuesta, tal y como se puede inferir en la Tabla 5.6.6. Las diferencias en  $w_e$  (y  $\beta w_p$ ) observadas en el PET-1 en función de la dirección de propagación de grieta, indicarían que el grado de biorientación en la placa no es marcado a pesar de la componente extensional transversal al flujo tipo “fuente” que se presenta durante el llenado de la placa (véase Sección 5.4.3A).

Ahora bien, el comportamiento observado en  $w_e$  con la velocidad de sollicitación ( $V_b$ ) puede ser asociado, además de con la naturaleza viscoelástica de la red de enredos moleculares (“*network entanglement*”), con la existencia de una microestructura semicristalina parcialmente orientada y su influencia sobre los procesos de *crystalización inducida por deformación* durante la estricción en la *zona de proceso de fractura* (FPZ) [178,179].

**Tabla 5.6.6:** Valores de  $w_e$  publicados por otros autores a una velocidad de ensayo de 2 mm/min.

Tipo de Muestra de PET	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )		Ref.
	PG-T	PG-P	
Amorfo ( $X_c$ 8-10%)	59	56	Presente trabajo
PET amorfo		54	Chan y William [166]
PET-biorientado 1		53 – 69	Hashemi [168]
PET-biorientado 2	47-51	62-67	Maspoch <i>et al.</i> [152]
PET-biorientado 3		45 – 47	Karger-Kocsis y Czigány [142]
PET-biorientado 4	64	36	Monedero <i>et al.</i> [152]

Evidencias de este fenómeno fueron encontradas al realizar evaluaciones complementarias por *DSC* sobre muestras extraídas en diferentes puntos de la zona deformada y en las que no fue posible detectar la *cristalización en frío*. Vale la pena acotar que dichas muestras presentaron un incremento apreciable de  $X_c$  llegando a alcanzar el 40-42% para un ensayo a 10 mm/min, valor típico en películas de PET biorientadas [141,152].

En cuanto al **término no esencial** ( $\beta w_p$ ) (Tabla 5.6.5), los valores obtenidos son típicos para muestras amorfas de PET [235] y superiores a los encontrados en muestras semicristalinas (5-10 MJ/m<sup>3</sup>), como consecuencia de que las muestras amorfas son capaces de efectuar un mayor “trabajo plástico” durante la fractura [142,152,168]. Analizando sus tendencias se aprecia una ligera disminución con el aumento de  $V_b$  cuando la propagación de grieta es transversal al flujo del fundido (PG-T), mientras que aumenta ligeramente en el caso paralelo (PG-P). En la literatura no ha sido posible encontrar un planteamiento coherente que permita explicar dicho comportamiento.

Ahora bien, al considerar el factor geométrico  $\beta$  y estimar los valores de  $w_p$  (**trabajo “no-esencial” específico de fractura o densidad de trabajo plástico**) para ambas orientaciones de propagación de grieta (véase Tabla 5.6.5), se obtiene que éste es prácticamente independiente de  $V_b$ , coincidiendo con la tendencia observada en la **densidad de energía consumida al inicio de flujo estable** ( $u_N$ ) determinada en los ensayos a tracción (véase Figura D.2 en el Anexo D1) y con el cual podría estar relacionado.

Lo anterior permitiría corroborar que la caracterización completa a nivel energético del proceso de fractura, referente a este término, requiere considerar el volumen en el cual está confinado el proceso de deformación. El incremento observado para la velocidad de ensayo a 50 mm/min puede ser considerado como una “artefacto” debido al número reducido de  $L$  válidos que fueron empleados en el ajuste.

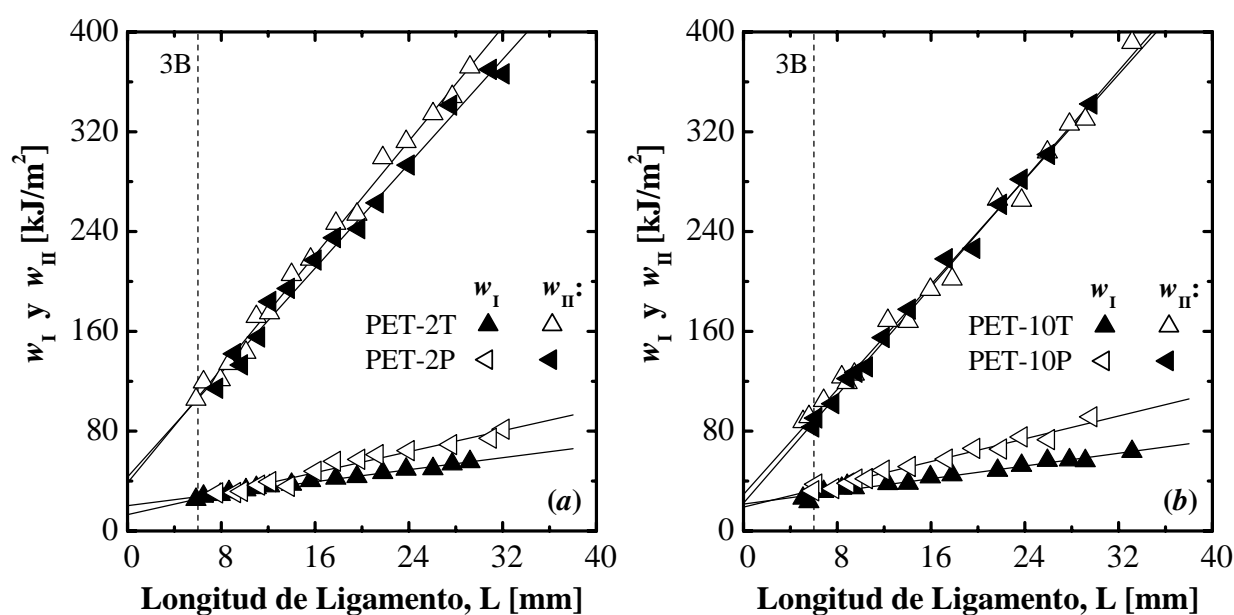
La ligera disminución que presenta  $\beta$  con  $V_b$  estaría indicando una reducción del tamaño de la OPZ, lo que sustentaría un planteamiento de una limitada estricción. Estos resultados ponen de manifiesto que se presenta una competencia entre la orientación tanto de las zonas amorfas

como de los cristales formados bajo deformación y el aumento de  $X_c$ , dominando este último aspecto, lo que sugiere que el efecto neto parece ser una reducción importante de la densidad de segmentos “interconectores” de cristales.

Con el propósito de realizar un análisis detallado de los parámetros de fractura se procedió a emplear el método de partición propuesto por Ferrer-Balas *et al.* [130,181] (método DF), dada la coherencia de las consideraciones implícitas en cuanto al significado de la partición (eventos que engloba) (véase Sección 2.4.3D). En la Figura 5.6.16 se muestran como ejemplo dos de las construcciones gráficas obtenidas y un resumen de los valores de las componentes esenciales ( $w_e^I$ ) y no esenciales ( $w_e^{II}$ ) de cada etapa se presentan en la Tabla 5.6.7.

Se puede observar que mientras la componente  $w_e^I$  permanece prácticamente constante en las diferentes condiciones de ensayo, la componente  $w_e^{II}$  disminuye en ambas configuraciones al aumentar  $V_b$ . Analizando, de forma porcentual, la contribución que cada uno de los términos esenciales ( $w_e^I$ ,  $w_e^{II}$ ) tiene sobre el **término esencial global** ( $w_e$ ), se evidencia que es el término de la etapa de propagación ( $w_e^{II}$ ) el que pareciera controlar la tendencia observada (Figura 5.6.17), siendo más acusado el efecto en la configuración PG-P.

Lo anterior sugiere que la dependencia de  $w_e$  con la  $V_b$  estaría gobernada por la dinámica de los eventos moleculares locales asociados con la etapa de propagación estable de la grieta, por ejemplo, una “*cedencia localizada*” adicional en la región del *proceso de fractura* (FPZ), coincidiendo con las conclusiones presentadas por Paton y Hashemi [171] en placas inyectadas de PC. No obstante, resulta inesperado que la influencia de  $V_b$  se centre principalmente sobre  $w_e^{II}$ , teniendo en cuenta que se ha planteado que las componentes esenciales de ambas etapas llegan a ser sensibles a variaciones en  $V_b$ , sin verse afectado el  $w_e$  global [178,181].

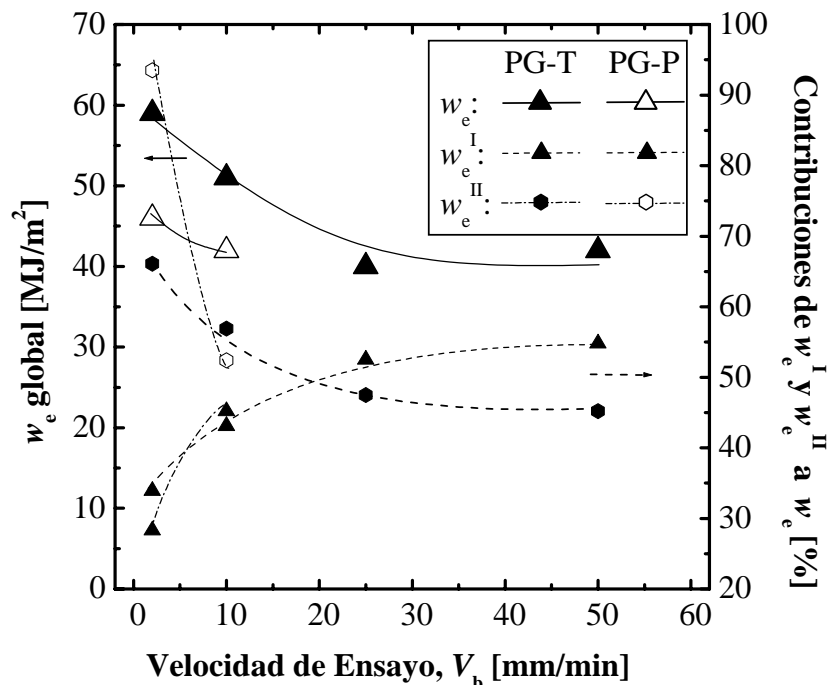


**Figura 5.6.16:** Partición del trabajo total específico de fractura ( $w_F$ ) de acuerdo al método DF: Variación  $w_I$  y  $w_{II}$  con  $L$  para el PET-1 a (a) 2 mm/min y (b) 10 mm/min, en ambas configuraciones de grieta ( $B$  = espesor de la placa).

**Tabla 5.6.7:** Parámetros de fractura *EFW* para el PET-1 según el método de partición FB en las diferentes condiciones de ensayo empleadas.

Parámetros	Velocidad de Ensayo, $V_b$ [mm/min], Dirección de Propagación de Grieta (T,P)					
	2		10		10	
	$90^\circ (T)$	$90^\circ (T)$	$25^a$	$50^b$	$2$	$10$
			$90^\circ (T)$	$90^\circ (T)$	$0^\circ (P)$	$0^\circ (P)$
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	20 ± 1	22 ± 1	21 ± 2	23 ± 1	13 ± 2	19 ± 2
(%) <sup>c</sup>	(33,9)	(43,1)	(52,5)	(54,8)	(28,3)	(45,2)
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,989	0,970	0,967	0,967	0,970	0,970
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	39 ± 4	29 ± 5	19 ± 5	19 ± 4	43 ± 6	22 ± 3
(%) <sup>c</sup>	(66,1)	(56,9)	(47,5)	(45,2)	(82,7)	(54,8)
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	11,4 ± 0,2	10,5 ± 0,2	9,7 ± 0,5	12,0 ± 0,5	10,5 ± 0,3	10,8 ± 0,2
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,995	0,993	0,985	0,991	0,991	0,996

Ajustes lineales realizado sólo con *a*: 9 puntos y *b*: 8 puntos. *c*: Proporción que representa  $w_e^I$  y  $w_e^{II}$  respecto al  $w_e$  global



**Figura 5.6.17:** Contribución porcentual al  $w_e$  global de cada una de las componentes esenciales en el PET-1 para cada una de las condiciones de ensayo evaluadas.

Karger-Kocsis y Czigány [178], al aplicar la técnica *EWF* a muestras amorfas de Poli(Etilén Naftalato) (PEN), plantean que una  $V_b$  baja permite una deformación extensiva de la red de enredos moleculares previo a la fractura. En cambio, una  $V_b$  alta estarían restringiendo la deformación en la red, y con ello la transferencia de tensiones a lo largo de toda la longitud de los segmentos que forman los enredos, propiciando deformaciones altamente localizadas en lugar de extensivas.

En el presente trabajo habría que considerar, adicionalmente, la presencia de los cristales formados y orientados bajo las condiciones de moldeo por inyección, los cuales pudieran estar aportando un “efecto autonucleante” al proceso de *crystalización inducida por deformación* (cinéticamente favorecida con el incremento de  $V_b$  y por la posible orientación preexistente). La formación de nuevos cristales estaría incrementando las restricciones para alcanzar una extensa distribución de deformaciones en torno al ligamento cuando éste ha entrado en cedencia, reduciendo la estabilidad de la grieta durante su propagación.

En este sentido, se esperaría que  $V_b$  influya en cierto grado sobre los parámetros de fractura *EWF*. Sin embargo cabe destacar, que el efecto de  $V_b$ , en el rango de 0,1 a 100 mm/min, sobre los parámetros de fractura *EWF* de diversos polímeros, tanto amorfo como semicristalinos (e incluso orientados y mezclas), ha sido investigado ampliamente en la literatura y se ha planteado como tendencia general la independencia entre estos parámetros [141,169,181].

Un aspecto a destacar es la aparente inversión en la tendencia de las contribuciones a velocidades de sollicitación superiores. Quizás, en estas condiciones y aplicando el modelo propuesto de *Densidad de Energía Crítica de Deformación (DECD)*, la función de **densidad de energía de deformación local** ( $[dW/dV]_c^*$ ) (véase Sección 5.6.2), sea elevada como consecuencia la deformabilidad restringida, alcanzándose el  $r_c$  de forma prematura (antes de una cedencia completa) cuando la zona de proceso (ligamento) sea muy grande, promoviendo la fractura tipo *PY-D* observada precisamente para las condiciones de mayores  $V_b$ .

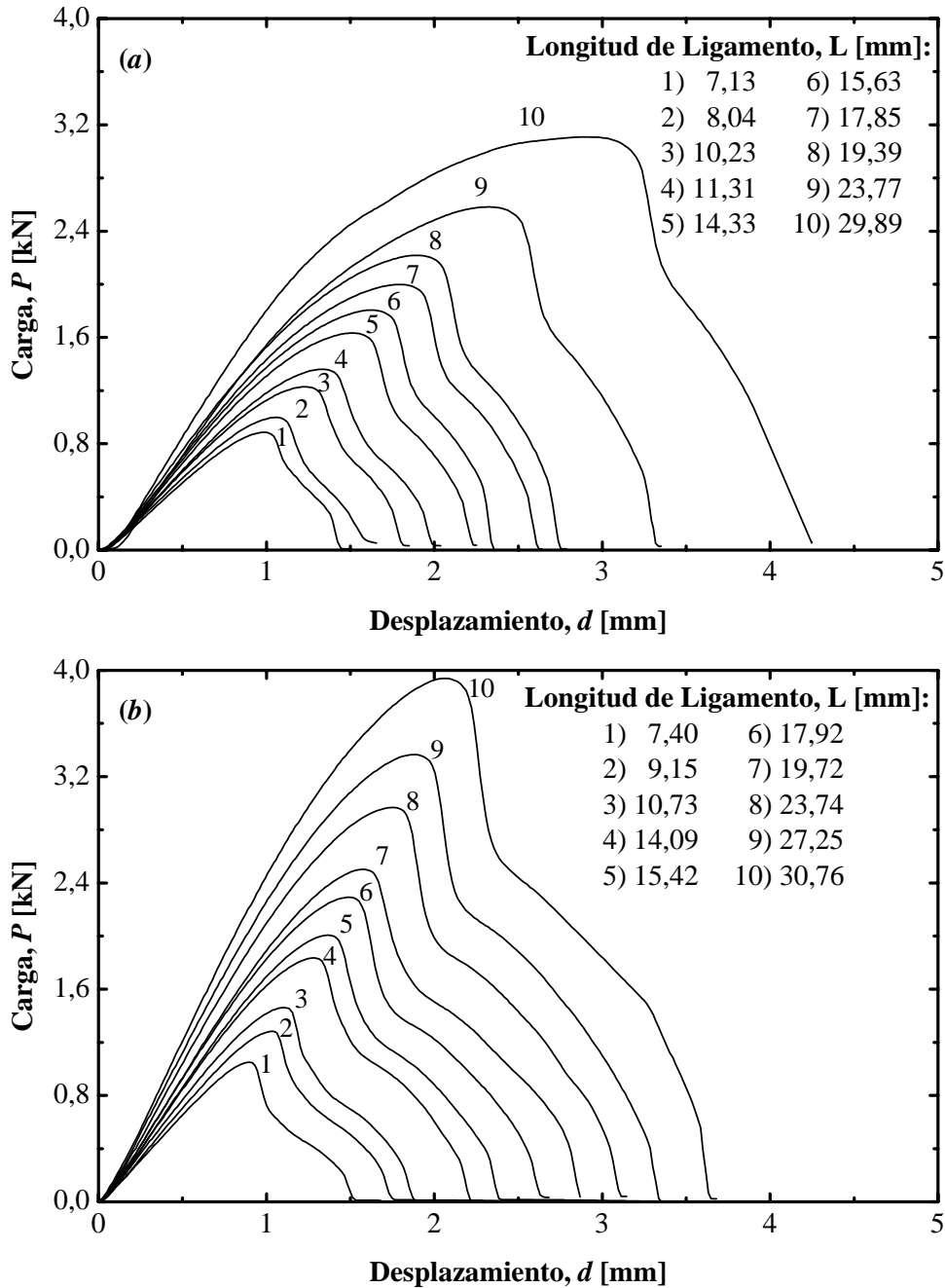
## 2) Efecto de la Orientación sobre el PC y el PHEB

Ante todo, habría que destacar las diferencias en los registros *P-d* entre el PC y PHEB en la región definida entre el punto de máxima carga (inicio de la cedencia) y el punto donde se presenta la cedencia de la totalidad del ligamento (Figura 5.6.18). Se pudo observar que el PHEB manifestaba un punto de inflexión más marcado, lo cual es consecuente con el hecho de haberse observado una mayor amplitud de estricción que en el PC al momento de iniciarse la propagación.

Si bien el empleo de la técnica *EWF* en estos sistemas estaría restringido, en el caso del PC (Tabla 5.6.8), se han obtenido parámetros de fractura similares a los obtenidos por Paton y Hashemi [171] para placas inyectadas de 1,7 mm de espesor a 1 mm/min (PG-T a PG-P:  $w_e = 35$  a  $27$  kJ/m<sup>2</sup> y  $\beta w_p = 3,0$  a  $3,5$  MJ/m<sup>3</sup>), e incluso, para películas con espesores entre 0,175 y 0,520  $\mu\text{m}$  ( $w_e$  de 29 a 44 kJ/m<sup>2</sup> y  $\beta w_p$  de 4,2 a 2,3 MJ/m<sup>3</sup>) [167,171].

Como se puede observar en la Tabla 5.6.8, los parámetros de fractura son similares para ambos polímeros, destacándose sólo una reducida y moderada influencia de la orientación sobre

$w_e$  y  $\beta w_p$ , respectivamente. Comparando con el PET-1, estos sistemas manifiestan un menor grado de anisotropía siendo ambos términos sensiblemente inferiores, lo cual es coherente con las diferencias observadas en el tipo de fractura observado y evidentes si se considera el carácter amorfo de estos.



**Figura 5.6.18:** Curvas carga-desplazamiento ( $P-d$ ) obtenidas durante los ensayos EWF del (a) PC y (b) PHEB para diferentes longitudes de ligamento ( $L$ ). Configuración PG-T.

**Tabla 5.6.8:** Parámetros de fractura obtenidos a partir de los ensayos de *EFW* para el PC y PHEB para ambas direcciones de propagación de grieta.

Parámetros	Material,			
	Dirección de Propagación de Grieta (T,P)			
	PC 90° (T)	PC 0° (P)	PHEB 90° (T)	PHEB 0° (P)
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	31 ± 1	35 ± 1	31 ± 2	36 ± 1
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	3,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,996	0,995	0,994	0,998
$\beta \times 100$	4,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1
$R^2$ (H vs. L)	0,977	0,978 <sup>a</sup>	0,973	0,988 <sup>a</sup>
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	65 ± 2	78 ± 5 <sup>b</sup>	82 ± 2	84 ± 4 <sup>b</sup>

**a:** Ajustes lineales no pasan por el origen y al establecer tal restricción los  $R^2$  varían entre 0,63 y 0,75.

**b:** Por lo anterior, valores de  $w_p$  en la dirección P son considerados como “aparentes”.

El hecho de que los factores de forma  $\beta$  resulten inferiores a los estimados para el PET-1, sería indicativo de que los sistemas bisfenólicos analizados presentan mayores restricciones para formar una OPZ. Ahora bien, es  $\beta$  quien marca la primera diferencia entre PC y PHEB, por lo menos para el caso de propagación transversal (PG-T), tal que el **trabajo específico no-esencial de fractura** ( $w_p$ ) es menor para el PC, posiblemente como consecuencia de la menor amplitud de la deformación alcanzada por el ligamento respecto al PHEB. Dicha situación no deja de ser sorprendente si se considera la similitud que han presentado en la **densidad de energía consumida al inicio de flujo estable** ( $u_N$ ) (véase Tabla D.10 en el Anexo D1).

Dadas las características del proceso de propagación de grieta observadas en estos sistemas, se decidió aplicar los dos métodos de partición propuestos (véase Sección 2.4.3D), cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.6.9. Vale la pena acotar que para la aplicación de la partición DF, la determinación del punto de inicio de propagación de grieta presenta cierto grado de incertidumbre. En este caso se optó por ubicarlo en la zona del registro *P-d* donde se presentaba un cambio de frecuencia de adquisición de datos, verificado a través del análisis de videos tomados durante el ensayo.

Analizando los valores de la componente  $w_{e,y}$  (partición JK) no se aprecian diferencias entre los materiales, tendencia que igualmente fue observada en la densidad de energía al momento de inicio de la cedencia. Cabe esperarse dicha situación ya que en las componentes de la etapa de cedencia propuesta por Karger-Kocsis *et al.* [175-179], para el caso en estudio, no se está considerando la propagación de grieta, además de la ligera sobreestimación por efecto de la energía elástica almacenada y no liberada.

Es por ello que, con todo y la incertidumbre, se piense que los parámetros obtenidos a través de la metodología DF sean algo más coherentes y permitan, en nuestro caso, una mejor caracterización. Así, considerando el término  $w_e^1$  se aprecia que éste es inferior en el PHEB, situación lógica considerando la marcada fragilidad observada por este sistema: baja elongación a la ruptura, baja *Resistencia al Impacto* y menor desplazamiento relativo de mordazas al



momento de la ruptura durante el ensayo DDENT.

De forma global y considerando ambas particiones como válidas, se puede plantear, tal como ha sido sugerido por Paton y Hashemi [171], que la anisotropía en el comportamiento a fractura tiende a manifestarse principalmente en aquellos parámetros relacionados con la resistencia a la propagación de grieta, como lo son:  $w_{e,n}$ ,  $w_e^{II}$ ,  $\beta_{nw_{p,n}}$  y  $\beta^{II}w_p^{II}$ .

Considerando la proporción con que contribuye cada uno de los términos esenciales de la de las etapas ( $w_e^I$  y  $w_e^{II}$ ) en el  $w_e$  global para ambos materiales se aprecia que es la etapa de inicio la que parece tener más peso, perdiendo importancia en el PHEB en la configuración PG-P. De ahí que se pueda establecer que, a diferencia del PET-1, la fractura de estos sistemas a bajas velocidades de sollicitación es controlada por la dinámica de los eventos moleculares que se presentan en la etapa previa al inicio de propagación de grieta.

**Tabla 5.6.9:** Parámetros de fractura obtenidos a partir de los ensayos *EFW* aplicando métodos de partición de energía para el PC y PHEB para ambas direcciones de propagación de grieta.

Parámetros	Material,			
	Dirección de Propagación de Grieta (T,P)			
	PC 90° (T)	PC 0° (P)	PHEB 90° (T)	PHEB 0° (P)
<i>Método JK (Karger-Kocsis et al.):</i>				
$w_{e,y}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	18 ± 1	22 ± 1	22 ± 1	20 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	58,1	62,9	71,0	55,6
$\beta_y w_{p,y}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	2,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1
$R^2$ ( $w_y$ vs. L)	0,993	0,982	0,994	0,991
$w_{e,n}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	13 ± 1	13 ± 1	8 ± 1	15 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	41,9	37,1	29,0	44,4
$\beta_{nw_{p,n}}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	0,81 ± 0,04	0,85 ± 0,04	1,5 ± 0,1	0,94 ± 0,03
$R^2$ ( $w_n$ vs. L)	0,976	0,957	0,975	0,984
<i>Método DF (Ferrer-Balas et al.):</i>				
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	27 ± 2	22 ± 1	18 ± 1	17 ± 1
([%]) <sup>b</sup>	87,1	62,9	58,1	47,2
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,973	0,991	0,995	0,988
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	4 ± 1	13 ± 1	14 ± 1	19 ± 1
([%]) <sup>b</sup>	12,9	37,1	42,9	52,8
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	1,5 ± 0,1	0,80 ± 0,04	1,5 ± 0,1	0,90 ± 0,03
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,975	0,974	0,985	0,983

**a:** Proporción que representa  $w_{e,y}$  y  $w_{e,n}$  respecto al  $w_e$  global

**b:** Proporción que representa  $w_e^I$  y  $w_e^{II}$  respecto al  $w_e$  global

## D) PARÁMETROS DE FRACTURA DE LAS MEZCLAS

1) *Término esencial* ( $w_e$ )

De acuerdo a los parámetros obtenidos y resumidos en las Tablas 5.6.10 y 5.6.11,<sup>15</sup> en la dirección de propagación transversal (PG-T) ambos sistemas de mezclas exhiben una disminución del **trabajo esencial de fractura** ( $w_e$ ) con el aumento del contenido de fase bisfenólica (PC o PHEB), mostrando, en el caso de las mezclas PET/PC, una leve desviación negativa de la “Ley Aditiva de Mezcla” (LAM) que se intensifica a mayor contenido de PC (Figura 5.6.19a). En los sistemas PET/PHEB dicha desviación es más marcada, al punto de que la mezcla PH20 y PH30 se aproximan al valor del PHEB puro (Figura 5.6.19b).

Para el caso de propagación de grieta paralela al flujo de llenado (PG-P), se observa que las mezclas PET/PC presentan un comportamiento mixto tomando como referencia la LAM: hasta un 10% de PC (PC10) se sigue una desviación positiva, con una reducción la anisotropía, para luego incrementar en la mezcla PC20, donde el valor de  $w_e$  cae al punto de ser menor al del PC.

En cambio las mezclas PET/PHEB, en la misma configuración, muestran cierta disminución en  $w_e$  para un 5% de PHEB (PH05), siguiendo la LAM, para luego aumentar a partir de un 10% (PH10), definiendo una desviación positiva, aunque sin llegar a ser comparable a los valores mostrados por PC05 y PC10. De lo anterior se deduce que existe una transición en las mezclas PH05 y PH10 donde parece quedar eliminada la anisotropía del sistema y luego aumentar, de forma gradual, a partir de la mezcla PH10 con un dominio de la PG-P sobre PG-T.

Como se ha expuesto en sección precedente, la capacidad de sufrir un proceso de *crystalización inducida por deformación* juega un papel importante en el comportamiento a fractura del PET. De acuerdo a los resultados calorimétricos en las mezclas PET/PC, dicha capacidad queda apreciablemente reducida, perdiendo protagonismo, lo que podría justificar la pérdida de anisotropía observada para bajos contenidos de PC. Por el contrario, en el caso de las mezclas PET/PHEB, la capacidad de cristalización global no se ha visto afectada, por lo que se esperaría observar su influencia; sin embargo las tendencias en  $w_e$  no manifiestan dicho efecto. Esta situación indicaría que los factores morfológicos deberían ser considerados, inclusive para las mezclas PET/PC en las composiciones con mayor contenido de PC (PC20 y PC30).

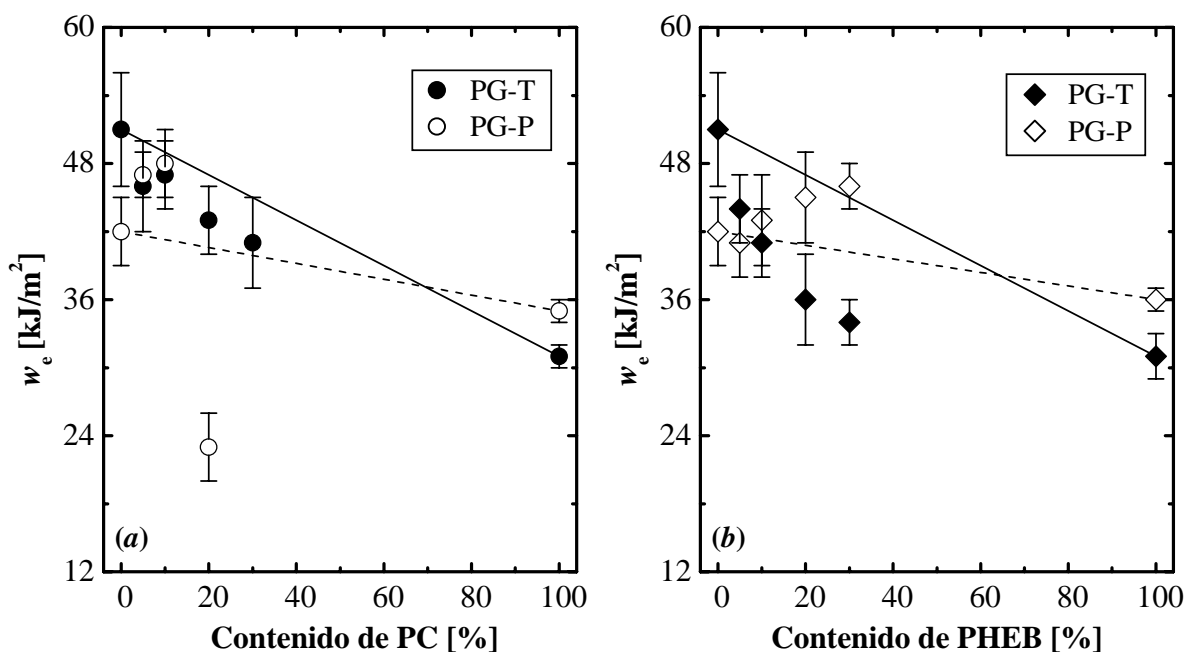
Para estas últimas composiciones de mezcla y considerando que en términos de deformación y tensión, el PET alcanza la cedencia antes que el PC (véase Sección 5.5.1B Figura 5.5.6a), en adición a una interfase con una moderada resistencia y una morfología estratificada orientada y heterogénea (véase Sección 5.4.2A), es posible que la descohesión de la fase dispersa pueda verse favorecida. Así, bajo una condición de sollicitación de “*isodeformación*” como sería el caso de la configuración de ensayo PG-P, la proporción de superficie descohesionada sería superior a la que se presenta en la configuración PG-T (caso de “*isotensión*”), por lo que la grieta iniciaría su propagación de forma prematura, siendo el  $w_e$  sería apreciablemente inferior (véase esquema Figura 5.6.20).

<sup>15</sup> Las representaciones gráficas  $w_F$  vs. L de las mezclas que dieron origen a los parámetros *EFW* se presentan en el Anexo F2.

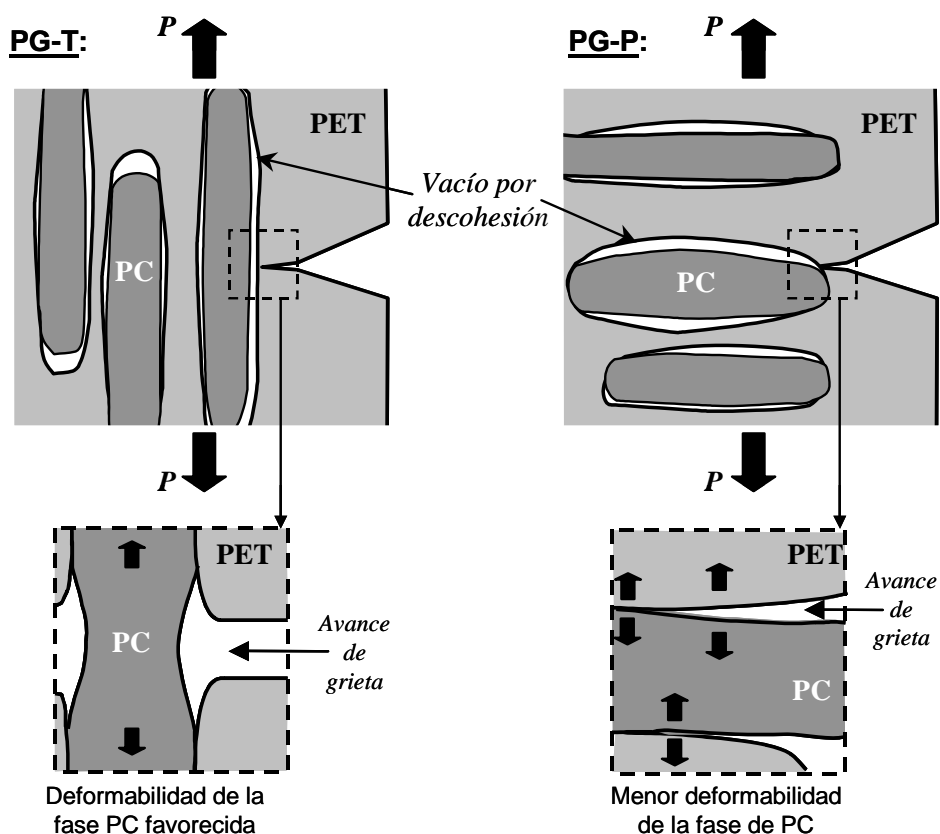
**Tabla 5.6.10:** Parámetros de *EFW* para las mezclas PET/PC y PET/PHEB en las diferentes direcciones de propagación de grieta.

Parámetros	Material					
	PET	PC05	PC10	PC20	PC30	PC
<i>Propagación de grieta transversal (PG-T):</i>						
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	51 ± 5	46 ± 4	47 ± 3	43 ± 3	41 ± 4	31 ± 1
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	11,9 ± 0,2	11,8 ± 0,2	11,5 ± 0,2	10,6 ± 0,2	10,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,994	0,997	0,996	0,997	0,996	0,996
$\beta \times 100$	8,6 ± 0,1	9,1 ± 0,1	9,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1	9,0 ± 0,1	4,7 ± 0,1
$R_2$ (H vs. L)	0,997	0,994	0,996	0,997	0,994	0,977
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	137 ± 4	131 ± 3	128 ± 3	124 ± 3	114 ± 3	65 ± 2
<i>Propagación de grieta paralela (PG-P):</i>						
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	42 ± 3	47 ± 2	48 ± 3	23 ± 3	-	35 ± 1
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	13,1 ± 0,2	11,9 ± 0,1	10,1 ± 0,1	8,1 ± 0,2	-	2,4 ± 0,1
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,997	0,999	0,996	0,995 <sup>a</sup>	-	0,995
$\beta \times 100$	8,8 ± 0,1	8,8 ± 0,1	7,8 ± 0,1	2,9 ± 0,3	-	3,0 ± 0,1
$R_2$ (H vs. L)	0,996	0,990	0,987	0,927 <sup>a,b</sup>	-	0,978 <sup>b</sup>
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	148 ± 4	135 ± 3	129 ± 4	280 ± 40 <sup>c</sup>	-	78 ± 5 <sup>c</sup>
	PET	PH05	PH10	PH20	PH30	PHEB
<i>Propagación de grieta transversal (PG-T):</i>						
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	51 ± 5	44 ± 3	41 ± 3	36 ± 4	34 ± 2	31 ± 2
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	11,9 ± 0,2	10,6 ± 0,2	10,4 ± 0,1	9,0 ± 0,2	8,1 ± 0,1	3,1 ± 0,1
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,994	0,997	0,998	0,993	0,998	0,994
$\beta \times 100$	8,6 ± 0,1	8,2 ± 0,1	8,2 ± 0,1	7,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	3,8 ± 0,1
$R_2$ (H vs. L)	0,997	0,992	0,992	0,992	0,994	0,973
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	137 ± 4	130 ± 3	128 ± 3	126 ± 4	123 ± 3	82 ± 2
<i>Propagación de grieta paralela (PG-P):</i>						
$w_e$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	42 ± 3	41 ± 3	43 ± 4	45 ± 4	46 ± 2	36 ± 1
$\beta w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	13,1 ± 0,2	9,9 ± 0,2	9,4 ± 0,2	7,4 ± 0,2	6,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1
$R^2$ ( $w_F$ vs. L)	0,997	0,998	0,992	0,991	0,995	0,998
$\beta \times 100$	8,8 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,5 ± 0,1	6,6 ± 0,1	5,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1
$R_2$ (H vs. L)	0,996	0,995	0,992	0,991	0,991	0,988 <sup>b</sup>
$w_p$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	148 ± 4	130 ± 3	125 ± 4	112 ± 4	105 ± 3	84 ± 4 <sup>c</sup>

**a:** Ajuste lineal realizado sólo con 8 puntos. **b:** Ajuste lineal no pasa por el origen; y **c:** Por lo anterior, valor de  $w_p$  en la dirección P es considerado como “aparente”.



**Figura 5.6.19:** Variación de trabajo esencial de fractura ( $w_e$ ) con la composición de mezcla: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB, para ambas configuraciones de propagación de grieta.



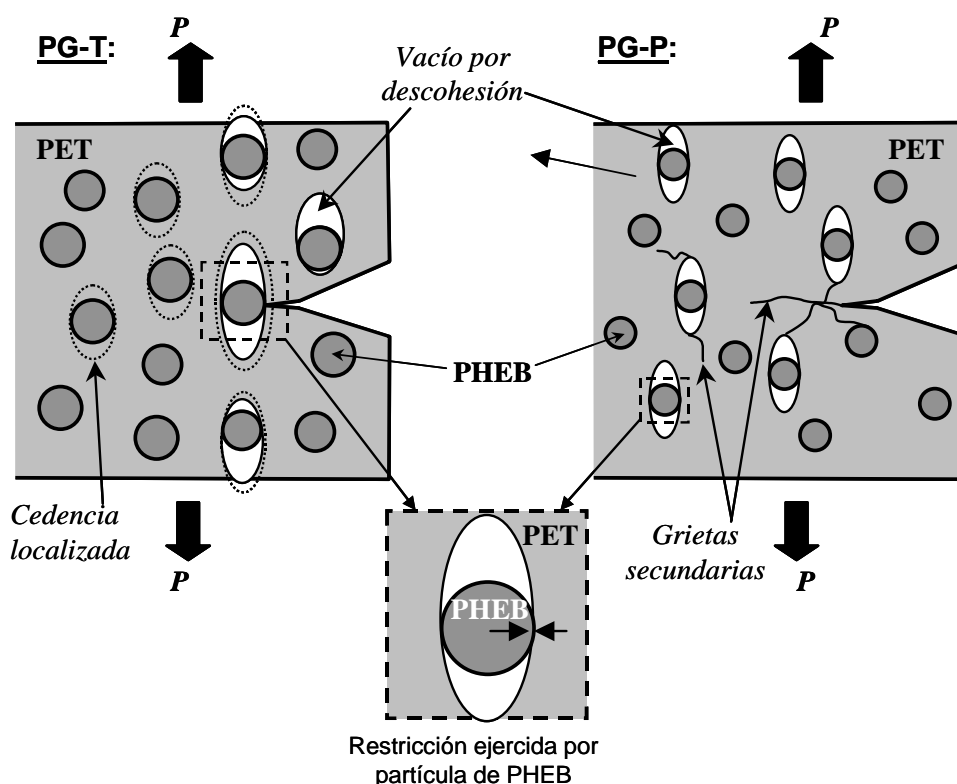
**Figura 5.6.20:** Esquema de formación de vacíos por descohesión de fases en placas inyectadas de mezclas PC20 y PC30 bajo una sollicitación a tracción en probetas DDENT, mostrándose el efecto sobre la propagación de grieta de acuerdo a la configuración del ensayo (orientación).

La consideración anterior no podría ser aplicada de forma estricta a las mezclas PET/PHEB, dada las características morfológicas que presentaron (Sección 5.4.2B): dispersión fina, sin orientación preferencia pero sí con una densidad volumétrica y tamaño de fase dispersa superior en la dirección paralela al flujo (configuración de ensayo PG-P).

En este caso, la diferencia observada en los términos esenciales en función de la orientación puede venir determinada por el tamaño y proporción de la fase dispersa. En la configuración PG-T el tamaño y número de partícula es tan bajo que estas tenderían a actuar como impurezas rígidas concentradoras locales de tensiones, acelerando el proceso de propagación, mientras que en la configuración opuesta la proporción de partículas cavitadas actuarían aliviando la triaxialidad local del sistema, aunque de forma tan leve que no se manifiesta en un cambio acusado del micromecanismo de deformación (véase esquema de la Figura 5.6.21).

## 2) Término no-esencial ( $\beta w_p$ )

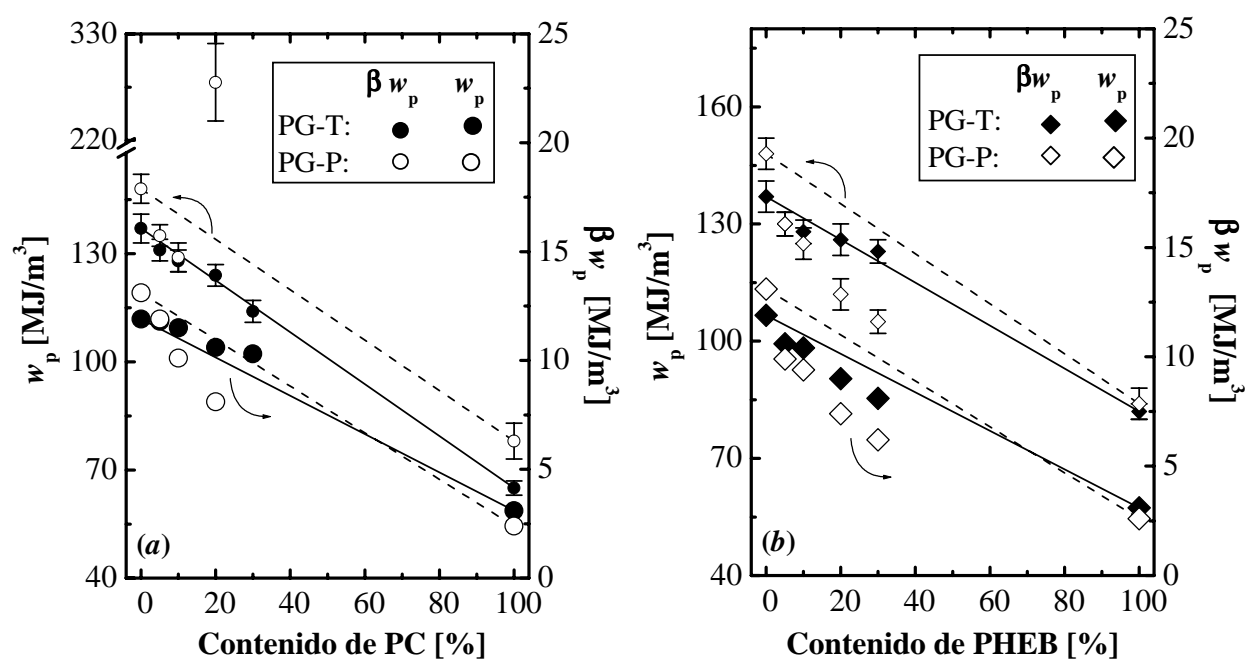
Para este parámetro se observa una suave disminución con el contenido de cualquiera de las fases bisfenólicas en la configuración PG-T siguiendo aproximadamente la LAM, mientras que el aumento del contenido de PHEB ocasiona una desviación negativa leve para los ensayos con PG-P (véase Figuras 5.6.22a y b).



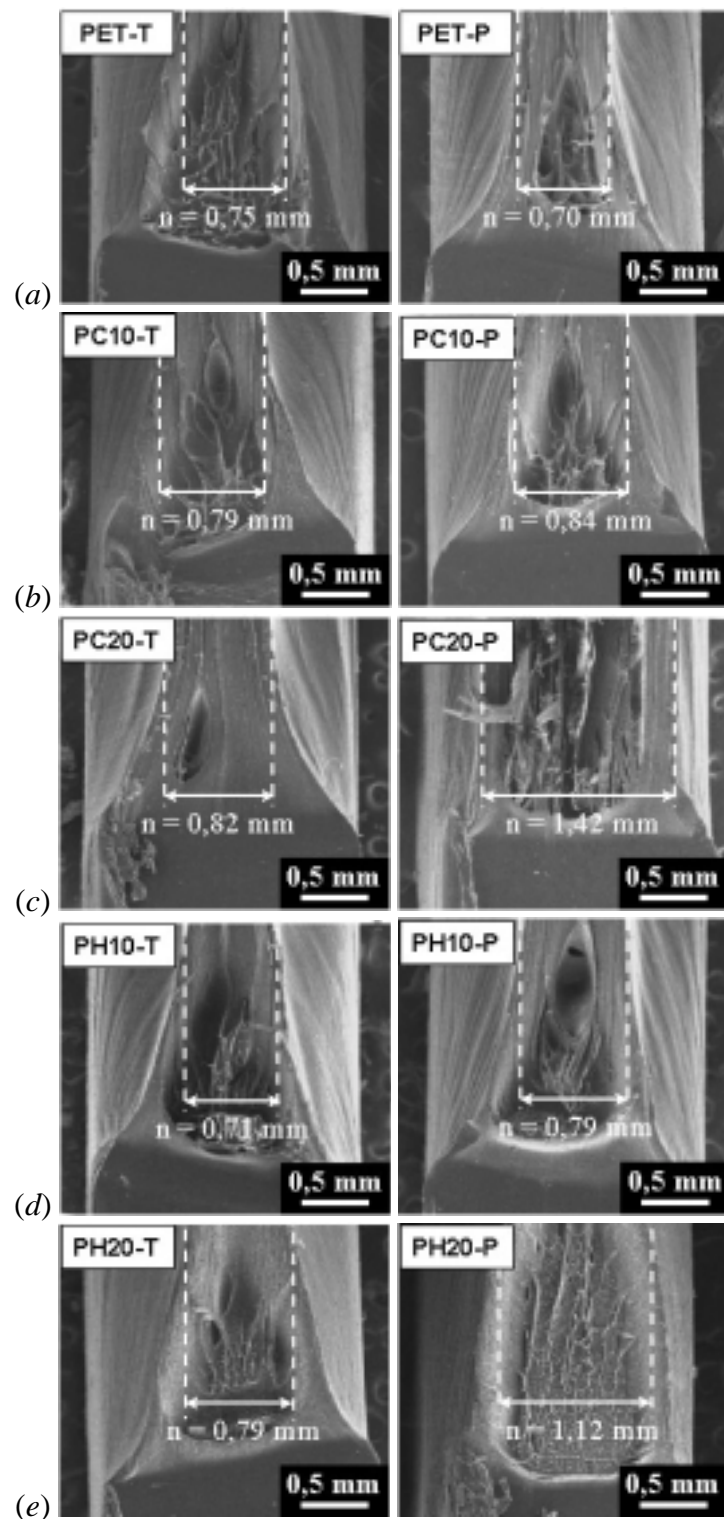
**Figura 5.6.21:** Esquema de formación de vacíos por descohesión de fases en placas inyectadas de mezclas PET/PHEB bajo una sollicitación a tracción en probetas DDENT, mostrándose el efecto sobre la propagación de grieta de acuerdo a la configuración del ensayo.

Si bien el **factor de forma** ( $\beta$ ) presenta una disminución con el contenido de fase dispersa, siendo más marcada en las mezclas PET/PHEB (véase Tabla 5.6.10), al estimar los valores del **trabajo específico no-esencial** ( $w_p$ ), las tendencias observadas en  $\beta w_p$  se siguen manteniendo en ambos sistemas de mezclas e incluso se hace apreciable las desviaciones negativa en la dirección a PG-P (véase Figura 5.6.22). Mención especial se debe hacer al caso de la mezcla PC20 en la configuración PG-P, la cual rompe la tendencia descrita. Dicha situación puede ser una consecuencia del alto grado de incertidumbre en la determinación de  $\beta w_p$  y/o  $\beta$  por su fractura tipo fibrilar.

Ahora bien, la reducción general esta componente del trabajo total estaría relacionada con una menor capacidad de alcanzar una estricción homogénea progresiva al incrementar el contenido de fase dispersa en la mezcla, lo cual se infiere del comportamiento de *reblandecimiento por deformación* que lleva a la formación y estabilización de la estricción en los ensayos a tracción uniaxial y que se ha intentado cuantificar por la relación de la **tensión a la cedencia nominal** entre la **tensión del inicio de flujo plástico nominal** ( $\sigma_{y,n}/\sigma_{N,n}$ ). Lo anterior ha sido corroborado a través de observaciones por *SEM* de la superficie de fractura (Figura 5.6.23) donde se puede apreciar que el **ancho de la zona estriccionada** ( $n$ ) aumenta con el contenido de fase dispersa en ambas direcciones de PG, particularmente en PG-P.



**Figura 5.6.22:** Variación del término no-esencial de fractura ( $\beta w_p$ ) y de la densidad de trabajo plástico ( $w_p$ ) con la composición de mezcla: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB, para ambas configuraciones de propagación de grieta.



**Figura 5.6.23:** Microfotografías SEM de la superficie de fractura de probetas DDENT ensayadas en ambas direcciones de propagación de grieta (T y P), mostrándose el “ancho de la estricción” (n) del ligamento: (a) PET, (b) PC10, (c) PC20, (d) PH10 y (e) PH20.

Las disminuciones en función de la orientación del fundido pueden ser explicadas para cada sistema considerando de nuevo la morfología generada. En el caso de las mezclas PET/PC, en la configuración PG-T, las fases estarían trabajando en *isodeformación*, con lo que la cedencia de la fase PC, preferencialmente orientada o distribuida en la dirección paralela al flujo (importante en PC20 y PC30) ejercerían su efecto “reforzante” al sistema, con lo que la magnitud del daño en la zona externa al proceso de fractura sería apreciablemente menor que en el caso opuesto (PG-P) (véase Figura 5.6.20).

Por su parte, en los sistemas PET/PHEB, las partículas de PHEB (con mayor tensión a la cedencia) se comportarían como partículas rígidas, restringiendo el flujo de la matriz (promotora del daño extensivo). El efecto restrictivo pareciera ser superior en la configuración PG-P, como consecuencia del mayor número, en proporción, de partículas dispersas de PHEB, lo que ocasionando la menor estricción global (véase Figura 5.6.23e).

### 3) *Partición del trabajo de fractura: Método DF*

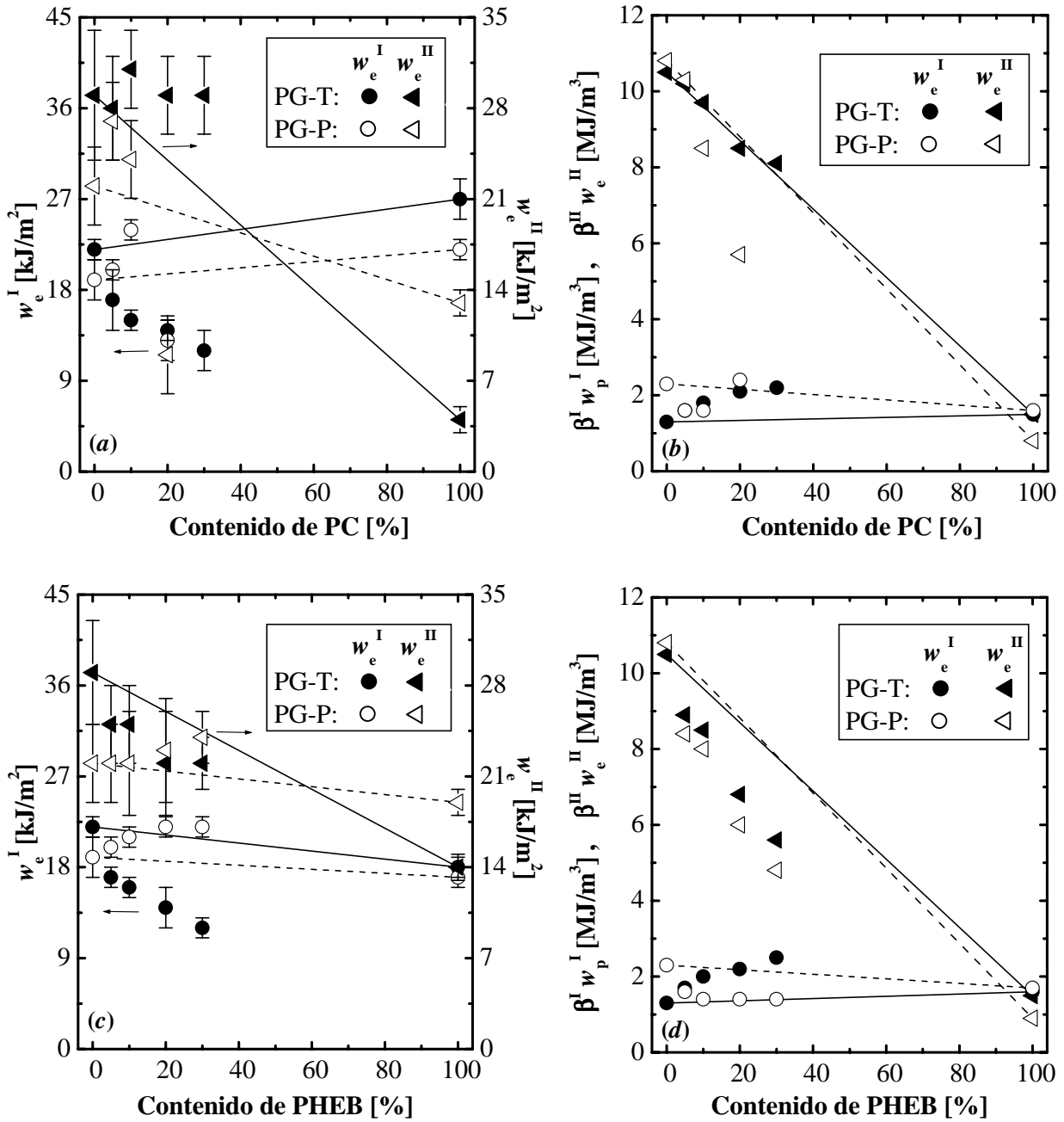
De acuerdo con los resultados obtenidos (véase Tablas F.2. y F.3 en el Anexo F2), ambos sistemas muestran una disminución del término  $w_e^I$  en la configuración PG-T y aumento para el caso PG-P con el contenido de fase dispersa, siguiendo desviaciones negativas y positivas de la LAM, respectivamente (Figura 5.6.24). No obstante, en las mezclas PET/PC se sigue observando una caída importante en  $w_e^I$  en PG-P. Ahora bien, al considerar la componente  $w_e^{II}$  se aprecia que hay dependencias diferentes de acuerdo al sistema de mezcla considerado. En las mezclas PET/PC prácticamente esta componente permanece constante con el contenido de PC para una PG-T, mientras que manifiesta una relación compleja para el caso PG-P.

En cambio, en las mezclas PET/PHEB se aprecia una disminución con una leve desviación negativa de la LAM en la configuración PG-T, mientras que en la dirección de PG-P la sigue muy de cerca hasta un 10% de PHEB, sin mayor diferencia respecto al valor exhibido por el PET-1 puro, para luego mostrar una desviación positiva a mayor contenido de PHEB.

En una primera instancia, todo lo anterior sugiere que  $w_e^I$  es dominado por las propiedades de la “matriz” (PET-1), al menos si la morfología de fases corresponde a una dispersión fina del segundo componente. Mientras que la etapa de propagación de grieta ( $w_e^{II}$ ) estaría gobernada por el nivel de interacción entre las fases, las características morfológicas de la dispersión y la capacidad de cristalizar bajo deformación de la matriz de PET-1.

Analizando la *evolución de la contribución* de las componentes esenciales de la partición en función del contenido de fase dispersa (PC o PHEB) (Figura 5.6.25) se aprecia que para ambos sistemas de mezclas, y en la configuración de propagación de grieta transversal (PG-T), la tendencia en el  $w_e$  global vendría marcada por la componente de la etapa de iniciación ( $w_e^I$ ), lo que implicaría que los eventos moleculares de carácter irreversibles de la esta etapa en la punta de la grieta (cedencia y estricción localizadas y enromamiento), estarían determinando el comportamiento global.





**Figura 5.6.24:** Variación de los parámetros de la partición con la composición de mezcla: (a,b) PET/PC y (c,d) PET/PHEB, para ambas configuraciones de propagación de grieta (PG): T y P. Parámetros presentados: (a,c)  $w_e^I$  y  $w_e^{II}$  y (b,d)  $\beta^I w_p^I$  y  $\beta^{II} w_e^{II}$ .

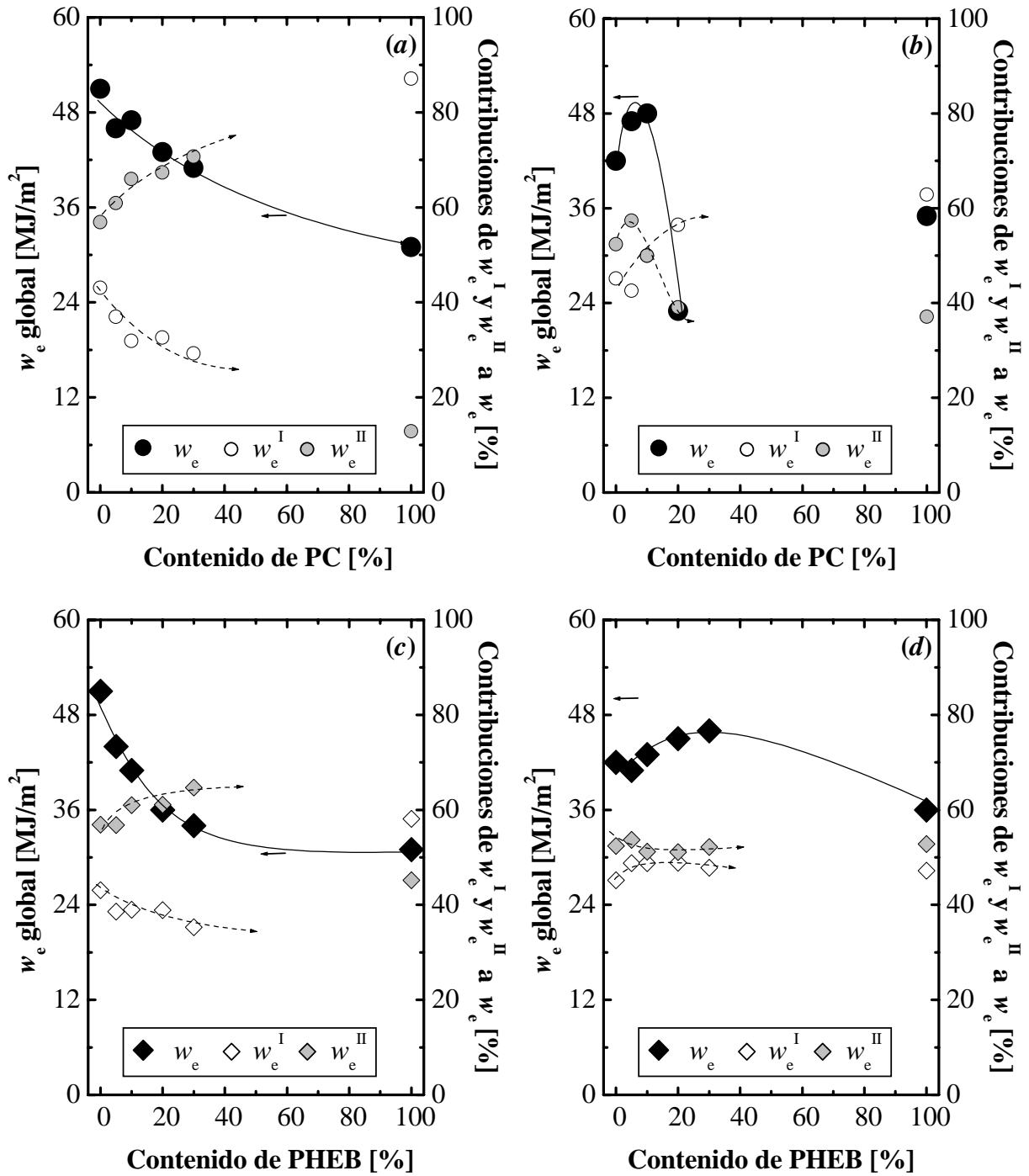


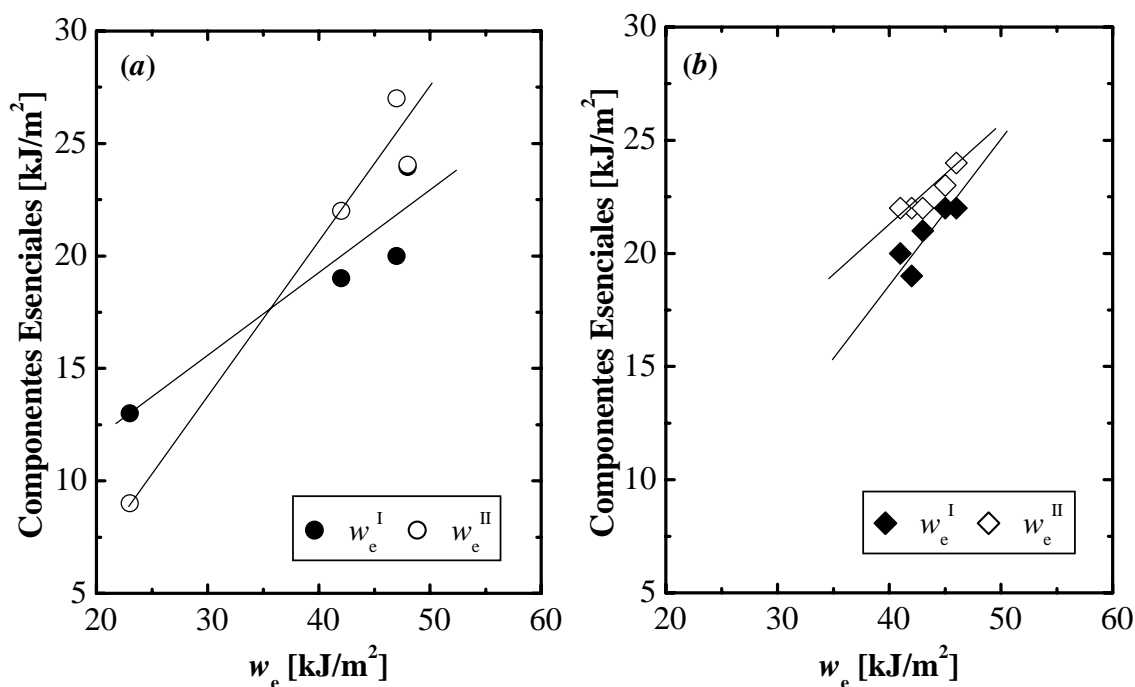
Figura 5.6.25: Evolución de la contribución de las componentes esenciales de la partición en función de la composición de mezcla para ambas configuraciones de propagación de grieta. PET/PC: (a) PG-T y (b) PG-P; PET/PHEB: (c) PG-T y (d) PG-P.

La situación parece incierta para los casos de propagación de grieta paralela (PG-P), donde se observa que, a bajos contenidos de PC en las mezclas PET/PC, ambas componentes evolucionan de forma similar para luego unificarse e invertir la tendencia (PC20 y PC30). Por el contrario, en las mezclas PET/PHEB, ambas contribuciones presentan poca modificación a medida que la fase dispersa incrementa, siendo  $w_e^{\text{II}}$  levemente superior a  $w_e^{\text{I}}$ .

Si se considera la variación de los valores de  $w_e^{\text{I}}$  y  $w_e^{\text{II}}$  en función del  $w_e$  global para esta configuración de propagación de grieta (Figura 5.6.26) se observa que la dependencia más marcada se presenta en la componente  $w_e^{\text{II}}$  para el sistema PET/PC, permitiendo plantear que los eventos locales asociados con la etapa de propagación (ej. cedencia adicional en la FPZ) son determinantes en el consumo total de energía durante el proceso de fractura.

Por el contrario, para las mezclas PET/PHEB en esta configuración de grieta se observa que la dependencia es mayor con la componente de la etapa de iniciación. No obstante, no hay que obviar que igualmente la componente asociada a la etapa de propagación también parece presentar cierta influencia, aspecto que lo diferencia del comportamiento observado en las mezclas PET/PC.

Esta combinación de contribuciones puede estar indicando que quizás por el menor grado de transesterificación, la modificación que sufre la fase PET-1 es inferior, manteniendo en gran medida sus características de propagación de grieta y de ahí que se presente la competencia de contribuciones llegando a ser casi equiparables, sin grandes variaciones para bajos contenidos de PHEB.



**Figura 5.6.26:** Variación de las componentes esenciales de la partición en función del trabajo esencial global para ambos sistemas de mezclas en la configuración PG-P: (a) PET/PC (b) PET/PHEB

#### 5.6.4 RECAPITULACIÓN

En el análisis de la fractura **a altas velocidades de sollicitación** a pesar cumplirse los principales requerimientos que postula la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal (LEFM)*, no es posible establecer que las condiciones tensionales bajo las cuales se ha trabajado corresponden al estado de *deformación plana*, sino en un *estado tensional mixto* con alta contribución de un estado de *tensión plana*, a excepción de las mezclas PET/PHEB.

En los sistemas PET/PC tanto  $K_Q$  como  $G_Q$  aumentan hasta un 20% en peso de PC, con un máximo local en la mezcla PC10, mostrando las superficies de fractura indicios de desgarro que confirman la situación de estado mixto de propagación de grieta. Esto lleva a plantear que los factores morfológicos (dimensiones y distribución de tamaños de fase dispersa), antes que la calidad de la interfase generada (adhesión), juegan un papel importante en la propagación de grieta a partir de un 10% de PC en el medio.

Desde el punto de vista fractográfico podría decirse que para contenidos iguales o inferiores a un 10% en peso de PC, el grado de adhesión generado debido a la transesterificación estaría limitando los procesos de cavitación y desprendimiento excesivo de partículas, por lo que la fase rica en PC estaría logrando promover la formación y estabilización de múltiples crazes, aspecto corroborado al apreciarse el típico patrón “*mackerrel*” de propagación y aumento de las dimensiones y curvatura de la lúnula correspondiente a la etapa de propagación estable (lenta) inicial de la grieta.

Por su parte, las superficies de fractura para contenidos superiores de PC mostraron marcadas evidencias de descohesión de partícula sin deformación apreciable de la intercara matriz/partícula, lo que pone de manifiesto que dicha cavitación no es suficiente para relajar la triaxialidad del campo de tensiones locales, por lo que el vacío generado estaría actuando como grietas secundarias que afectan de forma negativa a la tenacidad del sistema.

En el caso de las mezclas PET/PHEB los parámetros de fractura ( $K_{Ic}$  y  $G_{Ic}$ ) disminuyen con el contenido de segunda fase, observándose un menor grado de desgarro junto con niveles de descohesión, indicativo de la supresión del mecanismo de cedencia por cizalladura que estaría aportando la matriz. Este hecho supondría que es el bajo nivel de adhesión interfacial alcanzado entre las fases (producto de la baja reactividad entre los componentes) y no el factor morfológico el que gobernaría el proceso, actuando la fase dispersa como defectos que contribuyen a la ruptura fibrilar de las crazes generadas con la consecuente formación de microgrietas prematuras.

Analizando el comportamiento de la fractura de los sistemas a **bajas velocidades de sollicitación**, las evidencias sustentan la aplicación de los postulados de la *Mecánica de la Fractura Post-Cedencia (PYFM)* mediante la técnica de *Trabajo esencial de Fractura (EWF)*. De acuerdo con este análisis el **término esencial** del trabajo de fractura ( $w_e$ ) del PET-1 se ubica en el rango de muestras con reducida cristalinidad y moderada orientación. En detalle, los valores de éste parámetro en la configuración de propagación de grieta paralela al flujo (PG-P) son inferiores a la configuración PG-T (transversal), disminuyendo en ambos casos y aumentando sus diferencias (anisotropía) con el aumento de la velocidad de ensayo ( $V_b$ ).

Estas tendencias se podrían atribuir a la orientación preferencial de las cadenas en la dirección de la aplicación de la carga (caso PG-T), mientras que la dependencia con  $V_b$  estaría marcada por un balance entre cómo la orientación molecular condiciona la capacidad de respuesta extensiva (cedencia) de la red de enredos moleculares que conlleva a la estricción (reducida a mayores  $V_b$ ) y la activación del proceso de *crystalización inducida por deformación* (favorecida a altas  $V_b$ ).

La consideración del **término no esencial** ( $\beta w_p$ ), y en especial la disminución observada en el **factor de forma**  $\beta$ , sustentan el planteamiento de la menor capacidad de estricción a mayores  $V_b$  lo que implicaría que la dinámica de los eventos moleculares involucrados en la etapa de propagación estable de grieta son determinantes en el comportamiento global de la fractura. Lo anterior se verifica al llevar a cabo la partición energética de eventos propuesta por Ferrer-Balas *et al.* [130,181] y encontrar que la componente esencial asociada a la iniciación ( $w_e^I$ ) permanece prácticamente constante en las diferentes condiciones de ensayo, mientras que la componente de propagación ( $w_e^{II}$ ) disminuye en ambas configuraciones al aumentar  $V_b$ , posiblemente como consecuencia de una transición de cedencia “extensiva” a “localizada”.

En la configuración PG-T de ambos sistemas se presenta una disminución del **término esencial** a mayor contenido de segunda fase, siendo más marcado en los sistemas PET/PHEB. Por su parte, en el caso de la PG-P las mezclas PET/PC presentan un incremento en este parámetro hasta un 10% de PC añadido, acompañado de una disminución de la anisotropía que aumenta conforme el contenido de PC lo hace; mientras que las mezclas PET/PHEB muestran un aumento paulatino de  $w_e$ , sin llegar a los valores alcanzados en PC05 y PC10, acentuándose la anisotropía con un dominio de PG-P sobre PG-T.

El **término no esencial** también exhibe una disminución con el contenido de cualquiera de las fases bisfenólicas en ambas configuraciones de propagación de grieta, siendo mucho más evidente en PG-P. Tal comportamiento puede estar asociado con la menor capacidad de estricción homogénea a medida que aumenta el contenido de segunda fase, predicha a partir del comportamiento de *reblandecimiento por deformación* en los ensayos de tracción. Las evidencias fractográficas obtenidas confirman este supuesto.

Las tendencias presentadas en ambos términos del trabajo de fractura son dependientes de las características morfológicas de las mezclas sin influencia apreciable del efecto de la *crystalización inducida por deformación* que podría estar aportando la matriz de PET-1. Para las mezclas PET/PC las variaciones en torno al 10% en peso de PC se relaciona con una transición morfológica de dispersión fina a estratificada altamente orientada. Esto haría que, en la configuración PG-P, las mezclas con mayor contenido de PC presentasen una mayor fracción de interfase descohesionada en el plano de propagación de grieta, iniciando su propagación de forma prematura. En el caso PG-T la existencia de los dominios PC actuarían como “reforzante” o estabilizador de la propagación al presentarse la cedencia de estos.

En el caso de las mezclas PET/PHEB son la densidad volumétrica y tamaño de fase dispersa en función de la orientación del flujo los factores determinantes del comportamiento. El menor número y tamaño de partículas (más rígidas que el PC) en la configuración PG-T actuarían como impurezas rígidas acelerando el inicio de la propagación pero restringiendo

posteriormente el flujo plástico, mientras que en PG-P la mayor proporción de partículas descohesionadas estarían aliviando parcialmente la triaxialidad local pero por el contrario ofreciendo mayor restricción global al flujo plástico respecto a la configuración opuesta.

Al realizar el análisis de la partición del trabajo total de fractura en ambos sistemas de mezcla se logra establecer que la dinámica de los procesos moleculares de carácter irreversible durante la deformación que se presenta en el frente de avance de la grieta gobiernan el comportamiento global, en contraposición a lo observado en el PET-1.



## **CAPÍTULO 6:**

# **CONCLUSIONES**

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, para las condiciones de mezclado empleadas, el PC muestra la mayor efectividad en la modificación estructural, propiedades térmicas y mecánicas hasta un 10% en peso manteniendo los requerimientos ópticos (transparencia) en un nivel altamente satisfactorio.

En vista de las diferentes técnicas empleadas y análisis de resultados realizados, se cree pertinente presentar conclusiones específicas de acuerdo a los ámbitos estudiados:

### **ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO**

- Según las evidencias obtenidas mediante *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (ft-IR)* e *Índice de Fluidéz Volumétrico (MVR)* se puede establecer que en las condiciones mezclado empleadas ambos sistemas de mezcla son capaces de presentar reacciones de intercambio químico (transesterificación) que repercuten en el aumento de la masa molecular.
- Comparativamente, la velocidad de reacción en los sistemas PET/PC es mayor, promoviendo una extensión de cadenas mientras que el uso de PHEB requiere de mayores tiempos de procesamiento y/o temperaturas para apreciar los efectos de la transesterificación, que conducirían preferencialmente a la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamiento.
- A través de los ensayos de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y *Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA)* se corroboró la miscibilidad limitada entre los componentes base, independientemente de la fase bisfenólica empleada. En las mezclas con alto contenido de PC, una vez alcanzado cierto grado de transesterificación, se evidencia la mayor propensión a reaccionar que presenta la fase de PET-1 con la de PC que en la situación inversa.
- El mezclado reactivo con PC disminuye apreciablemente la capacidad de cristalización y estabilidad de las entidades cristalinas del PET-1. Por el contrario, la adición de PHEB en las condiciones de mezclado usadas ejerce una acción nucleante sobre el PET-1, atribuido a la migración de impurezas por difusión que actuarían como agentes nucleantes.

### **ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR FRACCIONAMIENTO TÉRMICO**

- La técnica de *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)* ha demostrado ser una herramienta prometedora en el análisis estructural de diferentes grados de PET permitiendo



explicar las sutiles diferencias en el comportamiento de cristalización. Comparativamente presenta una mejor resolución en tiempos de ensayo comparables, e inclusive hasta menores, respecto a otras técnicas de fraccionamiento térmico como *Cristalización por Pasos (SC)*. Tras su aplicación en los sistemas de mezclas preparados, se pudo establecer que:

- Las reacciones de intercambio en las mezclas PET/PC parecen darse con preferencia en los segmentos cristalizables de mayor tamaño.
- La acumulación de historia térmica impuesta por la técnica en las mezclas PET/PHEB llega a promover la transesterificación, sin cambios apreciables a nivel cualitativo en la distribución de las irregularidades respecto al PET-1
- Aparentemente la formación de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos por transesterificación tienen un mayor efecto sobre la segregación molecular que la formación de irregularidades (inserción de bloques) en cadena principal del polímero, para proporciones comparables de modificación estructural.
- La presencia de aire (oxígeno) en el medio de reacción (extrusora) parece promover la transesterificación en ambos sistemas, en particular, cuando hay un mayor contenido de fase bisfenólica.

### **CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA**

- La inspección realizada a través de *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* corrobora el carácter multifásico de los sistemas estudiados, cuyas características son dependientes tanto de la geometría bajo la cual se efectúe el moldeo de la pieza como de la fase bisfenólica empleada. Así es posible plantear que:
  - En las mezclas PET/PC se presenta una transición morfológica de “textura globular” a partícula de tamaño apreciable para las composiciones de mezcla con un 10 a 20% en peso, transición que se manifiesta en una morfología estratificada altamente biorientada para el caso de las placas (menores espesores de pieza).
  - En las mezclas PET/PHEB, independientemente del contenido de fase bisfenólica y geometría de pieza, la situación morfológica es de fina dispersión de partículas, sin evidencias de orientación preferencial, pero sí de densidad volumétrica y tamaño mayor en la dirección al flujo (particularmente en caso de placas).

### **CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

- En general, la adición de cualquiera de los polímeros bisfenólicos promueve un aumento de la resistencia mecánica (en términos de rigidez y tensión) y de tenacidad (energía para la ruptura) en las sollicitaciones a bajas velocidades (hasta 500 mm/min), manifestando una desviación positiva de la “Ley Aditiva de Mezclas” (LAM), más acusada en las mezclas PET/PC. Lo anterior permite considerar que por lo menos para estas características de sollicitación el grado de compatibilidad mecánica alcanzado entre los componentes es bueno.

- La adición de PC al PET-1 en las condiciones de mezclado aquí utilizadas promueve un aumento significativo de la resistencia al impacto por caída de dardo, mientras que el uso de PHEB en proporciones similares no produce modificación en esta característica.
- Al evaluar dicha respuesta en presencia de una entalla (impacto Charpy) todo parece indicar que el PC logra mejorar el comportamiento del sistema sólo hasta un 10 % en peso, mientras que la adición de PHEB la deteriora, intensificando inclusive la alta sensibilidad a la entalla.

## CARACTERIZACIÓN DE LA FRACTURA

### *Altas velocidades de sollicitación*

- El comportamiento exhibido por ambos sistemas en estas condiciones geométricas de sollicitación (SENB) permite llevar a cabo el estudio a través de los postulados de la *Mecánica de la Fractura Elástico-Lineal*. No obstante, los parámetros obtenidos sólo pueden ser considerados en condiciones de deformación plana para los sistemas PET/PHEB.
- El aumento de tenacidad en térmicos del parámetro  $K_Q$ , respecto al PET-1, sólo se logra hasta un 10% en peso de PC añadido como consecuencia de la acción promotora y estabilizadora con que actúa la fase dispersa que cavita. En el caso de las mezclas PET/PHEB la baja efectividad alcanzada en la adhesión parece favorecer la aparición de vacíos que actúan como frentes alternativos de propagación de grieta.

### *Bajas velocidades de sollicitación*

- La técnica del *Trabajo Esencial de Fractura* constituye una herramienta útil para la evaluación de la fractura en las condiciones geométricas de sollicitación utilizadas en este apartado (placas de 2 mm de espesor).
- En ambos sistemas se aprecia una disminución global de ambos términos (esencial y no esencial), siendo menos marcada para las mezclas con PC y que estaría relacionado con la disminución significativa de la capacidad de estricción de la zona externa al proceso de fractura
- El grado de anisotropía en el comportamiento a fractura observado en el PET-1 parece estar relacionado con la capacidad de *crystalización inducida por deformación*, especialmente favorecida por la orientación molecular impartida durante el moldeo de las probetas. Esta situación queda mitigada con la adición de bajos contenidos de PC al sistema (5 a 10%).
- De los métodos de partición energética existentes para un análisis detallado de las componentes energéticas involucradas en el proceso de fractura, el propuesto por Ferrer-Balas *et al.* muestra mayor coherencia con el comportamiento observado. De acuerdo con este, en las mezclas PET/PC la dinámica de los eventos moleculares que se presentan en la etapa de propagación de propagación parece gobernar el comportamiento global, aspecto que contrasta con el PET-1, donde es la etapa de inicio la que rige dicho comportamiento.
- En el caso de las mezclas PET/PHEB todas las evidencias indican que, independientemente

de la fracción de polímero modificante añadido, las características morfológicas de la fase dispersa hacen que actúe como “impurezas” rígidas intensificando las tensiones locales y restringiendo el flujo plástico del sistema.

## **RECOMENDACIONES Y POSIBLES ACCIONES FUTURAS**

Entre las muchas recomendaciones que pueden ser sugeridas sobre la base de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo doctoral, se pueden enumerar las siguientes:

De ámbito general:

- Llevar a cabo un estudio del mezclado de los componentes en régimen directo de producción de pieza (láminas o placas) en condiciones industriales de procesamiento (extrusión convencional mono husillo). Quizás este tipo de metodología requiera del uso de catalizadores específicos dado el limitado poder mezclador que presenta este tipo de equipos.
- Estudiar el efecto de la adición de aditivos *promotores/reguladores* de las reacciones de transesterificación así como *correctores* del amarillamiento que permitan ajustar las propiedades finales requeridas por el transformador/usuario.
- Realizar un análisis exploratorio de la aplicabilidad de estas mezclas en el reciclado PET proveniente de residuos industriales usando como agente modificante PC “grado óptico” recuperado.
- Extender el estudio de estas mezclas reforzadas con fibras o cargas minerales y hasta incorporación de modificadores sustanciales del comportamiento a la llama para la adecuación de la formulación a los requerimientos de ignifugación libre de halógenos.

De ámbito experimental:

- Evaluar el uso de técnicas que permita establecer de forma directa el grado de orientación obtenido en las placas inyectadas (ej. *Difracción de Rayos X*, espectroscopia *Raman* o *ft-IR Dicroica*).
- Evaluar las propiedades mecánicas a tracción de las placas de las mezclas para determinar la exacta influencia de la composición, morfología y orientación sobre los parámetros mecánicos obtenidos de estos ensayos y su correlación directa con los parámetros *EMF*.
- Realizar un estudio más detallado de la técnica *SSA* (modificación o reducción de pasos) en conjunción con otras técnicas de caracterización estructural (*SEC*, *RMN*, *TREF*, *Extracción Soxhlet preparativa*) que permita corroborar las observaciones aquí planteadas y extender su aplicación a otros sistemas de mezclas reactivos y polímeros susceptibles de ser analizados por técnicas similares (p. Ej. Poliamidas, Polímeros Acetálicos, etc.).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *El Sector de los Plásticos - Estadísticas, Situación, Perspectivas*, Anuarios: 1991, 1998, 1999, 2001 Barcelona (España): CENTRO ESPAÑOL DEL PLÁSTICOS (CEP), Departamento Técnico.
- [2] Paul DR y Barlow JW, "Polymer Blends: Introductory Overview and Future Developments". En: Solc K (ed.), *Polymer Compatibility and Incompatibility, Principles and Practices*, Vol. 2, 1er. Ed., MMI Press Symp. Ser. Nueva York (EE.UU.): Harwood Academic Publishers, 1982, p. 1-23
- [3] Paul DR, Barlow JW y Keskkula H, "Polymer Blends". En: Mark H, Bikales N, Overberger C y Menges J (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, vol. 12, 2da. Ed. Nueva York (EE.UU.): John Wiley & Sons Inc., 1987, p. 399-461
- [4] Utracki LA, "Economics of Polymer Blends", *Polym. Eng. Sci.* 1982; **22** (17): 1166-75.
- [5] Koning C, van Duin M, Pagnouille C y Jerome R, "Strategies for Compatibilization of Polymer Bleds", *Prog. Polym. Sci.* 1998; **23** (4): 707-57.
- [6] Marco Rocha C, "Mezclas Binarias de Polímeros. I. Consideraciones Generales", *Rev. Plast. Mod.* 1993; **65** (440): 149-57.
- [7] Olabisi O, Robeson LM y Shaw MT, *Polymer-Polymer Miscibility*, San Diego: Academic Press Inc. 1979, p. 1-3.
- [8] Walsh DJ, "Polymer Blends". En: Booth C y Price C (eds.), *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymer*, vol. 2, 1ra Ed. Londrés (Inglaterra): Pergamon Press plc., 1989, p. 135-54.
- [9] Utracki LA, *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*, Munich: Hansen Publishers 1989, p. 1-5, 29-65, 130-247.
- [10] Santana OO, *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 1997.
- [11] Michler GH y Starke J-U, "Investigations of Micromechanical and Failure Mechanisms of Toughened Thermoplastics by Electron Microscopy". En: Riew CK y Kinloch AJ (eds.), *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, Adv. Chem. Ser. 252, Washington (EE.UU.): American Chemical Society, 1996, p. 251-77.
- [12] Brydson JA, "Plastics Materials", 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 59-75, 556-79, 607, 718-23.
- [13] Jog JP, "Crystallization of Polyethyleneterephthalate", *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1995; **C35** (3): 531-53.
- [14] Medellín-Rodríguez FJ, Phillips PJ y Lin JS, "Melting Behavior of High-Temperature Polymers", *Macromolecules* 1996; **29** (23): 7941-501; Medellín-Rodríguez FJ, Phillips PJ, Lin JS y Campos R, "The Triple Melting Behavior of Poly(Ethylene Terephthalate): Molecular Weights Effects", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1997; **35** (11): 1757-74; y Medellín-Rodríguez FJ, Phillips PJ, Lin JS y Avila-Orta CA, "Triple Melting Behavior of Poly(Ethylene Terephthalate co-1,4-cyclohexylene dimethylene terephthalate) Random Copolyesters", *ibid.* 1998; **36** (5): 763-81.
- [15] Fann D-M, Huang SK y Lee J-Y, "DSC Studies on the Crystallization Characteristics of Poly(Ethylene Terephthalate) for Blow Molding Applications", *Polym. Eng. Sci.* 1998; **38** (2):

- 265-73.
- [16] Berti C, Bonora V, Pilati F y Fiorini M, “Reactive Blending of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycarbonate, 1: A Reappraisal of the Reactions Occurring During Melt-Mixing” y “..., 2: A Novel Route to Copoly(ester-ether)s”, *Makromol. Chem.* 1992; **193** (7): 1665-77 y 1679-86.
- [17] Nassar TR, Paul DR y Barlow JW, “Polyester-Polycarbonate Blends. II. Poly(Ethylene Terephthalate)”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1979; **23** (1): 85-99.
- [18] Makarewicz PJ y Wilkes GL, “Morphology Studies of the Liquid-Induced Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate): Effects of Polymer Blending, Nucleating Agents, and Molecular Weight”, *J. Appl. Polymer. Sci.* 1979; **23** (6): 1619-38.
- [19] Porter RS y Wang L-H, “Compatibility and Transesterification in Binary Polymer Blends”, *Polymer* 1992; **33** (10), 2019-30.
- [20] Golovoy A, Cheung M-F, Carduner KR y Rokosz MJ, “Control of Transesterification in Polyester Blends”, *Polym. Eng. Sci.* 1989; **29** (18): 1226-31.
- [21] Kotliar AM, “Interchange Reactions Involving Condensation Polymers”, *J. Polym. Sci.-Macromol. Rev.* 1981, **16** (1), 367-95.
- [22] Ou CF, “Interchange Reactions Between Poly(Ethylene Terephthalate) and its Copolyesters”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **68** (10): 1591-95.
- [23] Liao Z-L y Chang F-C, “Mechanical Properties of the Rubber-Toughened Polymer Blends of Polycarbonate (PC) and Poly(Ethylene Terephthalate) (PET)”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1994; **52** (8): 1115-27.
- [24] Wu J, Xue P y Mai Y-W, “Effect of Blending on the Morphology and Impact Toughness of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends”, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40** (3): 786-97.
- [25] Kollodge JS, “Bisphenol-A-Polycarbonate/Polyester Blends”, En: Salamone JC (ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia*, vol. 1 (A-B). Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc, 1996, p. 687-99.
- [26] Murff SR, Barlow JW y Paul DR, “Thermal and Mechanical Behavior of Polycarbonate-Poly(Ethylene Terephthalate) Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1984; **29** (11): 3231-40.
- [27] Chen X-Y y Birley AW, “A Preliminary Study of Blends of Bisphenol A Polycarbonate and Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Br. Polym. J.* 1985; **17** (4): 347-53.
- [28] Ahn TO, Lee S y Jeong HM, “Miscibility in Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Bisphenol A Carbonate)”, *Eur. Polym. J.* 1989; **25** (1): 95-8.
- [29] Hanrahan BD, Angell SR y Runt J, “Miscibility and Melting in Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Bisphenol-A-Carbonate) Blends”, *Polym. Bull.* 1986, **15** (5): 455-63.
- [30] Suzuki T, Tanaka H y Nishi T, “Miscibility and Transesterification in Bisphenol A Polycarbonate/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends”, *Polymer* 1989; **30** (7): 1287-97.
- [31] Wang LH, Huang Z, Hong T y Porter RS, “The Compatibility and Transesterification for Blends of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Bisphenol-A Carbonate)” y “Thin-Layer Chromatography of Copolyesters from Blends of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate”, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1990; **B29** (2-3): 155-69 y 171-83.
- [32] Zheng WG, Qi ZN y Wang FS, “Studies on the Transesterification of Polycarbonate/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends. I: Mechanisms and Extent of Reaction” y “..., II: Effect of Transesterification on the Compatibility and Crystallization Behaviour of the Blends”, *Polym. Int.* 1994; **34** (3): 301-6 y 307-11.
- [33] Ma DZ, Zhang GY, He YY, Ma JW y Luo XL, “Compatibilizing Effect of Transesterification Product Between Components in Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(Ethylene Terephthalate) Blend”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1999; **37** (21): 2960-72; y Zhang GY, Ma JW, Cui BX, Luo XL y Ma DZ, “Compatibilizing Effect of Transesterification Copolymers on Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(Ethylene Terephthalate) Blends”, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202**

- (5): 604-13.
- [34] Fakirov S, Sarkissova M y Denchev Z, “Sequential Reordering in Condensation Copolymers, 1. Melting- and Crystallization-Induced Sequential Reordering in Immiscible Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) with Polycarbonate and Polyarylate”, *Macromol. Chem. Phys.* 1996; **197** (9): 2837-67; y Denchev Z, Sarkissova M, Radusch HJ, Luepke T y Fakirov S, “... 4. Crystallization-Induced Sequential Reordering in Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Copolymers as Revealed by the Behavior of the Amorphous Phases”, *Ibid.* 1998; **199** (2): 215-21.
- [35] Fiorini M, Berti C, Ignatov V, Toselli M y Pilati F, “New Catalysts for Poly(Ethylene Terephthalate)-Bisphenol A Polycarbonate Reactive Blending”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995; **55** (8): 1157-63; y Marchese P, Celli A y Fiorini M, “Influence of the Activity of Transesterification Catalysts on the Phase Behavior of PC-PET Blends”, *Macromol. Chem. Phys.* 2002; **203** (4): 695-704.
- [36] Kwon SK y Chung IJ, “Reinforcement of Mechanical Properties of a Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycarbonate Blend by the Addition of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer”, *Polym. Eng. Sci.* 1995; **35** (4): 1137-44.
- [37] Abis L, Braglia R, Camurati I, Merlo E, Natarajan KM, Elwood D y Mylonakis SG, “Investigation of the Miscibility of Polycarbonate-Poly(Ethylene Terephthalate) Blends: Solid-State  $^1\text{H-NMR}$   $T_1$  Relaxation Time Measurements, Transmission Electron Microscopy, and Structure-Properties Relationship”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1994; **52** (10): 1431-45.
- [38] García M, Eguiazábal JI y Nazábal J, “Effects of Mixing Time on Phase Structure and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; **81** (1): 121-7.
- [39] Kong Y y Hay JN, “Miscibility and Crystallisation Behaviour of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends”, *Polymer* 2002; **43** (6): 1805-11.
- [40] Pesetskii SS, Jurkowski B y Koval VN, “Polycarbonate/Polyalkylene Terephthalate Blends: Interphase Interactions and Impact Strength”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; **84** (6): 1277-85.
- [41] Kim BK, Jeong HM y Lee YH, “Melt Rheology of Poly(Ethylene Terephthalate), Polyarylate, and Their Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1990; **40** (11-12): 1805-18.
- [42] Martínez JM, Eguiazábal JI y Nazábal J, “Phase Behavior and Mechanical Properties of Injection Molded Poly(Ethylene Terephthalate) / Polyarylate Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1992; **45** (7): 1135-43; y Martínez JM, Nazábal J y Eguiazábal JI, “Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyarylate Blends: Mixing and Interchange Reactions in Injection Molding”, *Ibid.* 1994; **51** (2): 223-230.
- [43] McCrum NG, Read BE y Williams G, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*. Nueva York (EE.UU.): Dover Publications Inc., 1991, p. 501-39.
- [44] Robeson LM y Furtek AB, “Miscible Blends of Poly(Butylene Terephthalate) and the Polyhydroxyether of Bisphenol A”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1979; **23** (3): 645-59.
- [45] Seymour RW y Zehner BE, “Compatibility of Blends of Polyesters with the Polyhydroxyether of Bisphenol A”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980; **18** (11): 2299-301.
- [46] Eguiazábal JI e Irui JJ, “Miscibility and Thermal Decomposition in Phenoxy/Poly(Ethylene Terephthalate) and Phenoxy/Poly(Butylene Terephthalate) Blends”, *Mat. Chem. Phys.* 1987; **18** (1-2): 147-54.
- [47] Cortázar M, Eguiazábal JI e Irui JJ, “Interchange Reactions in Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Hidroxy Ether of Bisphenol-A) Blends: Effect on Thermal Behaviour”, *Eur. Polym. J.* 1994; **30** (8): 901-4.
- [48] Choi GD, Kim SH, Jo WH, Rhim MS, “The Morphology and Mechanical Properties of Phenoxy/Liquid Crystalline Polymer Blends and the Effect of Transesterification”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995; **55** (4): 561-9.
- [49] Young RJ y Lovell PA, *Introduction to Polymers*, 2da. Ed. Londrés (EE.UU.): Chapman & Hall,

- 1996, p. 241-424.
- [50] Gedde UW, *Polymer Physics*, 1ra. Ed. Londrés (EE.UU.): Chapman & Hall, 1996, p. 77-98, 131-67, 216-37.
- [51] Riande E, Díaz-Calleja, Prolongo MG, Masegosa RM y Salom C, *Polymer Viscoelasticity (Stress and Strain in Practice)*. Nueva York (EE.UU.): Marcel Dekker Inc., 2000, p. 29-83, 454-695.
- [52] Chartoff RP, "Thermoplastic Polymers". En: Turi EA (ed.), *Thermal Characterization of Polymer Materials*, vol. 1, 2da. Ed. San Diego (EE.UU.): Academic Press Inc., 1997, p. 483-743.
- [53] Mathot VBF, "The Crystallization and Melting Region". En: Mathot VBF (ed.), *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Munich (Alemania): Carl Hanser Verlag/Hanser Publishers, 1994, p. 231-99.
- [54] Knight GW, "Polyethylene". En: Arends CB (ed.), *Polymer Toughening*. New York: Marcel Dekker Inc., 1996. p. 189-235.
- [55] Soares JBP y Hamielec AE, "Temperature Rising Elution Fractionation of Linear Polyolefins", *Polymer* 1995; **36** (8): 1639-54.
- [56] Xu J y Feng L, "Application of Temperature Rising Elution Fractionation in Polyolefins (Review)", *Eur. Polym. J.* 2000; **36** (5): 867-78.
- [57] Lodefier Ph, Jonas AM y Legras R, "Chemical Heterogeneity of Poly(Ethylene Terephthalate) as Revealed by Temperature Rising Elution Fractionation and Its Influence on Polymer Thermal Behavior: A Comparison with Poly(Ethylene Terephthalate-co-isophthalate)", *Macromolecules* 1999; **32** (21): 7135-39; y Lodefier Ph, Daoust D, Jonas AM, Legras R, "Sequences Distribution of Poly(Ethylene Terephthalate-Isophthalate) Copolymers: Experimental TREF Study and Numerical Simulation", *Macromol. Symp.* 1999; **148** (1): 59-75.
- [58] Müller AJ, Hernández ZH, Arnal ML y Sánchez JJ, "Successive Self-Nucleation/Annealing (SSA): A Novel Technique to Study Molecular Segregation During Crystallization", *Polym. Bull.* 1997; **39** (4): 465-72.
- [59] Adisson E, Ribeiro M, Deffieux A y Fontanille M, "Evaluation of the Heterogeneity in Linear Low-Density Polyethylene Comonomer Unit Distribution by Differential Scanning Calorimetry Characterization of Thermally Treated Samples", *Polymer* 1992; **33** (20): 4337-42.
- [60] Zhang M, Huang J, Lynch DT y Wanke S, "Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction". En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC)* 1998. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 2000-3.
- [61] Monrabal B, "Crystallisation Analysis Fractionation. A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins", *J. Appl. Polym. Sci.* 1994; **52** (4): 491-9.
- [62] Britto LJD, Soares JBP, Penlidis A y Monrabal B, "Polyolefin Analysis by Single-Step Crystallization Fractionation", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1999; **37** (6): 539-52; y Pasch H, Brull R, Wahner U y Monrabal B. "Analysis of Polyolefin Blends by Crystallization Analysis Fractionation", *Macromol. Mat. Eng.* 2000; **279** (6): 46-51.
- [63] Gray AP y Casey K, "Thermal Analysis and the Influence of Thermal History on Polymer Fusion Curves", *Polym. Lett.* 1964; **2** (4): 381-8.
- [64] Varga J, Menczel J y Solti A, "Memory Effect of Low-Density Polyethylene Crystallized in Stepwise Manner", *J. Therm. Anal.* 1976; **10** (3): 433-40.
- [65] Varga J, Menczel J y Solti A, "The Melting of High-Pressure Polyethylene Subjected to Stepwise Heat Treatment", *J. Therm. Anal.* 1979; **17** (2): 333-42.
- [66] Schouterden P, Groenickx G, Van des Heijden B y Jansen F, "Fractionation and Thermal Behaviour of Linear Low Density Polyethylene" *Polymer* 1987; **28** (12): 2099-104.
- [67] Kamiya T, Ishikawa N, Kambe S, Ikegami N, Nishibu H y Hattori T., "Comonomer Distribution

- Analysis of LLDPE Using Stepwise Isothermal Segregation Technique by DSC” En: Proceedings del 48th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1990. Texas (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 871-3.
- [68] Keating MY y McCord EF, “Evaluation of the Comonomer Distribution in Ethylene Copolymers Using DSC Fractionation”, *Thermochim. Acta* 1994; **243** (2): 129-45; Chiu FC, Keating MY y Cheng SZD, “Molecular Segmental Segregation Effect on the Melting Behaviour and Morphology of Linear Low Density Polyethylene”. En: Proceedings de 53th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1995. Massachusetts (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 1502-5; y Keating M, Lee IH y Wong CS, “Thermal Fractionation of Ethylene Polymers in Packaging Applications”, *Thermochim. Acta* 1996; **284** (1): 47-56.
- [69] Keating MY y Lee I-H, “Glass Transition, Crystallinity, Resin Stiffness, and Branch Distribution in Metallocene and Ziegler-Natta Ethylene 1-Olefins”, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1999; **B38** (4): 379-401; Chiu FC, Wang Q, Fu Q, Honigfort P, Cheng SZD, Hsiao BS, Yeh FJ, Keating MY, Hsieh ET y Tso CC, “Structural and Morphological Inhomogeneity of Short-Chain Branched Polyethylenes in Multiple-Step Crystallization”, *Ibid.* 2000; **B39** (3): 317-31; y Liu W, Kim S, Lopez J, Hsiao B, Keating MY, Lee LH, Landes B y Stein RS., “Structural Developments During Thermal Fractionation of Polyethylenes”, *J. Therm. Anal. Cal.* 2000; **59** (1-2): 245-55.
- [70] Mara JJ y Menard KP, “Characterisation of Linear Low Density Polyethylene by Temperature Rising Elution Fractionation and by Differential Scanning Calorimetry”, *Acta Polym.* 1994; **45** (5): 378-80.
- [71] Balbontin G, Camurati I, Dall’Occo T, Finotti A, Franzese R y Vecellio G, “Determination of 1-Butene Distribution in LLDPE by DSC Analysis after Thermal Fractionated Crystallisation”, *Angew. Makromol. Chem.* 1994; **219** (Jun): 139-60.
- [72] P. Starck, “Studies of the Comonomer Distributions in Low Density Polyethylenes Using Temperature Rising Elution Fractionation and Stepwise Crystallization by DSC”, *Polym. Inter.* 1996; **40** (2): 111-22; Lehtinen C, Starck P y Löfgren B., “Co- and Terpolymerizations of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins with Metallocenes” *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1997; **35** (2): 307-18; y Pietikäinen P, Starck P y Seppälä JV, “Characterization of Comonomer Distributions in Ethylene/Diene Copolymers by  $^{13}\text{C}$ -NMR, and Using the Segregation Fractionation Technique by DSC and DMTA”, *Ibid.* 1999; **37** (14): 2379-89.
- [73] Jokela K, Väänänen A, Torkkeli M, Starck P, Serimaa R, Löfgren B, Seppälä J, “Differential Scanning Calorimetry, Small-Angle X-Ray Scattering, and Wide-Angle X-Ray Scattering on Homogeneous and Heterogeneous Ethylene- $\alpha$ -Copolymers”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2001; **39** (16): 1860-75; y Starck P y Löfgren B, “Thermal Properties of Ethylene/Long Chain  $\alpha$ -Olefin Copolymers Produced by Metallocenes”, *Eur. Polym. J.* 2002; **38** (1): 97-107.
- [74] Wolf B, Kening S, Klopstock J y Miltz J, “Thermal Fractionation and Identification of Low-Density Polyethylenes”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; **62** (9): 1339-45.
- [75] Shanks RA y Drummond K, “Thermal Fractionation of Polyethylenes Using DSC”. En: Proceedings de 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 2004-6; Shanks RA y Amarasinghe G, “Comonomer Distribution in Polyethylenes Analysed by DSC After Thermal Fractionation” *J. Therm. Anal. Cal.* 2000; **59** (1-2): 471-82; y Cser F, Hopewell JL, Tajne K y Shanks RA, “Reversed Annealing of Thermal Fractionated Polyethylenes by TMDSC”, *Ibid.* 2000; **61** (3): 687-700.
- [76] Gueugnaut D y Rousselot D, “Detection of Divergences in Polyethylene Resins Fabrication by Means of the Modified Stepwise Isothermal Segregation Technique”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **73** (11): 2103-12.
- [77] Vandermiers C, Moulin J-F, Damman P y Dosière M, “Characterization of Molecular Heterogeneities of LLDPE by Multiple Crystallization-Dissolution Steps”, *Polymer* 2000; **41** (8): 2915-23.



- [78] Xu J, Xu X y Feng L, “Short Chain Branching Distributions of Metallocene-Based Ethylene Copolymers”, *Eur. Polym. J.* 2000; **36** (4): 685-93; Xu J, Xu X, Feng L, Chen L, Chen W, “Characterization of Intramolecular Composition Heterogeneity of Metallocene-Based and Conventional Ethylene-Butene Copolymers using TREF/DSC”, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202** (6): 1524-30; y Xu J, Xu X, Chen L, Feng L, Chen W, “Effect of Composition Distribution on Miscibility and Co-Crystallization Phenomena in the Blends of Low Density Polyethylene with Conventional and Metallocene-Based Ethylene-Butene Copolymers”, *Polymer* 2001; **42** (8): 3867-74.
- [79] Fu Q, Chiu F-C, He T, Liu J y Hsieh ET, “Molecular Heterogeneity of Metallocene Short-Chain Branched Polyethylenes and Their Fractions”, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202** (6): 927-32; y Zhang F, Fu Q, Lü T, Huang H y He T, “Improved Thermal Fractionation Technique for Chain Structure Analysis of Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymers”, *Polymer* 2002; **43** (2): 1031-4.
- [80] Czaja K, Sacher B y Bialek M, “Studies of Intermolecular Heterogeneity Distribution in Ethylene/1-Hexene Copolymers Using DSC Method”, *J. Therm. Anal. Cal.* 2002; **67** (3): 547-54.
- [81] Shanks RA y Amarasinghe G, “Crystallisation of Blends of LLDPE with Branched VLDPE”, *Polymer* 2000; **41** (12): 4579-87; Chen F, Shanks RA y Amarasinghe G, “Crystallisation of Single-Site Polyethylene Blends Investigated by Thermal Fractionation Techniques”, *Ibid.* 2001; **42** (10): 4579-87; y Drummond KM, Hopewell JL y Shanks RA, “Crystallization of Low-Density Polyethylene- and Linear Low-Density Polyethylene-Rich Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; **78** (5): 1009-16.
- [82] Fillon B, Wittman JC, Lotz B y Thierry A, “Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene ( $\alpha$ -Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1993; **31** (10): 1383-93 y “Self-Nucleation and Enhanced Nucleation of Polymers. Definition of a Convenient Calorimetric Efficiency Scale and Evaluation of Nucleating Additives of Isotactic Polypropylene ( $\alpha$ -Phase)”, *ibid.* 1993; **31** (10): 1395-405.
- [83] Zhang MQ, Lynch DT y Wanke SE, “Characterization of Commercial Linear Low-Density Polyethylene by TREF-DSC and TREF-SEC Cross-Fractionation”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; **75** (7): 960-7; y Zhang MQ, Lynch DT, Wanke SE, “Effect of Molecular Structure Distribution on Melting and Crystallization Behavior of 1-Butene/Ethylene Copolymers”, *Polymer* 2001; **42** (7): 3067-75.
- [84] Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E y Urbina de Navarro C, “Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization”, *J. Therm. Anal. Cal.* 2000; **59** (1-2): 451-70.
- [85] Sánchez JJ, Cañizares R, Gordillo A y Santana OO, “Uso del Fraccionamiento Térmico en la Caracterización de Polímeros Semicristalinos. 1. Técnicas: Cristalización por Pasos (SC) vs. Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)”, a ser remitido a *Rev. Plast. Mod.* 2003.
- [86] Márquez L, Rivero I y Müller AJ, “Application of SSA Calorimetric Technique to Characterize LLDPE Grafted with Diethyl Maleate”, *Macromol. Chem. Phys.* 1999; **200** (2): 330-37.
- [87] Arnal ML, Hernández ZH, Matos M, Sánchez JJ, Méndez G, Sánchez A y Müller AJ, “Use of the SSA Technique for Polyolefin Characterization”, En: *Proceedings de 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC)* 1998. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 2007-11.
- [88] Karam A, Jimeno M, Lezama J, Catarí E, Figueroa A y Rojas de Gáscue B, “Ethylene Polymerization by  $\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ti}(\text{OCH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$  Complexes”, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001; **176** (1-2): 65-72; y Rojas de Gáscue B, Méndez B, Manosalva JL, Lopez L, Ruiz Santa Quiteria y Muller AJ, “Experimental Analysis of the Grafting Products of Diethyl Maleate onto Linear and Brached Polyethylenes”, *Polymer* 2002; **43** (8): 2151-59.
- [89] Rochefort Neto OI, Mauler RS y de Souza RF, “Influence of Hydrogen on the Polymerization of Ethylene with Nickel- $\alpha$ -diimine Catalyst”, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202** (17): 3432-36.
- [90] Paolini Y, Ronca G, Feijoo JL, Da Silva E, Ramírez J y Müller AJ, “Application of the SSA

- Calorimetric Technique to Characterize an XLPE Insulator Aged Under Multiple Stresses”, *Macromol. Chem. Phys.* 2001; **202** (9): 1339-47.
- [91] Arnal ML, Sánchez JJ y Müller AJ, “Applications of Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) in Polyolefin Blends Characterization”. En: Proceedings del 57th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1999. Nueva York (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, p. 2329-33; y “Miscibility of Linear and Branched Polyethylene Blends by Thermal Fractionation: Use of the Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA) Technique”, *Polymer* 2001; **42** (16): 6877-90.
- [92] Tanem BS, Stori A., “Blends of Single-Site Linear and Branched Polyethylene. I. Thermal Characterisation”, *Polymer* 2001; **42** (12): 5389-99.
- [93] Balsamo V, Müller AJ y Stadler R, “Antinucleation Effect of the Polyethylene Block on the Polycaprolactone Block in ABC Tribloc Copolymers”, *Macromolecules* 1998; **31** (22): 7756-63.
- [94] Arnal ML y Müller AJ, “Fractionated Crystallisation of Polyethylene and Ethylene/a-Olefin Copolymers Dispersed in Immiscible Polystyrene Matrices”, *Macromol. Chem. Phys.* 1999; **200** (11): 2559-76.
- [95] Sabino MA, Feijoo JL y Müller AJ, “Crystallisation and Morphology of Neat and Degraded Poly(*p*-Dioxanone)”, *Polym. Degr. Stabil.* 2001; **73** (3): 541-47.
- [96] Kravchenko RL, Sauer BB, Scott McLean R, Keating MY, Cotts PM y Kim YH, “Morphology Investigation of Stereoblock Polypropylene Elastomer”, *Macromolecules* 2000; **33** (1): 11-3.
- [97] Ko TY y Woo EM, “Changes and Distribution of Lamellae in the Spherulites of Poly(Ether Ether Ketone) upon Stepwise Crystallization”, *Polymer* 1996; **37** (7): 1167-75.
- [98] Woo EM y Ko TY, “A Differential Scanning Calorimetry Study on Poly(Ethylene Terephthalate) Isothermally Crystallized at Stepwise Temperatures: Multiple Melting Behaviour Re-Investigated”. *Colloid Polym. Sci.* 1996; **274** (4): 309-15.
- [99] Holdsworth PJ y Turner-Jones A, “The Melting Behaviour of Heat Crystallized Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Polymer* 1971; **12** (3): 195-208.
- [100] Zhou C y Clough SB, “Multiple Melting Endotherms of Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Polym. Eng. Sci.* 1988; **28** (2): 65-68.
- [101] Al Raheil IAM, “The Rate of Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry”, *Polym. Int.* 1994; **35** (2): 189-95.
- [102] Qiu G, Tang Z-L, Huang N-X y Gerking L, “Dual Melting Endotherms in the Thermal Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate)”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **69** (4): 729-42.
- [103] Tan S, Su A, Li W y Zhou E, “The Crystallization Behavior of the Metastable Melts of Poly(Ethylene Terephthalate) from the Multiple Melting Process”, *Macromol. Rapid Commun.* 1998; **19** (1): 11-4.
- [104] Frank WP y Zachmann HG, “Einfluß des Diäthylenglykolgehalts auf die Kristallisation und das Schmelzen von Polyäthylenterephthalat (Effect of Diethylene Glycol Content on the Crystallization and Melting of Polyethylene Terephthalate)”, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1977; **62**: 88-92.
- [105] Fakirov S, “Effect of Chain Composition of PET on Small-Angle X-Ray Scattering”, *Polymer* 1980; **21** (4): 373-5.
- [106] Fakirov S, Seganov H y Kurdowa E, “Effect of Chain Composition on Poly(Ethylene Terephthalate) Structure and Properties”, *Makromol. Chem.* 1981; **182** (1): 185-97.
- [107] Lawton EL, “Nucleation of Crystallization of Polyester by Catalyst Remnants - A Review”, *Polym. Eng. Sci.* 1985; **25** (6): 348-354.
- [108] Yu TY, Bu HH, Chen JH, Mei JB y Hu JL, “The Effect of Units Derived from Diethylene Glycol on Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)”, *Makromol. Chem.* 1986; **187** (11): 2697-709.

- [109] Holland BJ y Hay JN, "Analysis of Comonomer Content and Cyclic Oligomers of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Polymer* 2002; **43** (6): 1797-804.
- [110] Kollodge JS y Porter RS, "Phase Behavior and Transreaction Studies of Model Polyester/Bisphenol-A Polycarbonate Blends. 2. Molecular Weight, Composition, and End-Group Effects" y "... 3. Midchain and Alcoholysis Reactions", *Macromolecules* 1995; **25** (12): 4097-105 y 4106-115.
- [111] Godard P, Dekoninck JM, Devlesaver V y Devaux J, "Molten Bisphenol-A Polycarbonate-Poly(Ethylene Terephthalate) Blends. I. Identification of the Reactions" y "... II. Kinetics of the Exchange Reaction", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1986; **24** (12): 3301-13 y 3315-24.
- [112] Montaudo G, Puglisi C y Samperi F, "Mechanism of Exchange in PBT/PC and PET/PC Blends. Composition of the Copolymer Formed in the Melt Mixing Process", *Macromolecules* 1998; **31** (3): 650-61.
- [113] Zhang ZP, Xie YJ y Ma DZ, "Relationship Between Miscibility and Chemical Structures in Reactive Blending of Poly(Bisphenol A Carbonate) and Poly(Ethylene Terephthalate)", *Eur. Polym. J.* 2001; **37** (10): 1961-6.
- [114] Pilati F, Marianucci E y Berti C, "Study of the Reactions Occurring during Melt Mixing of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polycarbonate", *J. Appl. Polym. Sci.* 1985; **30** (3): 1267-75.
- [115] Henrichs PM, Tribone J y Massa DJ, "Blend Miscibility of Bisphenol A Polycarbonate and Poly(Ethylene Terephthalate) as Studied by Solid-State High-Resolution <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy", *Macromolecules* 1988; **21** (5): 1282-91.
- [116] Ignatov VN, Carraro C, Tartari V, Pippa R, Scapin M, Pilati F, Berti C, Toselli M y Fiorini M, "Reactive Blending of Commercial PET and PC with Freshly Added Catalysts", *Polymer* 1996; **37** (26): 5883-7; "PET/PC Blends and Copolymers by One-Step Extrusion: 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends" y "... 2. Influence of the Initial Polymer Composition and Type of Catalyst", *ibid.* 1997; **38** (1): 195-200 y 201-5; Fiorini M, Pilati F, Berti C, Toselli M y Ignatov V, "Reactive Blending of Poly(Ethylene Terephthalate) and Bisphenol-A Polycarbonate: Effect of Various Catalysts and Mixing Time in the Extent of Exchange Reactions", *Ibid.* 1997; **38** (2): 413-9.
- [117] Kinloch AJ y Young RJ, *Fracture Behaviour of Polymers*. Londrés (Inglaterra): Applied Science Publisher, 1983, p. 18-371, 421-71.
- [118] Ward IM y Hadley DW, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons, Inc. 1996, p. 84-108, 173-93, 213-99.
- [119] McCrum NG, Buckley CP y Bucknall CB, *Principles of Polymer Engineering*. Oxford (Inglaterra): Oxford University Press, 1991, p. 101-208.
- [120] Brown N, "Yield Behavior of Polymers". En: Brostow W y Corneliusen RD (eds.), *Failure of Plastics*. Munich (Alemania): Hanser Publishers, 1986, p. 99-118
- [121] Crist B, "Plastic Deformation of Polymers". En: Cahn RW, Haasen P y Kramer EJ (eds.), *Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment)*. Vol. 12: Structure and Properties of Polymers. Weinheim/New York (Alemania/EE.UU.): VCH Verlagsgesellschaft mbH/VCH Publishers Inc., 1993, p. 427-69; y "Yield Processes in Glassy Polymers". En: Haward RN y Young RJ (eds.), *The Physics of Glassy Polymers*. 2da. Ed. Londrés (Inglaterra): Chapman & Hall, 1997, p. 155-212.
- [122] Donald AM, "Crazing". En: Haward RN y Young RJ (eds.), *The Physics of Glassy Polymers*. 2da. Ed. Londrés (Inglaterra): Chapman & Hall, 1997, p. 295-341.
- [123] Narisawa I e Yee AF, "Crazing and Fracture of Polymers". En: Cahn RW, Haasen P y Kramer EJ (eds.), *Materials Science and Technology (A Comprehensive Treatment)*. Vol. 12: Structure and Properties of Polymers. Weinheim/New York (Alemania/EE.UU.): VCH Verlagsgesellschaft mbH/VCH Publishers Inc., 1993, p. 699-765.

- [124] Bucknall CB, "Rubber Toughening". En: Haward RN y Young RJ (eds.), *The Physics of Glassy Polymers*. 2da. Ed. Londrés (EE.UU.): Chapman & Hall, 1997, p. 363-412.
- [125] Williams JG, "Fracture Mechanics". En: Haward RN y Young RJ (eds.), *The Physics of Glassy Polymers*. 2da. Ed. Londrés (Inglaterra): Chapman & Hall, 1997, p. 343-62; "Introduction to Linear Elastic Fracture Mechanics". En: Moore DR, Pavan A y Williams JG (eds.), *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. ESIS Publication 28, 1era. Ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Ltd, 2001, p. 3-10; y "Introduction to Elastic-Plastic Fracture Mechanics", *ibid.*, p. 119-122.
- [126] Hale GE y Ramsteiner F, "J-Fracture Toughness of Polymer at Slow Speed". En: Moore DR, Pavan A y Williams JG (eds.), *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. ESIS Publication 28, 1era. Ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Ltd, 2001, p. 123-57.
- [127] Paris PC, Tada H, Zahoor A y Ernst H, *Elastics-Plastics Fracture*, ASTM STP 668. Philadelphia (EE.UU.): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997, p. 5.
- [128] Dekkers MEJ y Hobbs SY, "Ductile Tearing Instability in Some Engineering Thermoplastic Blends", *Polym. Eng. Sci.* 1987; **27** (15): 1164-69.
- [129] Karger-Kocsis J, "Fracture and Fatigue Behavior of Semicrystalline Polymers as a Function of Microstructural and Molecular Parameters". En: Cunha AM y Fakirov S (eds.), *Structure Development During Polymer Processing*, NATO-ASI Serie E: Applied Science 370. Dordrecht (Holanda): Kluwer Academic Publ. 2000, p. 163-79 (Proceedings de la conferencia en *Structure Development un Processing for Polymer Property Enhancement* 1999. Cunmiha (Portugal): NATO Advanced Study Institute).
- [130] Ferrer Balas D, *Aplicación del Método del Trabajo Esencial de Fractura al Estudio de Films de Polipropileno y de Copolímeros Propileno-Etileno en Bloques*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2001; Ferrer D, Maspoch MLI, Santana O y Martínez AB, "Influencia de las Variables de Ensayo sobre el Trabajo Esencial de Fractura en Films de Polipropileno". En: Proceedings de los *Anales de Mecánica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el *XV Encuentro del GEF* 1998, vol. 15. Zamora (España): Grupo Español de Fractura GEF, p. 150-5 ; y Maspoch MLI, Ferrer D, Gordillo A, Santana OO y Martínez AB; "Effect of the Specimen Dimensions and the Test Speed on Fracture of iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **73** (2): 177-87.
- [131] Broberg KB, "Critical Review of Some Theories in Fracture Mechanics", *Int. J. Fract.* 1968; **4** (1): 11-18; y "On Stable Crack Growth", *J. Mech. Phys. Solids*. 1975; **23** (3): 215-37.
- [132] Cotterell B y Reddel JK, "The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture", *Int. J. Fract.* 1977; **13** (3): 267-77.
- [133] Mai Y-W y Cotterell B, "On the Essential Work of Ductile Fracture in Polymers", *Int. J. Fract.* 1986; **32** (2): 105-25.
- [134] Yap OF, Mai Y-W y Cotterell B, "Thickness Effect on Fracture in High Impact Polystyrene", *J. Mat. Sci.* 1983; **18** (3): 657-68.
- [135] Mai Y-W, Cotterell B, Horlyck R y Vigna G, "The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture of Linear Polyethylenes", *Polym. Eng. Sci.* 1987; **27** (11): 804-9.
- [136] Clutton EQ, "ESIS-TC4 Experience with the Essential Work of Fracture Method". En: Williams JG y Pavan A (eds.), *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*. ESIS Publication 27, 1era. Ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Ltd, 2000, p. 187-99. (Proceedings de publicaciones seleccionadas presentadas en el *2do ESIS-TC4 Conference on Fracture, Composites, and Adhesives* 1999. Les Diablerets (Suiza): European Structural Integrity Society); y "Essential Work of Fracture" En: Moore DR, Pavan A y Williams JG (eds.), *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. ESIS Publication 28, 1era. Ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Ltd, 2001, p. 177-95.

- [137] Karger-Kocsis J, "How Does "Phase Transformation Toughening" Work in Semicrystalline Polymers?", *Polym. Eng. Sci.* 1996; **36** (2): 203-210; y "For What Kind of Polymer is the Toughness Assessment by the Essential Work Concept Straightforward?", *Polym. Bull.* 1996; **37** (1): 119-26.
- [138] Mai Y-W, "Discussion of Impact Fracture Parameters in Ductile Polymers", *Polym. Comm.* 1989; **30** (11): 330-31; y Mai Y-W y Powell P, "Essential Work of Fracture and J-Integral Measurements for Ductile Polymers", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1991; **29** (7): 785-93.
- [139] Wu J y Mai Y-W, "The Essential Fracture Work Concept for Toughness Measurement of Ductile Polymers", *Polym. Eng. Sci.* 1996; **36** (18): 2275-88; y Ching ECY, Poon WKY, Li RKY y Mai Y-W, "Effect of Strain Rate on the Fracture Toughness of Some Ductile Polymers Using the Essential Work of Fracture (EWF) Approach", *Ibid.* 2000; **40** (12): 2558-68.
- [140] Santana OO, MasPOCH MLI y Martínez AB, "Plane Strain Essential Work of Fracture in SENB Geometry at Low and High Rates of PC/ABS Blends", *Polym. Bull.* 1997; **39** (4): 511-8.
- [141] Hashemi S, "Ductile Fracture of Polyester Films", *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* 1993; **20** (4): 229-37; Arkhireyeva A y Hashemi S, "Influence of Temperature on Plane Stress Ductile Fracture of Poly(Ethylene Terephthalate) Film" y "Determination of Fracture Toughness of Poly(Ethylene Terephthalate) Film by Essential Work of Fracture and J Integral Measurements", *Plast. Rubber Compos.* 2001; **30** (3): 125-31 y (7) 337-50.
- [142] Karger-Kocsis J y Czigány T, "On the Essential and Non-Essential Work of Fracture of Biaxial-Oriented Filled PET Film", *Polymer* 1996; **37** (12): 2433-8; y Karger-Kocsis J, "Molecular Dependence of the Fracture Behavior of Amorphous Copolyesters". En: Fakirov S (ed.), *Handbook of Thermoplastics Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites*. Weinheim (Alemania): Wiley-VCH 2002.
- [143] Vu-Khanh T, "Impact Fracture Characterization of Polymer with Ductile Behavior", *Theor. Appl. Fract. Mech.* 1994; **21** (2): 83-90.
- [144] Karger-Kocsis J, "Microstructural and Molecular Dependence of the Work of Fracture Parameters in Semicrystalline and Amorphous Polymer Systems". En: Williams JG y Pavan A (eds.), *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*. ESIS Publication 27, 1era. Ed. Amsterdam (Holanda): Elsevier Science Ltd, 2000, p. 213-30. (Proceedings de publicaciones seleccionadas presentadas en el 2do ESIS-TC4 Conference on Fracture, Composites, and Adhesives 1999. Les Diablerets (Suiza): European Structural Integrity Society).
- [145] Karger-Kocsis J y Ferrer-Balas D, "On the Plane-Strain Essential Work of Fracture of Polymer Sheets", *Polym. Bull.* 2001; **46** (6): 507-12.
- [146] Pegoretti A, Marchi A y Riccò T, "Determination of the Fracture Toughness of Thermoformed Polypropylene Cups by the Essential Work Method", *Polym. Eng. Sci.* 1997; **37** (6): 1045-52.
- [147] Tordjeman Ph, Robert C, Marin G y Gerard P, "The Effect of  $\alpha$ ,  $\beta$  Crystalline Structure on the Mechanical Properties of Polypropylene", *Eur. Phys. J. E* 2001; **4** (4): 459-65.
- [148] Fayolle B, Audouin L y Verdu J, "Initial Steps and Embrittlement in the Thermal Oxidation of Stabilised Polypropylene Flms", *Polym. Degr. Stabil.* 2002; **75** (1): 123-29.
- [149] MasPOCH MLI, Santana OO, Grandó J, Ferrer D y Martínez AB, "The Essential Work of Fracture of a Thermoplastic Elastomer", *Polym. Bull.* 1997; **39** (2): 249-55.
- [150] MasPOCH MLI, Gámez-Pérez J, Gordillo A, Sánchez-Soto M y Velasco JI, "Characterization of Injected EPBC Plaques Using the Essential Work of Fracture (EWF) Method", *Polymer* 2002; **43** (15): 4177-83.
- [151] Ferrer D, MasPOCH MLI, Santana OO y Martínez AB, "Caracterización Mecánica de Films de Polietileno", *Rev. Plast. Mod.* 1997; **74** (496): 369-76; y Cañizares R, Serrano P, Sánchez JJ, Gordillo A, Salazar D y Santana OO, "Influencia de las Condiciones de Procesamiento en el Comportamiento a Fractura de Películas de LLDPE Evaluado Mediante Trabajo Esencial de Fractura (EWF)". En: Proceedings de los *Anales de Mecánica de la Fractura*, texto de las

- comunicaciones presentadas en el *XIX Encuentro del GEF* 2002, vol. 19A. Girona (España): Grupo Español de Fractura GEF, p. 153-8.
- [152] MasPOCH MLI, HéNault V, Ferrer-Balas D, Velasco JI y Santana OO, “Essential Work of Fracture on PET Films: Influence of the Thickness and the Orientation”, *Polym. Test.* 2000; **19** (5): 559-68; y Monedero MT, Gámez-Pérez J, Velasco JI y MasPOCH MLI, “Efecto del Recocido en Films de PET sobre el Comportamiento a la Fractura”. En: Proceedings de los *Anales de Mecánica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el *XIX Encuentro del GEF* 2002, vol. 19A. Girona (España): Grupo Español de Fractura GEF, p. 175-80.
- [153] Casellas JJ, Frontini PM y Carella JM, “Fracture Characterization of Low-Density Polyethylenes by the Essential Work of Fracture: Changes Induced by Thermal Treatments and Testing Temperature”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1999; **74** (4): 781-96; y Fasce L, Bernal C, Frontini P y Mai Y-W, “On the Impact Essential Work of Fracture of Ductile Polymers”, *Polym. Eng. Sci.* 2001; **41** (1): 1-14.
- [154] Kwon JA y Truss RW, “The Work of Fracture in Uniaxial and Biaxial Oriented Unplasticised Polyvinylchloride Pipes”, *Eng. Fract. Mech.* 2002; **69** (5): 605-16; y Lau S-W y Truss RW, “The Essential Work of Fracture Through the Wall of a uPVC Pipe”, *J. Mat. Sci.* 2002; **37** (6): 1115-9.
- [155] Whittle AJ, Burford RP y Hoffman MJ, “Assessment of Strength and Toughness of Modified PVC Pipes”, *Plast. Rubber Compos.* 2001; **30** (9): 434-40.
- [156] Hashemi S, “Work of Fracture of PBT/PC Blend: Effect of Specimen Size, Geometry, and Rate of Testing”, *Polym. Eng. Sci.* 1997; **37** (5): 912-21.
- [157] Heino M, Hietaoja P, Seppälä J, Harmia T y Friedrich K, “Studies of Fracture Behavior of Tough PA6/PP Blends” *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; **66** (12): 2209-20.
- [158] Mouzakis DE, Stricker F, Mülhaupt R y Karger-Kocsis J, “Fracture Behaviour of Polypropylene/Glass Bead Elastomer Composites by Using the Essential Work of Fracture Method”, *J. Mat. Sci.* 1998; **33** (10): 2551-62; Mouzakis DE, Papke N, Wu JS y Karger-Kocsis J, “Fracture Toughness Assessment of Poly(Ethylene Terephthalate) Blends with Glycidyl Methacrylate Modified Polyolefin Elastomer Using Essential Work of Fracture Method”, *J. Appl. Polym. Sci.* 2001; **79** (5): 842-52; y Mouzakis DE, Mäder D, Mülhaupt R y Karger-Kocsis J, “Relationship Between Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Ethene-co-Butene Binary Blends with Various Butene Contents”, *J. Mat. Sci.* 2000; **35** (5): 1219-30.
- [159] Zheng. W, Leng Y y Zhu X, “Study on Fracture Toughness of Polypropylene-High Density Polyethylene-Copoly(Ethylene/Propylene/Diene) Ternary Blends Using Essential Work Concepts”, *Plast. Rubber Compos. Proces. Appl.* 1996; **25** (10): 490-94.
- [160] Giménez E, Lagarón JM, Gámez-Pérez J, Saura JJ y MasPOCH MLI, “Comportamiento Mecánico y a Fractura de Films Basados en Mezclas de un Copolímero de Etileno-Alcohol Polivínico (EVOH)”. En: Proceedings de los *Anales de Mecánica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el *XIX Encuentro del GEF* 2002, vol. 19A. Girona (España): Grupo Español de Fractura GEF, p. 169-74.
- [161] Wong SC y Mai YW, “Essential Fracture Work of Short Fiber Reinforced Polymer Blends”, *Polym. Eng. Sci.* 1999; **39** (2): 356-64.
- [162] Plucknett KP y Normand V, “Plane Stress Essential Work of Fracture of Pseudo-Ductile Gelatin/Maltodextrin Biopolymer Gel Composites”, *Polymer* 2000; **41** (18): 6833-41.
- [163] Arencón D y Velasco JI, “Tensile Behaviour and Fracture Toughness of EPDM Filled with Untreated and Silane-Treated Glass Beads”, *J. Mat. Sci.* 2001; **36** (1): 179-87.
- [164] Gray A, *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*. European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4 Group Task, 1993; y Clutton E, *Test Protocol for Essential Work of Fracture*, versión 5. Les Diablerets (Suiza): European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4 Group Task, 1993.
- [165] Hashemi S, “Determination of the Fracture of Polybutylene Terephthalate (PBT) Film by the

- Essential Work Method: Effect of Specimen Size and Geometry”, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40** (3): 798-808; “Temperature Dependence of Work of Fracture Parameters in Polybutylene Terephthalate (PBT)”, *Ibid.* 2000; **40** (6): 1435-46; “Deformation Rate Dependence of Work of Fracture Parameters in Polybutylene Terephthalate (PBT)”, *Ibid.* 2000; **40** (1): 132-8; y “Fracture of Polybutylene Terephthalate (PBT) Film”, *Polymer* 2002; **43** (14): 4033-41.
- [166] Chan WYF y Williams JG, “Determination of the Fracture Toughness of Polymeric Films by the Essential Work Method”, *Polymer* 1994; **35** (4): 1666-72.
- [167] Hashemi S, “Plane-Stress Fracture of Polycarbonate Films”, *J. Mat. Sci.* 1993; **28** (22): 6178-84; y “Temperature and Deformation Rate Dependence of the Work of Fracture in Polycarbonate (PC) Film”, *J. Mat. Sci.* 2000; **35** (23): 5851-6.
- [168] Hashemi S, “Fracture Toughness Evaluation of Ductile Polymeric Films”, *J. Mat. Sci.* 1997; **32** (6): 1563-73.
- [169] Ching ECY, Li RKY y Mai Y-W, “Effects of Gauge Length and Strain Rate on Fracture Toughness of Polyethylene Terephthalate Glycol (PETG) Film Using the Essential Work of Fracture Analysis”, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40** (2): 310-9.
- [170] Ferrer-Balas D, MasPOCH MLI, Martínez AB, Ching E, Li RKY y Mai Y-W, “Fracture Behaviour of Polypropylene Films at Different Temperatures: Assessment of the EWF Parameters”, *Polymer* 2001; **42** (6): 2665-74; Ferrer-Balas D, MasPOCH MLI, Martínez AB y Santana OO, “Influence of Annealing on the Microstructural, Tensile and Fracture Properties of iPP Films”, *Ibid.* 2001; **42** (4): 1697-705; y Ferrer-Balas D, MasPOCH MLI y Mai Y-W, “Fracture Behaviour of Polypropylene Films at Different Temperatures: Fractography and Deformation Mechanisms Studied by SEM”, *Polymer* 2002; **43** (10): 3083-91.
- [171] Paton CA y Hashemi S, “Plane-Stress Essential Work of Ductile Fracture for Polycarbonate”, *J. Mat. Sci.* 1992; **27** (9): 2279-90 y Hashemi S y Williams JG, “Temperature Dependence of Essential and Non-Essential Work of Fracture Parameters for Polycarbonate Film”, *Plast. Rubber Compos.* 2000; **29** (6): 294-302.
- [172] Arkhireyeva A y Hashemi S, “Fracture Behaviour of Polyethylene Naphthalate (PEN)”, *Polymer* 2002; **43** (2): 289-300.
- [173] Saleemi AS y Nairn JA, “The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers”, *Polym. Eng. Sci.* 1990; **30** (4): 211-8; y Liu C-H y Nairn JA, “Using the Essential Work of Fracture Method for Studying Physical Aging in Thin, Ductile, Polymeric Films”, *Ibid.* 1998; **38** (1): 188-93.
- [174] Levita G, Parisi L y Marchetti A, “The Work of Fracture in Semiductile Polymers”, *J. Mat. Sci.* 1994; **29** (17): 4545-53; Levita G, Parisi L y McLoughlin S, “Essential Work of Fracture in Polymer Films”, *Ibid.* 1996; **31** (6): 1545-53; y Levita G, Parisi L, Marchetti A y Bartolommei L, “Effects of Thickness on the Specific Essential Work of Fracture of Rigid PVC”, *Polym. Eng. Sci.* 1996; **36** (20): 2534-41.
- [175] Mouzakis DE, Karger-Kocsis J y Moskala EJ, “Interrelation Between Energy Partitioned Work of Fracture Parameters and the Crack Tip Opening Displacement in Amorphous Polyester Films”, *J. Mat. Sci. Lett.* 2000; **19** (18): 1615-19.
- [176] Karger-Kocsis J y Moskala EJ, “Relationship between Molecular and Plane-Stress Essential Work of Fracture Parameters in Amorphous Copolyesters”, *Polym. Bull.* 1997; **39** (4): 503-10; Karger-Kocsis J, Czigány T y Moskala EJ, “Thickness Dependence of Work of Fracture Parameters of an Amorphous Copolyester”, *Polymer* 1997; **38** (18): 4587-93; y Karger-Kocsis J, Czigány T y Moskala EJ, “Deformation Rate Dependence of the Essential and Non-Essential Work of Fracture Parameters in an Amorphous Copolyesters”, *Ibid.* 1998; **39** (19): 3939-44.
- [177] Karger-Kocsis J, “Toward Understanding the Morphology-Related Crack Initiation and Propagation Behavior in Polypropylene Systems as Assessed by the Essential Work of Fracture Approach”, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1999; **B38** (5-6): 635-46; Karger-Kocsis J y Varga J, “Effects

- of  $\alpha$ - $\beta$  Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; **62** (2): 291-300; Mouzakis DE, Gahleitner M y Karger-Kocsis J, “Toughness Assessment of Elastomeric Polypropylene (ELPP) by the Essential Work of the Fracture Method”, *Ibid.* 1998; **70** (5): 873-81; y Karger-Kocsis J y Bárány T, “Plane-Stress Fracture Behavior of Syndiotactic Polypropylenes of Various Crystallinity as Assessed by the Essential Work of Fracture Method”, *Polym. Eng. Sci.* 2002; **42** (7): 1410-19.
- [178] Karger-Kocsis J y Czigány T, “Strain Rate Dependence of the Work of Fracture Response of an Amorphous Poly(Ethylene-Naphthalate) (PEN) Films”, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40** (8): 1809-15; y Karger-Kocsis J y Moskala EJ, “Molecular Dependence of the Essential and Non-Essential Work of Fracture of Amorphous Films of Poly(Ethylene-2,6-Naphthalate) (PEN)”, *Polymer* 2000; **41** (16): 6301-10.
- [179] Karger-Kocsis J, Moskala EJ y Shang PP, “Work of Fracture and Strain-Induced Cold Crystallization Behavior of Amorphous Copolyester Sheets”, *J. Therm. Anal. Calor.* 2001; **63** (3): 671-8.
- [180] Arkhireyeva A, Hashemi S y O'Brien M, “Factors Affecting Work of Fracture of uPVC Film”, *J. Mat. Sci.* 1999; **34** (24): 5961-74; y Arkhireyeva A y Hashemi S, “Combined Effect of Temperature and Thickness on Work of Fracture Parameters of Unplasticized PVC Film”, *Polym. Eng. Sci.* 2002; **42** (3): 504-518.
- [181] Ferrer-Balas D, MasPOCH MLI, Martínez AB y Santana OO, “On the Essential Work of Fracture Method: Energy Partitioning of the Fracture Process in iPP Films”, *Polym. Bull.* 1999; **42** (1): 101-8.
- [182] Martínez AB, MasPOCH MLI, Ferrer-Ballas D, Velasco JI, Santana OO, Godillo A y Sánchez-Soto M, “Aplicación del Método del Trabajo Esencial de Fractura en Láminas y Películas de Plásticos”, En: Proceedings de los *Anales de Mecánica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el XVII Encuentro del GEF 2000, vol. 17. San Sebastián (España): Grupo Español de Fractura GEF, p. 249-62.
- [183] Hashemi S y O'Brien D, “The Essential Work of Plane-Stress Ductile Fracture of Poly(Ether-Ether Ketone)”, *J. Mat. Sci.* 1993; **28** (15): 3977-82.
- [184] Schumann H-D y Thiele UK, *Polyester Producing Plants (Principles and Technology)*. vol. 132. Landsberg/Lech (Alemania): Verlag Moderne Industrie 1996, p. 4-21.
- [185] Catálogo de especificaciones técnicas: *Lexan® profile*. Pittsfield (EE.UU.): GENERAL ELECTRIC, GE PLASTICS, 1999.
- [186] Catálogo de especificaciones técnicas: *Paphen™ Phenoxy Resins*. Rock Hill (EE.UU.): PHENOXY ASSOCIATES, joint-venture entre UNION CARBIDE y INCHEM CORPORATION, 1993; y PHENOXY SPECIALTIES Web-Home, una división de INCHEM CORPORATION, 2002. <http://www.phenoxy.com/about.htm>.
- [187] Hoja de especificaciones técnicas. Barcelona (España): CATALANA DE POLÍMERS S.L., 2000; y Base de datos de materiales MATWEB'S, Polymer Manufacturer Search: KOSA, 2002. <http://www.matweb.com/polymersupplier.htm>.
- [188] Norma ISO 3167:1993, *Plastics - Multipurpose Test Specimens*. Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1998.
- [189] Norma ISO 527-1:1993, *Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 1: General Principles*, y norma ISO 527-2:1993, *Plastics - Determination of Tensile Properties - Part 2: Test Conditions for Moulding and Extrusion Plastics*. Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1999.
- [190] Norma ASTM D 790M-92, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electric Insulating Materials [Metric]*. Filadelfia (EE.UU.): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997.



- [191] Norma ISO 179:1993, *Plastics – Determination of Charpy Impact Strength*; y Norma ISO 179-2:1997, *Plastics - Determination of Charpy Impact Properties - Part 2: Instrumented Impact Test*. Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1993 y 1997.
- [192] Norma ISO 75-1:1993, *Plastics – Determination of Temperature of Deflection Under Load – Part 1: General Test Method*. Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1998.
- [193] Protocolo de Normas: EGF, *A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determination  $K_c$  y  $G_c$  for Plastics*. EUROPEAN GROUP OF FRACTURE (EGF), Task Group on Polymers and Composites, 1990; y ESIS, *A Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determination  $K_c$  y  $G_c$  for Plastics – Appendix 3: High-Rate Testing*. EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY SOCIETY (ESIS), Technical Committee 4 (TC-4): Polymers and Composites, 1995.
- [194] Norma ASTM D 5045-95, *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastics Materials [Metric]*. Filadelfia (EE.UU.): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1997.
- [195] Manual del Usuario (Owner's Manual) *RSI Rheometrics Solids Analyzer RSA-II*. Publication No. 902-00013A. New Jersey: RHEOMETRICS SCIENTIFIC INC., 1991.
- [196] Norma ASTM D 792-00, *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. Filadelfia (EE.UU.): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000.
- [197] Salla Tarragó JM y Ramis Juan X, *Curso sobre Calorimetría en Polímeros*. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Dept. de Màquines i Motors Tèrmics (1999).
- [198] Molinuevo CH, Mendez GA y Müller AJ, “Nucleation and Crystallization of PET Droplets Dispersed in an Amorphous PC Matrix”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **70** (9): 1725-35.
- [199] Norma ASTM D 1525-91, *Standard Test Methods for Vicat Softening Temperature of Plastics*. Filadelfia (EE.UU.): AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1992.
- [200] Martínez AB, Arnau J, Sánchez M y Díaz MR, “Impacto de Plásticos: Parte 1. Análisis Estático”, y Martínez AB, Arnau J, Santana O y Gordillo A, “...: Parte 2. Impacto de Baja Energía”, *Información Tecnológica* (Chile) 1994; **5** (6): 11-18 y 19-24.
- [201] Norma ISO 6603-2:1989, *Plastics – Determination of Puncture Impact Behaviour of Rigid Plastics – Part 2: Instrumented Puncture Test*. Genève (Suiza): International Organization for Standardization, 1997.
- [202] Casiraghi T, Castiglioni G y Ronchetti T, “Fracture Mechanics of Polymers. Critical Evaluation for Linear Elastic Behaviour at High Speed Testing”, *J. Mat. Sci.* 1988; **23** (2): 459-66.
- [203] Miller RL, Brooks RV y Bridell JE, “Characterization of Polyester/Polycarbonate Blends by Size Exclusion Chromatography and Melt Rheometry”, *Polym. Eng. Sci.* 1990; **30** (1): 59-62.
- [204] Gaztelumendi M y Nazábal J, “Phenoxy/Hytrel Blends. I. Miscibility and Melt-State Reactions”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; **70** (1): 185-93.
- [205] Dean JA, *Lange Manual de Química*, 1er. Ed. en español. Naucalpan de Juárez (México): McGraw-Hill/Interamericana de México S.A. de C.V., 1989, p. 296-343.
- [206] Skoog DA y Leary JJ, *Análisis Instrumental*, 4ta. Ed. Madrid (España): McGraw-Hill/Interamericana de España S.A., 1994, p. 296-343.
- [207] Morrison RT y Boyd RN, *Química Orgánica*, 2da. Ed. México, D.F. (México): Fondo Educativo Interamericano S.A. de C.V., 1985, p. 684.
- [208] Jabarin SA y Lofgren EA, “Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate”, *Polym. Eng. Sci.* 1984; **24** (13): 1056-63.
- [209] Reinsch VE y Rebenfeld L, “Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends. I. Unreinforced Systems”, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; **59** (12): 1913-27.
- [210] Hale A y Bair HE, “Polymer Blends and Block Copolymers”. En: Turi EA (ed.), *Thermal*

- Characterization of Polymer Materials*, vol. 1, 2da. Ed., San Diego: Academic Press Inc., 1997, p. 745-886.
- [211] Kim WN y Burns CM, "Compatibility Studies of Blends of Polycarbonate and Poly(Ethylene Terephthalate)", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 1990; **28** (9): 1409-29; y "Phase Behavior of Blends of Polycarbonate with Partially Miscible Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.* 1990; **41** (7-8): 1575-93.
- [212] Iriza MJ, *Influencia de Cargas en la Compatibilización de Mezclas PS/PP y PET/PP*, Tesis M.Sc. Ingeniería de Materiales. Caracas (Venezuela): UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, 1997.
- [213] Santana OO y Müller AJ, "Homogeneous Nucleation of the Dispersed Crystallisable Component of Immiscible Polymer Blends", *Polym. Bull.* 1994; **32** (4): 471-77; Morales RA, Arnal ML y Müller AJ, "The Evaluation of the State of Dispersion in Immiscible Blends Where the Minor Phase Exhibits Fractionated Crystallization", *Ibid.* 1995; **35** (3): 379-86; y Arnal ML, Matos ME, Morales RA, Santana OO y Müller AJ, "Evaluation of the Fractionated Crystallization of Dispersed Polyolefins in an Immiscible Polystyrene Matrix". *Macromol. Chem. Phys.* 1998; **199** (10): 2275-98.
- [214] Galeski A, Bartczak Z y Pracella M, "Spherulite Nucleation in Blends of Isotactic Polypropylene with High Density Polyethylene", *Polymer* 1986; **27** (4): 537-43; y Bartczak Z, Galeski A y Krasnikova NP, "Primary Nucleation and Spherulite Growth Rate in Isotactic Polypropylene-Polystyrene Blends", *Ibid.* 1987; **28** (10): 1627-34.
- [215] Manaure AC y Müller AJ, "Nucleation and Crystallization of Blends of Poly(propylene) and Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymers", *Macromol. Chem. Phys.* 2000; **201** (9): 958-72.
- [216] Ramírez Casas X, *Comportamiento Térmico y Mecánico de Mezclas de Polietilén Tereftalato (PET) con Policarbonato de Bisfenol-A (PC)*, Proyecto Final de Carrera. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2000.
- [217] Ben Daly H, Sanscharrin B, Nguyen KT y Cole KC, "Effect on Polymer Properties on the Structure of Injection-Molded Parts", *Polym. Eng. Sci.* 1999; **39** (9): 1736-51.
- [218] Richardson MJ, "The Glass Transition Region". En: Mathot VBF (ed.), *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Munich (Alemania): Carl Hanser Verlag/Hanser Publishers, 1994, p. 169-88.
- [219] Bastida S, Eguiazábal JI y Nazábal J, "The Vicat Softening Temperature as a Method to Assess the Phase Behaviour of Amorphous Polymer Blends", *Polym. Test.* 1993; **12** (3): 233-42.
- [220] Lee MP, Hiltner A y Baer E, "Formation and Break-up of a Bead-and-String Structure During Injection Moulding of a Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blend", *Polymer* 1992; **33** (4): 675-84.
- [221] Ward IM, "The Mechanical Behavior of Poly(Ethylene Terephthalate)", *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1967; **B1** (4): 667-94.
- [222] Velasco JI, *Fractura de Compuestos Polipropileno-Talco*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 1996.
- [223] Ayre DS y Bucknall CB, "Particle Cavitation in Rubber-Toughened PMMA: Experimental Testing of the Energy-Balance Criterion", *Polymer* 1998; **39** (20): 4785-91.
- [224] Bucknall CB, "Characterizing Toughness Using Standard Empirical Tests". En: Paul DR y Bucknall CB (eds.), *Polymers Blends*. Vol. 2: Performance. New York (EE.UU.): John Wiley & Sons, Wiley-Interscience Publications, 2000, p. 59-82.
- [225] Boyce MC y Haward RN, "The Post-Yield Deformation of Glassy Polymers". En: Haward RN y Young RJ (eds.), *The Physics of Glassy Polymers*. 2da. Ed. Londrés (Inglaterra): Chapman & Hall, 1997, p. 213-93.
- [226] Sánchez-Soto MA, *Comportamiento Mecánico y Fractura de Mezclas de Poliéstireno y Microesferas de Vidrio*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya

- (UPC), 2000.
- [227] Anderson TL, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 2da Ed. Boca Ratón (EE.UU.): CRC Press, 1995, p. 265-82.
- [228] Hull D, *Fractography. Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography*. Cambridge (Reino Unido): Cambridge University Press, 1999, Cap. 4 y 5.
- [229] Plati E y Williams JG, “The Determination of the Fracture Parameters for Polymers in Impact”, *Polym. Eng. Sci.* 1975; **15** (6): 470-77.
- [230] Timoshenko SP, *Resistencia de Materiales*. Madrid (España): Espasa Calpe, S.A., 1970.
- [231] Wu J, Mai Y-W y Yee AF, “Fracture Toughness and Fracture Mechanisms of Polybutylene-Terephthalate/Polycarbonate/Impact-Modifier Blends. Part III. Fracture Toughness and Mechanisms of PBT/PC Blends Without Impact Modifiers”, *J. Mat. Sci.* 1994; **29**: 4510-22.
- [232] Vu-Knanh T y Fisa B, “Effects of Fillers on Fracture Performance of Thermoplastics: Strain Energy Density Criterion”, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 1990; **13** (1): 11-19.
- [233] Sih GC y Macdonald B, “Fracture Mechanics Applied to Engineering Problems – Strain Energy Density Fracture Criterion”, *Eng. Fract. Mech.* 1974; **6**: 631 (*op. cit.* [230])
- [234] Gaymans RJ, Hamberg MJJ y Inberg JPF, “The Brittle-Ductile Transition of Polycarbonate as a Function of the Test Speed”, *Polym. Eng. Sci.* 2000; **40** (1): 256-62.
- [235] Santana OO, Maspocho ML y Martínez AB, “Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends: Miscibility and Interfacial Adhesion”, *Polym. Bull.* 1998; **41** (6): 721-28.
- [236] Varma P, Lofgren EA y Jabarin A, “Properties and Kinetics of Thermally Crystallized Oriented Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). II: Physical and Optical Properties”, *Polym. Eng. Sci.* 1998; **38** (2): 245-53.

## ANEXO A: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Tal y como fue indicado en la Sección 2.1.5B, el contenido y distribución de las unidades comonoméricas formadas por el ácido isoftálico (AI, incorporado intencionalmente a la síntesis) y por el dietilenglicol (DEG, producto de una reacción colateral durante la síntesis) en la cadena de un PET, afectan su regularidad estructural y actúan como defectos de cadena, influyendo de forma apreciable en el comportamiento de cristalización y fusión del PET. Por lo que fue de interés determinar el contenido de estos grupos por un análisis por espectroscopia de *Resonancia Magnética Nuclear de Protones (NMR- $H^1$ )* en solución, para apoyar la evaluación de la aplicabilidad del fraccionamiento térmico por *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*.

### 1. PARTE EXPERIMENTAL

Fue empleado un espectrofotómetro BRUKER *AMX-300* para llevar a cabo el análisis de *NMR- $H^1$* , operando el equipo a una temperatura de 25°C y a una frecuencia de 300,1 MHz. Para la preparación de las muestras se ha seguido el procedimiento reportado por Kint *et al.* [a], que se indica a continuación: 50 mg de polímero fueron disueltos en 0,7 ml de una mezcla de cloroformo y ácido trifluoroacético deuterados ( $CDCl_3/TFA-d_1$ ) en una relación volumétrica de 8:1 (lo que equivale a una concentración  $\cong 7,1\%$  p/v) y usándose tetrametil-silano (TMS) como estándar interno para determinar el desplazamiento químico de las señales observadas. El contenido de ácido isoftálico y DEG fue determinado calculando el área de las señales o desplazamientos químicos de los protones característicos de estos grupos.

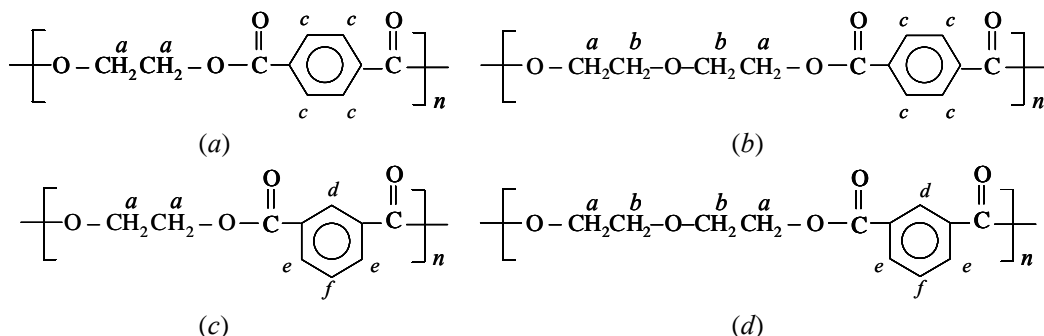
### 2. RESULTADOS

El contenido de AI y DEG fue determinado calculando el área de las señales o desplazamientos químicos de los protones característicos de las unidades comonoméricas que éstos conforman en la cadena del PET, siendo estas áreas proporcionales al contenido presente de dichos protones. En la Figura A.1 se muestran dichas unidades comonoméricas y se identifican sus protones característicos.

En la figura A.1, se puede observar que se tienen dos grupos de protones característicos: los aromáticos de las unidades tereftálicas e isoftálicas y los metilénicos de los grupos etilenglicol y DEG, reportándose que sus señales se presentan en la región de 7,50 a 8,8 ppm y de 4,10 a 5,10 ppm, respectivamente [a,b]. En la Tabla A.1 se muestran los desplazamientos característicos de los protones mencionados y en las Figuras A.2 a A.4 se presentan los espectros *NMR- $H^1$*  obtenidos para el PET homopolímero (PET-h) y los PET copolímeros (PET-1, PET-2) estudiados, respectivamente, presentándose la respectiva asignación de las señales de cada

protón identificado.

En la Tabla A.2 se presenta el contenido de AI y DEG que fueron determinados a partir de las áreas de las señales que han sido indicadas en las Figuras A2 a A4, observándose que los PET copolímeros (PET-1, PET-2) presentan contenidos similares de DEG pero mayores al contenido de DEG en el PET homopolímero (PET-h), mientras que el contenido de AI en los PET copolímeros es también equivalente en ambos grados.



**Figura A.1:** Identificación de los protones característicos (*indicados en itálicas*) observados por  $NMR-H^1$  que se encuentran presentes en las unidades repetitivas principales y secundarias en los PET homopolímeros y copolímeros. Unidades: (a) etilén tereftalato, (b) dietilén tereftalato, (c) etilén isoftalato y (d) dietilén isoftalato.

**Tabla A.1:** Desplazamientos químicos aproximados observados en  $NMR-H^1$  de los protones característicos presentes en las unidades repetitivas del PET homopolímero y copolímero [a,b]

PET	Desplazamiento Químicos [ppm]					
	Protones Metilénicos		Protones Aromáticos			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Homopolímero	4,75-4,85	4,10-4,30	8,10-8,20	-	-	-
Copolímero	4,75-4,85	4,10-4,30	8,10-8,20	8,70-8,80	8,25-8,35	7,55-7,70

**Nota:** Pequeña señal en torno a 4,50-4,60 es atribuida posiblemente a grupos terminales hidroxietílicos.

**Tabla A.2:** Contenido de AI y de DEG presentes en los PET estudiados

Polímero	Tipo	Contenido de AI [% mol]	Contenido de DEG [% mol]
PET-h	Homopolímero	-	1,85
PET-1	Copolímero	2,32	2,57
PET-2	Copolímero	2,28	2,52

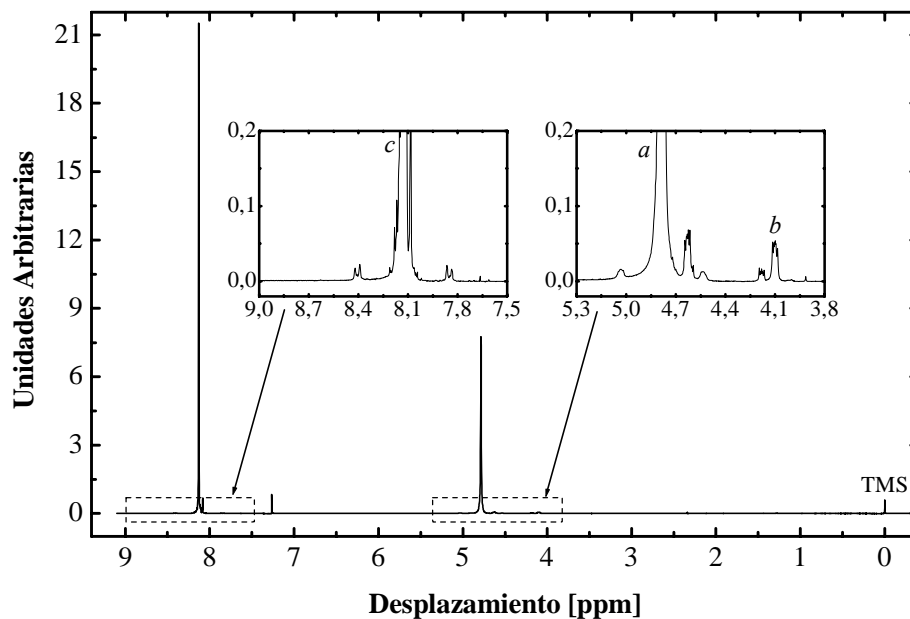


Figura A.2: Espectro  $\text{NMR-}H^1$  del PET homopolímero (PET-h) disuelto en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ .

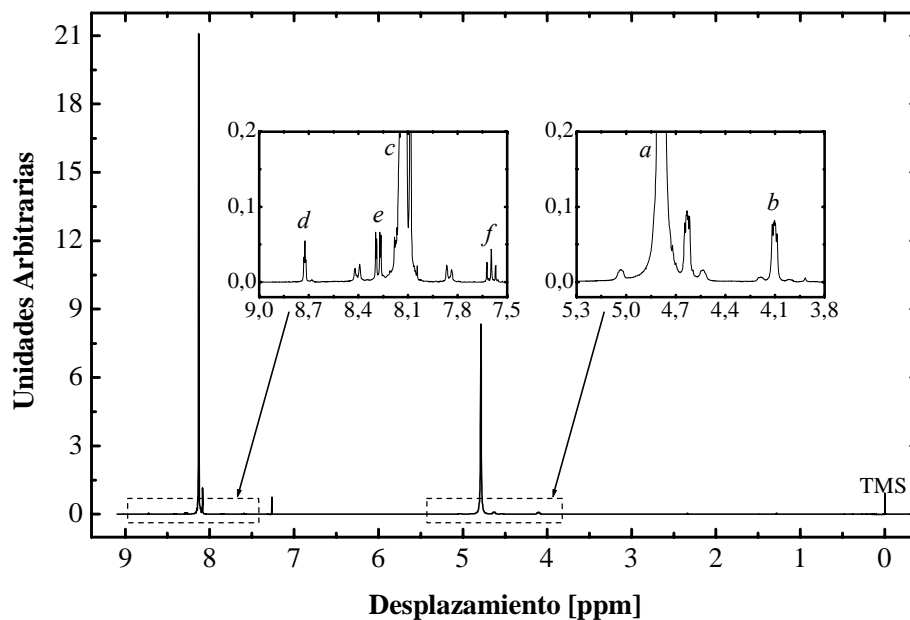


Figura A.3: Espectro  $\text{NMR-}H^1$  del PET-1 copolímero disuelto en  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ .

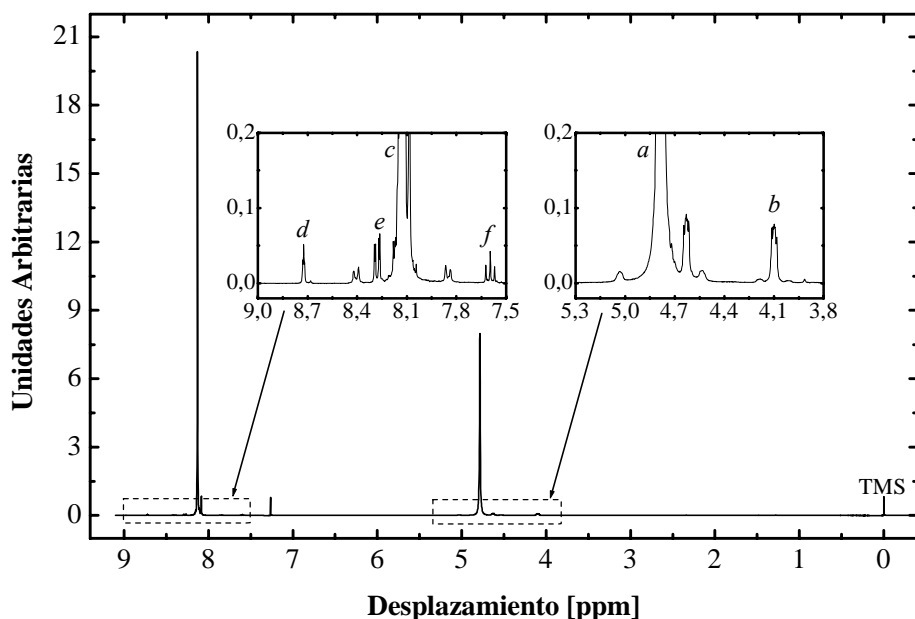


Figura A.3: Espectro  $NMR-H_1$  del PET-1 copolímero disuelto en  $CDCl_3/TFA$ .

- [a] Kint DPR, Martínez de Ilarduya A y Muñoz-Guerra S, "Sequence Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Terpolyesters Containing Isophthalic and tert-Butylisophthalic Units by  $^{13}C$  NMR", *Macromolecules* 2002; **35** (1): 314-17, y Martínez de Ilarduya A, Kint DPR y Muñoz-Guerra S, "Sequence Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate-co-Isophthalate) Copolymers by  $^{13}C$  NMR", *ibid.* 2000; **33** (12): 4596-98.
- [b] Karayannidis GP, Bikiaris DN, Papageorgiou GZ y Pastras SV, "Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate-co-Isophthalate)s with Low Content of Isophthalate Units", *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; **86** (8): 1931-41.

## ANEXO B

## PROPIEDADES TÉRMICAS DE MEZCLAS

A continuación se resumen algunas de las propiedades térmicas características obtenidas en los ensayos de *DSC*, *Temperatura de Reblandecimiento Vicat* y *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* en el estudio de las mezclas PET/PC y PET/PHEB.

## 1. ENSAYOS DE DSC EN LAS MEZCLAS EXTRUDIDAS

## 1.1 ENFRIAMIENTO BRUSCO

**Tabla B.1:** Parámetros característicos de las transiciones vítreas observadas en los termogramas del tratamiento C1 para las mezclas estudiadas.

Material	Fase Rica en PET-1			Fase Rica en PC o PHEB		
	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$\Delta C_p$ [J/g °C] <sup>a</sup>	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$\Delta C_p$ [J/g °C] <sup>a</sup>
PET-1	77,5 ± 0,5	79,4 ± 0,4	0,40 ± 0,03	-	-	-
<i>Mezclas PET/PC:</i>						
PC05	78,0 ± 0,3	80,0 ± 0,2	0,38 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.
PC10	78,4 ± 0,6	80,3 ± 0,3	0,36 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.
PC20	78,3 ± 0,4	80,3 ± 0,7	0,35 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.
PC30	78,3 ± 0,5	80,6 ± 0,5	0,32 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.
PC	-	-	-	138,1 ± 0,8	141,7 ± 0,4	0,28 ± 0,02
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>						
PH05	76,8 ± 0,5	78,8 ± 0,5	0,39 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.
PH10	75,6 ± 0,6	77,4 ± 0,3	0,39 ± 0,02	92,5 ± 0,6	95,7 ± 0,5	0,37 ± 0,02
PH20	75,9 ± 0,6	77,7 ± 0,3	0,39 ± 0,02	92,4 ± 0,8	96,0 ± 0,8	0,36 ± 0,01
PH30	75,3 ± 0,4	77,5 ± 0,6	0,38 ± 0,03	92,9 ± 0,8	94,5 ± 0,8	0,35 ± 0,02
PHEB	-	-	-	91,3 ± 0,7	94,6 ± 0,5	0,36 ± 0,02

**a:** Valor corregido de acuerdo a la fracción másica del componente principal de la fase

**n.d.:** no detectada



**Tabla B.2:** Parámetros característicos de las transiciones térmicas asociadas a la fase cristalina de PET-1 en las mezclas observadas en los termogramas del tratamiento C1.

Material	Cristalización en Frío			Fusión		Cristalinidad Inicial
	$T_{cc,o}$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$X_{c,cc}^a$ [%]	$T_m$ [°C]	$X_{c,m}^a$ [%]	$X_{c,m} - X_{c,cc}$ [%]
PET-1	145 ± 2	159,5 ± 0,9	30 ± 2	247,3 ± 0,7	29 ± 2	→ 0
<i>Mezclas PET/PC:</i>						
PC05	144 ± 3	158 ± 1	26,9 ± 0,6	244,2 ± 0,5	27 ± 1	→ 0
PC10	148 ± 4	162,9 ± 0,8	27,5 ± 0,8	242 ± 1	27 ± 1	→ 0
PC20	145 ± 4	171,7 ± 0,3	23 ± 2	243 ± 1	24 ± 2	→ 0
PC30	113 ± 1	171,2 ± 0,3	23 ± 1	242,6 ± 0,4	23 ± 2	→ 0
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>						
PH05	144 ± 2	158 ± 1	30 ± 1	247,6 ± 0,8	29,1 ± 0,7	→ 0
PH10	142 ± 3	154,9 ± 0,8	29 ± 2	246,9 ± 0,7	30 ± 1	→ 0
PH20	141 ± 1	154 ± 1	31 ± 2	247,5 ± 0,2	32 ± 1	→ 0
PH30	141 ± 1	154,4 ± 0,8	33 ± 1	247,0 ± 0,5	34 ± 2	→ 0

*a:* Cálculo realizado previa corrección del  $\Delta H_x$  (x: cc o m) de acuerdo a la fracción másica de PET-1 en la mezcla.

*n.d.:* no detectada

## 1.2 ENFRIAMIENTO LENTO

**Tabla B.3:** Parámetros característicos asociados a la cristalización desde el fundido de la fase de PET-1 en las mezclas observadas en los termogramas del tratamiento E2.

Material	$T_{c,o}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$X_{c,c}$ [%] <sup>a</sup>
PET-1	197 ± 2	181 ± 1	28 ± 2
<i>Sistema PET/PC:</i>			
PC05	186 ± 1	160 ± 1	19 ± 1
PC10	183 ± 2	156 ± 1	10 ± 1
PC20	180 ± 1	154,8 ± 0,8	8 ± 1
PC30	184 ± 1	155 ± 1	9 ± 2
<i>Sistema PET/PHEB:</i>			
PH05	199 ± 2	184 ± 1	33 ± 2
PH10	200 ± 2	185,8 ± 0,5	34 ± 2
PH20	201 ± 2	187 ± 1	36 ± 2
PH30	199 ± 2	186 ± 1	37 ± 1

*a:* Cálculo realizado previa corrección del  $\Delta H_c$  de acuerdo a la fracción másica de PET-1 en la mezcla.

**Tabla B.4:** Parámetros característicos de las transiciones vítreas observadas en los termogramas del tratamiento C2 para las mezclas estudiadas.

Material	Fase Rica en PET-1			Fase Rica en PC o PHEB		
	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$\Delta C_p$ [J/g °C] <sup>a</sup>	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$\Delta C_p$ [J/g °C] <sup>a</sup>
PET-1	78 ± 1	80,1 ± 0,6	0,17 ± 0,02	–	–	–
<i>Mezclas PET/PC:</i>						
PC05	77,9 ± 0,3	80,7 ± 0,3	0,19 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.
PC10	78,6 ± 0,7	81,8 ± 0,2	0,27 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.
PC20	79,0 ± 0,8	81,4 ± 0,5	0,31 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.
PC30	79,4 ± 0,3	81,5 ± 0,2	0,34 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.
PC	-	-	-	138,0 ± 0,6	140,8 ± 0,5	0,28 ± 0,01
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>						
PH05	74 ± 1	80,4 ± 0,6	0,18 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.
PH10	74,2 ± 0,7	80,5 ± 0,8	0,18 ± 0,02	91,1 ± 0,7	93,3 ± 0,4	0,37 ± 0,02
PH20	75,5 ± 0,7	80,7 ± 0,7	0,18 ± 0,02	91,6 ± 0,9	94,1 ± 0,5	0,36 ± 0,01
PH30	75,3 ± 0,6	81,1 ± 0,7	0,19 ± 0,02	92 ± 1	94 ± 1	0,36 ± 0,01
PHEB	-	-	-	91,6 ± 0,8	93,9 ± 0,4	0,36 ± 0,02

**a:** Valor corregido de acuerdo a la fracción másica del componente principal de la fase.

**n.d.:** no detectada

**Tabla B.5:** Parámetros característicos de las transiciones térmicas asociadas a la fase cristalina de PET-1 en las mezclas observadas en los termogramas del tratamiento C2.

Material	Cristalización en Frío			Fusión		Cristalinidad Inicial
	$T_{cc,o}$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$X_{c,cc}$ <sup>a</sup> [%]	$T_m$ [°C]	$X_{c,m}$ <sup>a</sup> [%]	$X_{c,m} - X_{c,cc}$ [%]
PET-1	140 ± 3	166,9 ± 0,2	2,6 ± 0,3	247,0 ± 0,8	31 ± 2	≈ 28
<i>Mezclas PET/PC:</i>						
PC05	134 ± 1	150 ± 1	6 ± 1	241,3 ± 0,6	26,0 ± 0,9	≈ 20
PC10	142 ± 3	163 ± 1	17 ± 2	240 ± 1	27,7 ± 0,7	≈ 11
PC20	137 ± 2	167 ± 2	12 ± 2	239 ± 1	20 ± 2	≈ 8
PC30	135 ± 1	167 ± 2	11 ± 2	238,9 ± 0,9	21 ± 2	≈ 10
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>						
PH05	n.d.	n.d.	n.d.	247,6 ± 0,9	34 ± 2	≈ 34
PH10	n.d.	n.d.	n.d.	247,2 ± 0,3	34 ± 3	≈ 34
PH20	n.d.	n.d.	n.d.	247,7 ± 0,4	37 ± 2	≈ 37
PH30	n.d.	n.d.	n.d.	247,0 ± 0,5	38 ± 2	≈ 38

**a:** Cálculo realizado previa corrección del  $\Delta H_x$  (x: cc o m) de acuerdo a la fracción másica de PET-1 en la mezcla.

**n.d.:** no detectada

## 2. HDT Y TEMPERATURA VICAT

**Tabla B.6:** Temperatura de distorsión bajo carga (*HDT*) y de reblandecimiento *Vicat* de las diferentes composiciones de mezclas PET/PC y PET/PHEB, medidas en las probetas halterio (Calentamiento: 120°C/hr).

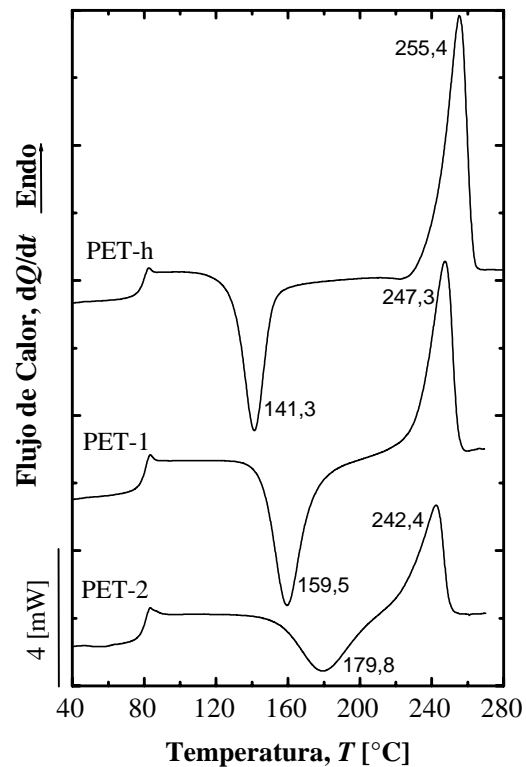
<b>Mezclas</b>	<b><i>HDT</i> [°C]<sup>a</sup></b>	<b><i>Vicat</i> [°C]</b>
PET-1	69,7 ± 0,2	77,2± 0,4
<i>Sistema PET/PC:</i>		
PC05	70,6 ± 0,2	78,3 ± 0,3
PC10	72,3 ± 0,3	81 ± 1
PC20	73,9 ± 0,7	88,2 ± 0,9
PC30	75,4 ± 0,6	103 ± 2
PC	131,7 ± 0,7	147,2 ± 0,5
<i>Sistema PET/PHEB:</i>		
PH05	69,2 ± 0,4	77,6 ± 0,5
PH10	69,3 ± 0,6	78,1 ± 0,9
PH20	68,6 ± 0,3	83,3 ± 0,3
PH30	69,3± 0,4	84,9 ± 0,6
PHEB	72,4 ± 0,4	85,8 ± 0,6

**a:** Tensión aplicada de 1,8 MPa.

## ANEXO C:

## COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE PET PUROS

Como complemento al análisis del comportamiento térmico de los grados de PET estudiados bajo condiciones de enfriamiento lento (véase Sección 5.3.1), se presenta en este Anexo el efecto del enfriamiento brusco (Tratamiento E1-C1) sobre las propiedades térmicas de estos materiales.<sup>1</sup> La Figura C.1 muestra los termogramas correspondiente al tratamiento C1 realizado tras un enfriamiento brusco en el *DSC* (E1), mientras que en la Tabla C.1 se resumen algunas propiedades térmicas obtenidas.



**Figura C.1:** Termogramas del calentamiento 1 de muestras de PET enfriadas bruscamente (enfriamiento 1), previo borrado de historia térmica (Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos en °C).

<sup>1</sup> Véase Sección 4.2.4A para una descripción de los tratamientos térmicos llevados a cabo .

**Tabla C.1:** Propiedades características determinadas a partir de los termogramas del calentamiento 1 para los PET estudiados.

Material	Transición Vítrea			Cristalización en Frío		Fusión
	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$\Delta C_p$ [J/g °C]	$T_{cc,o}$ [°C]	$X_{c,cc}$ [%]	$X_{c,m}$ [%]
PET-h	76 ± 1	78,5 ± 0,6	0,37 ± 0,02	129 ± 3	29 ± 2	40 ± 2
PET-1	77,5 ± 0,5	79,4 ± 0,4	0,40 ± 0,03	146 ± 2	30 ± 2	29 ± 2
PET-2	77,3 ± 0,9	79,1 ± 0,5	0,39 ± 0,03	154 ± 2	19 ± 1	20 ± 1

## 1. REGIÓN DE TRANSICIÓN VÍTREA

En la Tabla C.1 se observa que dentro del error experimental, todos los sistemas poseen valores equivalentes en la **temperatura de transición vítrea** tanto inicial ( $T_{g,o}$ ) como al 50% de la variación entálpica  $\Delta C_p$  ( $T_{g,m}$ ), al no mostrar una diferencia superior a 1°C en ambos casos, por lo que no parece detectarse alguna influencia importante debida al tipo de PET estudiado: homopolímero (PET-h) vs. copolímeros (PET-1 y PET-2). Karayannidis *et al.* [b]<sup>2</sup> han reportado recientemente que la  $T_g$  sólo se ve afectada de forma leve en copolímeros de PET con *viscosidades intrínsecas (IV)* entre 0,7 y 0,8 dl/g, cuando el contenido de ácido isoftálico (IA) aumenta de 0 y 4% mol.

El único parámetro que muestra alguna diferencia y que puede llegar a ser de consideración es la  $\Delta C_p$ , donde el PET-h muestra un valor un 6% inferior a los valores de los copolímeros. En un polímero como el PET, el valor de  $\Delta C_p$  se verá reducido en la medida que su cristalización sea promovida [12-15], por lo que la observación anterior podría sugiriendo que esta muestra ha desarrollado cierta cristalinidad ( $X_c$ ) a pesar del enfriamiento brusco aplicado desde el fundido.

## 2. CRISTALIZACIÓN EN FRÍO Y FUSIÓN

Las diferencias importantes en el comportamiento térmico entre estos grados recaen en el proceso de *cristalización en frío y posterior fusión*. Como cabría esperar, se aprecia que la mayor capacidad de cristalización corresponde al homopolímero (PET-h), al presentar respecto a los copolímeros la menor temperatura de cristalización en frío “onset” y pico ( $T_{cc,o}$  y  $T_{cc}$ ), superior temperatura de fusión pico ( $T_m$ ), la mayor cristalinidad desarrollada ( $X_{c,m}$ ) (Tabla C.1) y mayor intensidad de las señales.

La capacidad de cristalización del PET-h es tal, que bajo las condiciones de enfriamiento brusco desde el fundido que fueron impuestas en el *DSC*, es capaz de cristalizar durante el mismo desarrollando una cristalinidad ( $X_{c,c}$ ) de aproximadamente 10-11% (Tabla C.1:  $X_{c,m} - X_{c,cc}$ ), por lo que la fusión en el PET-h corresponde a la suma de las fracciones cristalinas formadas durante el tratamiento E1 y posterior *cristalización en frío* durante el tratamiento C1;

<sup>2</sup> Véase Anexo A

ello en concordancia con los indicios de cristalinidad en el PET-h obtenidos a partir de las diferencias en  $\Delta C_p$  entre estos grados de PET.

En el caso de los copolímeros, la cristalinidad desarrollada durante la *cristalización en frío* ( $X_{c,cc}$ ) es igual a la fracción de material que funde ( $X_{c,m}$ ), indicando ello que no ha ocurrido un proceso de cristalización durante el enfriamiento brusco y que son muestras esencialmente amorfas al momento de iniciarse el calentamiento. Pero el aspecto que más destaca son las fuertes diferencias en la *cristalización en frío y fusión* de estos PET, obteniéndose que el PET-1 presentar mayor capacidad de cristalización que el PET-2, lo cual pudiera ser considerado en una primera instancia como un resultado inesperado dado el contenido similar de AI y DEG (véase Anexo A).

Como se sabe, la velocidad de cristalización en polímeros como el PET, disminuye con el incremento de la masa molecular (MW). Sin embargo, al considerar las leves diferencias en cuanto a *IV* se refiere entre los copolímeros analizados (PET-1: 0,80 dl/g, vs. PET-2: 0,85 dl/g), dicha característica molecular no se cree pueda ser considerada como única responsable de la diferencia observada. En principio se esperaría que la distribución de AI y DEG en las cadenas de estos copolímeros influyera en el comportamiento térmico observado, por lo que puede ser posible que la menor capacidad de cristalización del PET-2 sea consecuencia de un efecto combinado de altas masas moleculares y una distribución ancha de defectos de cadena.

Lodefier *et al.* [57], a través de la técnica de *Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elusión (TREF)* de PET con alto contenido de AI, han reportado que las fracciones de mayor MW suelen presentar un menor contenido de defectos, contribuyendo esta última característica a que estas fracciones tengan mayor potencial de cristalización, correlación que ha sido ampliamente citada en PE copolímeros [54-56]. En la Sección 5.3.3 se presentó el estudio de la distribución de irregularidades de cadenas en los PET evaluados y su posible correlación con el comportamiento térmico del éste.

**ANEXO D:**

**PROPIEDADES MECÁNICAS A TRACCIÓN**

A continuación se presentan una serie de tablas y figuras que resumen los valores de propiedades y/o parámetros mecánicos de interés obtenidos de los ensayos mecánicos a tracción realizados a las mezclas.

**1. VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN**

**Tabla D.1:** Valores estimados de la velocidad de deformación en el rango elástico lineal ( $\dot{\epsilon}_0 \times 10^3$  [s<sup>-1</sup>]) en las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor estudiadas.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	0,47 ± 0,02	1,00 ± 0,06	2,5 ± 0,1	4,6 ± 0,1	8,7 ± 0,4	12,0 ± 0,5	14,0 ± 0,6
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	0,48 ± 0,02	1,08 ± 0,03	2,6 ± 0,1	4,5 ± 0,2	8,6 ± 0,3	12,9 ± 0,6	15,2 ± 0,6
PC10	0,48 ± 0,01	1,09 ± 0,05	2,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1	9,2 ± 0,3	13,2 ± 0,3	16,7 ± 0,7
PC20	0,51 ± 0,01	1,10 ± 0,04	2,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2	10,8 ± 0,3	15,0 ± 0,8	17,4 ± 0,7
PC30	0,52 ± 0,02	1,12 ± 0,03	2,7 ± 0,1	5,0 ± 0,2	11,0 ± 0,2	16,5 ± 0,4	19,0 ± 0,6
PC	0,68 ± 0,02	1,40 ± 0,07	3,4 ± 0,1	6,6 ± 0,2	13,0 ± 0,3	25,3 ± 0,7	34,2 ± 0,5
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	0,56 ± 0,01	1,12 ± 0,05	2,7 ± 0,1	5,7 ± 0,2	9,2 ± 0,2	13,2 ± 0,7	16,1 ± 0,7
PH10	0,58 ± 0,02	1,07 ± 0,03	2,7 ± 0,1	5,7 ± 0,2	9,6 ± 0,2	13,1 ± 0,8	16,4 ± 0,6
PH20	0,57 ± 0,03	1,08 ± 0,04	2,8 ± 0,1	5,7 ± 0,1	10,3 ± 0,2	14,7 ± 0,5	18,1 ± 0,5
PH30	0,57 ± 0,01	1,12 ± 0,04	2,8 ± 0,1	5,6 ± 0,1	10,4 ± 0,4	15,4 ± 0,4	19,7 ± 0,7
PHEB	0,62 ± 0,04	1,12 ± 0,05	2,8 ± 0,2	5,7 ± 0,1	11,6 ± 0,3	19,8 ± 0,5	25,6 ± 0,8

**Tabla D.2:** Valores estimados de la velocidad de deformación en el punto de cedencia ( $\dot{\epsilon}_y \times 10^3$  [ $s^{-1}$ ]) en las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor estudiadas.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	$0,83 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,05$	$4,6 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,4$	$17,1 \pm 0,6$	$34 \pm 1$	$49 \pm 3$
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	$0,83 \pm 0,03$	$1,83 \pm 0,03$	$4,5 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,4$	$16,7 \pm 0,4$	$35 \pm 1$	$50 \pm 3$
PC10	$0,89 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,06$	$4,5 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,4$	$16,2 \pm 0,4$	$35 \pm 2$	$51 \pm 3$
PC20	$0,87 \pm 0,04$	$1,84 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,1$	$8,5 \pm 0,5$	$16,9 \pm 0,7$	$36 \pm 2$	$51 \pm 4$
PC30	$0,90 \pm 0,05$	$1,90 \pm 0,09$	$4,6 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,5$	$17,0 \pm 0,3$	$37 \pm 2$	$53 \pm 3$
PC	$0,97 \pm 0,02$	$1,96 \pm 0,07$	$4,9 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,3$	$18,8 \pm 0,4$	$45 \pm 1$	$67 \pm 4$
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	$0,90 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,06$	$4,5 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,2$	$16,6 \pm 0,2$	$35 \pm 1$	$45 \pm 1$
PH10	$0,95 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,3$	$16,4 \pm 0,5$	$36 \pm 1$	$47 \pm 2$
PH20	$0,92 \pm 0,06$	$1,87 \pm 0,07$	$4,7 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,2$	$16,4 \pm 0,4$	$36 \pm 1$	$48 \pm 2$
PH30	$0,96 \pm 0,03$	$1,90 \pm 0,06$	$4,6 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,4$	$16,8 \pm 0,4$	$35 \pm 1$	$48 \pm 2$
PHEB	$1,01 \pm 0,02$	$1,93 \pm 0,04$	$4,8 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,2$	$17,7 \pm 0,4$	$39 \pm 1$	$54 \pm 2$

**Tabla D.3:** Valores estimados de la velocidad de deformación al inicio del estiramiento en frío ( $\dot{\epsilon}_N \times 10^3$  [ $s^{-1}$ ]) en las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	$1,22 \pm 0,02$	$2,40 \pm 0,09$	$6,1 \pm 0,1$	$12,2 \pm 0,3$	$24,0 \pm 0,9$	$67 \pm 3$	$131 \pm 7$
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	$1,24 \pm 0,09$	$2,41 \pm 0,05$	$6,1 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,3$	$24 \pm 1$	$69 \pm 4$	$132 \pm 7$
PC10	$1,20 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,06$	$6,1 \pm 0,1$	$12,2 \pm 0,4$	$25,2 \pm 0,4$	$67 \pm 3$	$131 \pm 4$
PC20	$1,20 \pm 0,06$	$2,44 \pm 0,07$	$6,1 \pm 0,1$	$12,2 \pm 0,4$	$24,8 \pm 0,5$	$66 \pm 4$	$130 \pm 6$
PC30	$1,19 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,05$	$6,1 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,3$	$24,8 \pm 0,5$	$66 \pm 2$	$126 \pm 2$
PC	$1,20 \pm 0,03$	$2,50 \pm 0,09$	$6,5 \pm 0,4$	$12,2 \pm 0,3$	$25 \pm 1$	$69 \pm 1$	$126 \pm 3$
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	$1,16 \pm 0,06$	$2,40 \pm 0,06$	$6,1 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,2$	$24,6 \pm 0,5$	$67 \pm 3$	$130 \pm 2$
PH10	$1,17 \pm 0,06$	$2,38 \pm 0,04$	$6,0 \pm 0,1$	$12,4 \pm 0,5$	$24,6 \pm 0,6$	$71 \pm 4$	$137 \pm 3$
PH20	$1,20 \pm 0,04$	$2,40 \pm 0,08$	$6,2 \pm 0,1$	$12,0 \pm 0,4$	$24,1 \pm 0,9$	$70 \pm 6$	$134 \pm 5$
PH30	$1,19 \pm 0,03$	$2,43 \pm 0,07$	$6,0 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,7$	$23 \pm 1$	$66 \pm 3$	$129 \pm 5$
PHEB	$1,21 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,4$	$11,8 \pm 0,8$	$23 \pm 1$	$67 \pm 6$	$116 \pm 3$



## 2. MÓDULO DE YOUNG

**Tabla D.4:** Valores del módulo de Young ( $E$  [GPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	2,39 ±0,05	2,40 ±0,04	2,40 ±0,03	2,41 ±0,04	2,42 ±0,07	2,41 ±0,04	2,43 ±0,05
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	2,46 ±0,05	2,47 ±0,05	2,48 ±0,06	2,48 ±0,06	2,48 ±0,04	2,49 ±0,05	2,49 ±0,03
PC10	2,51 ±0,04	2,51 ±0,06	2,52 ±0,03	2,53 ±0,03	2,54 ±0,03	2,55 ±0,07	2,54 ±0,06
PC20	2,58 ±0,06	2,59 ±0,03	2,60 ±0,02	2,61 ±0,06	2,62 ±0,03	2,63 ±0,05	2,63 ±0,05
PC30	2,61 ±0,04	2,63 ±0,06	2,64 ±0,03	2,66 ±0,03	2,67 ±0,04	2,67 ±0,03	2,69 ±0,07
PC	2,31 ±0,05	2,35 ±0,04	2,39 ±0,04	2,44 ±0,06	2,50 ±0,02	2,54 ±0,04	2,57 ±0,04
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	2,43 ±0,03	2,46 ±0,04	2,49 ±0,02	2,53 ±0,03	2,53 ±0,04	2,55 ±0,03	2,57 ±0,04
PH10	2,47 ±0,02	2,50 ±0,03	2,56 ±0,04	2,58 ±0,04	2,62 ±0,03	2,63 ±0,04	2,64 ±0,04
PH20	2,53 ±0,03	2,56 ±0,04	2,61 ±0,04	2,67 ±0,03	2,70 ±0,03	2,72 ±0,03	2,72 ±0,04
PH30	2,55 ±0,05	2,60 ±0,03	2,66 ±0,06	2,73 ±0,05	2,77 ±0,04	2,81 ±0,05	2,82 ±0,04
PHEB	2,48 ±0,05	2,56 ±0,06	2,63 ±0,03	2,70 ±0,05	2,76 ±0,06	2,82 ±0,04	2,86 ±0,04

## 3. TENSION Y DEFORMACIÓN VERDADERA

Asumiendo que la deformación ocurre a volumen constante (*construcción de Considère*), la **tensión verdadera** ( $\sigma_{y,v}$ ) en cualquier punto de la curva puede ser estimada a partir de la **tensión ingenieril o nominal** ( $\sigma_{y,n}$ ), de acuerdo a la siguiente expresión [50,51]:

$$\sigma_v = \sigma_n \left( 1 + \frac{\epsilon_x}{100} \right) \quad (\text{B.1})$$

siendo  $\epsilon_x$  la **deformación nominal** ( $\Delta L_x/L_o$ ) a la cual se registra una  $\sigma_n$  dada y expresada en forma porcentual, donde  $L_o$  es la **longitud inicial de referencia** de la zona de sección transversal constante a ser deformada y  $\Delta L_x$  es la variación de la distancia entre señales respecto a  $L_o$ , en cualquier punto  $x$  del ensayo.

Por su parte, de acuerdo a la Norma ASTM D 638 la **deformación real** ( $\epsilon_v$ ) en cualquier punto de la curva, puede ser calculada de la siguiente forma:

$$\epsilon_v = \text{Ln } \lambda = \text{Ln } (L_x/L_o) \quad (\text{B.2})$$

donde  $\lambda$  es la **relación de estiramiento** definida como el cociente entre la distancia entre señales en un punto  $x$  del ensayo ( $L_x$ ) y  $L_o$ . Así, es posible construir curvas de tensión-deformación verdadera.

#### 4. PUNTO DE CEDENCIA

**Tabla D.5:** Valores de la tensión a la cedencia nominal o ingenieril ( $\sigma_{y,n}$  [MPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

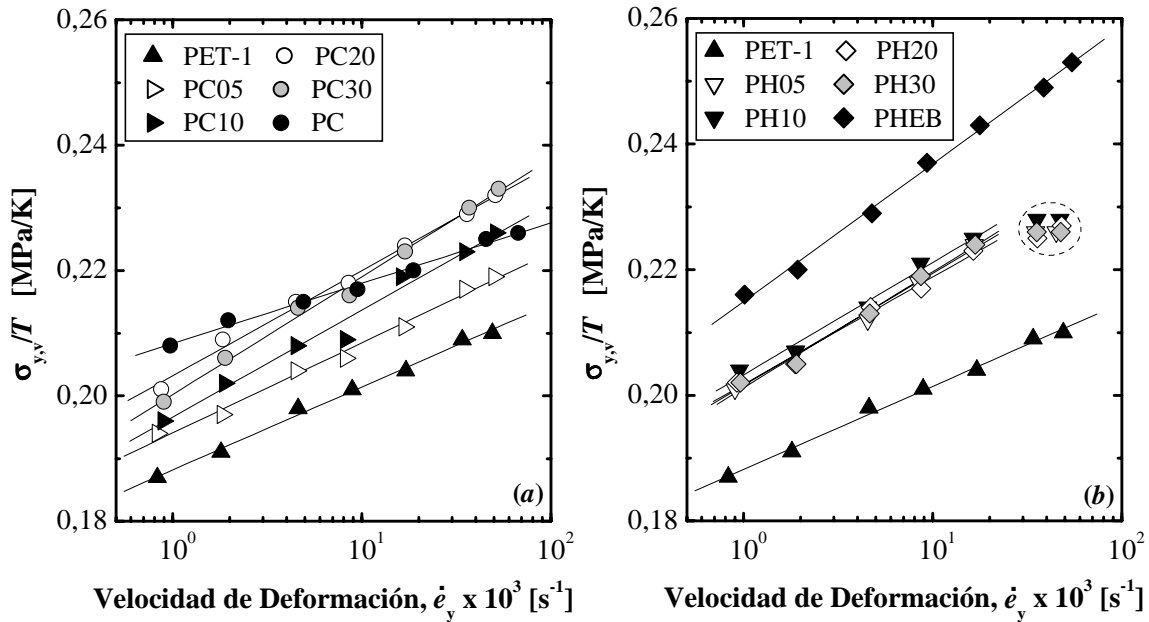
Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	53,6 ± 0,5	54,9 ± 0,5	56,7 ± 0,6	57,3 ± 0,3	58,2 ± 0,7	59,6 ± 0,7	59,4 ± 0,5
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	55,6 ± 0,5	56,2 ± 0,4	58,3 ± 0,7	58,9 ± 0,6	60,3 ± 0,6	61,8 ± 0,7	62,0 ± 0,9
PC10	56,2 ± 0,7	57,6 ± 0,8	59,4 ± 0,6	60,0 ± 0,9	62,4 ± 0,4	63,7 ± 0,8	64 ± 1
PC20	57,4 ± 0,6	59,7 ± 0,7	61,5 ± 0,3	62,3 ± 0,7	63,8 ± 0,7	65,1 ± 0,9	66 ± 1
PC30	56,8 ± 0,5	58 ± 1	61,0 ± 0,9	61,6 ± 0,5	63,4 ± 0,7	65,5 ± 0,6	66,1 ± 0,9
PC	58,1 ± 0,3	59,2 ± 0,3	60,2 ± 0,3	60,6 ± 0,3	61,5 ± 0,3	62,6 ± 0,3	63,2 ± 0,2
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	57,7 ± 0,4	59,4 ± 0,5	60,8 ± 0,3	62,3 ± 0,3	63,8 ± 0,5	64,3 ± 0,9	64,6 ± 0,8
PH10	58,3 ± 0,2	59,3 ± 0,2	61,2 ± 0,3	63,1 ± 0,2	63,9 ± 0,6	64,8 ± 0,3	65,0 ± 0,6
PH20	57,8 ± 0,3	58,7 ± 0,3	61,1 ± 0,7	62,1 ± 0,5	63,7 ± 0,3	64,0 ± 0,6	64,5 ± 0,3
PH30	57,9 ± 0,4	58,7 ± 0,3	61,0 ± 0,9	62,4 ± 0,4	63,8 ± 0,2	64,3 ± 0,3	64,4 ± 0,4
PHEB	61,6 ± 0,6	62,7 ± 0,4	65,0 ± 0,4	67,3 ± 0,6	69,0 ± 0,3	70,7 ± 0,6	71,5 ± 0,4

**Tabla D.6:** Valores de la tensión a la cedencia verdadera ( $\sigma_{y,v}$  [MPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	55,3 ± 0,6	56,7 ± 0,5	58,7 ± 0,7	59,4 ± 0,4	60,4 ± 0,7	61,9 ± 0,7	62,1 ± 0,4
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	57,4 ± 0,5	58,2 ± 0,4	60,4 ± 0,7	61,0 ± 0,6	62,6 ± 0,6	64,2 ± 0,8	65 ± 1
PC10	58,1 ± 0,7	59,7 ± 0,9	61,5 ± 0,6	62 ± 1	64,8 ± 0,6	66,0 ± 0,8	67 ± 1
PC20	59,4 ± 0,6	61,8 ± 0,7	63,7 ± 0,3	64,7 ± 0,7	66,3 ± 0,8	67,8 ± 0,9	69 ± 1
PC30	58,8 ± 0,6	61 ± 1	63,3 ± 0,9	64,0 ± 0,5	65,9 ± 0,7	68,2 ± 0,7	69 ± 1
PC	61,5 ± 0,3	62,7 ± 0,4	63,8 ± 0,4	64,2 ± 0,3	65,2 ± 0,3	66,5 ± 0,3	66,8 ± 0,6
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	59,6 ± 0,4	61,4 ± 0,5	62,9 ± 0,2	64,5 ± 0,4	66,3 ± 0,5	66,8 ± 0,9	67,0 ± 0,8
PH10	60,3 ± 0,3	61,3 ± 0,5	63,5 ± 0,3	65,4 ± 0,2	66,6 ± 0,2	67,4 ± 0,4	67,6 ± 0,6
PH20	59,7 ± 0,3	60,7 ± 0,3	63,5 ± 0,5	64,4 ± 0,6	66,1 ± 0,3	66,5 ± 0,5	67,1 ± 0,4
PH30	59,9 ± 0,4	60,8 ± 0,3	63,2 ± 0,9	64,8 ± 0,4	66,3 ± 0,3	66,8 ± 0,3	67,0 ± 0,4
PHEB	64,6 ± 0,8	65,3 ± 0,5	67,8 ± 0,5	70,3 ± 0,7	72,0 ± 0,3	73,8 ± 0,7	74,8 ± 0,5

**Tabla D.7:** Valores de la deformación a la cedencia ( $\epsilon_y$  [%]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	3,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,2
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	3,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,2
PC10	3,3 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,1 ± 0,2
PC20	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,2	4,1 ± 0,2
PC30	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,2 ± 0,2
PC	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6,2 ± 0,1	6,2 ± 0,3
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,2
PH10	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1
PH20	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2
PH30	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1
PHEB	4,1 ± 0,4	4,2 ± 0,4	4,3 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,6 ± 0,2



**Figura D.1:** Determinación gráfica de los parámetros de ajuste del *modelo de Eyring* a 23°C: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan ajustes lineales semilogarítmicos. Puntos encerrados en un círculo segmentado no fueron considerados en el ajuste.

**Tabla D.8:** Valores de la densidad de energía consumida hasta el punto de cedencia ( $u_y$  [MJ/m<sup>3</sup>]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	0,99 ± 0,07	1,11 ± 0,05	1,21 ± 0,07	1,29 ± 0,07	1,35 ± 0,06	1,41 ± 0,09	1,47 ± 0,09
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	1,07 ± 0,07	1,17 ± 0,05	1,28 ± 0,05	1,33 ± 0,06	1,42 ± 0,03	1,5 ± 0,1	1,54 ± 0,09
PC10	1,11 ± 0,08	1,22 ± 0,07	1,33 ± 0,08	1,39 ± 0,05	1,50 ± 0,09	1,60 ± 0,08	1,65 ± 0,09
PC20	1,17 ± 0,09	1,27 ± 0,04	1,39 ± 0,09	1,44 ± 0,09	1,54 ± 0,07	1,63 ± 0,08	1,68 ± 0,09
PC30	1,24 ± 0,08	1,32 ± 0,07	1,44 ± 0,07	1,50 ± 0,09	1,60 ± 0,07	1,69 ± 0,08	1,76 ± 0,08
PC	2,4 ± 0,1	2,47 ± 0,06	2,56 ± 0,09	2,5 ± 0,1	2,65 ± 0,04	2,6 ± 0,2	2,7 ± 0,1
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	1,19 ± 0,05	1,28 ± 0,04	1,37 ± 0,04	1,47 ± 0,07	1,54 ± 0,05	1,60 ± 0,09	1,63 ± 0,09
PH10	1,23 ± 0,02	1,27 ± 0,05	1,37 ± 0,04	1,47 ± 0,07	1,57 ± 0,03	1,6 ± 0,1	1,67 ± 0,09
PH20	1,24 ± 0,04	1,28 ± 0,04	1,43 ± 0,05	1,45 ± 0,05	1,54 ± 0,04	1,59 ± 0,08	1,64 ± 0,08
PH30	1,26 ± 0,03	1,32 ± 0,04	1,40 ± 0,05	1,5 ± 0,1	1,54 ± 0,09	1,61 ± 0,07	1,63 ± 0,09
PHEB	1,69 ± 0,07	1,74 ± 0,06	1,84 ± 0,04	1,9 ± 0,2	2,01 ± 0,08	2,08 ± 0,04	2,2 ± 0,1

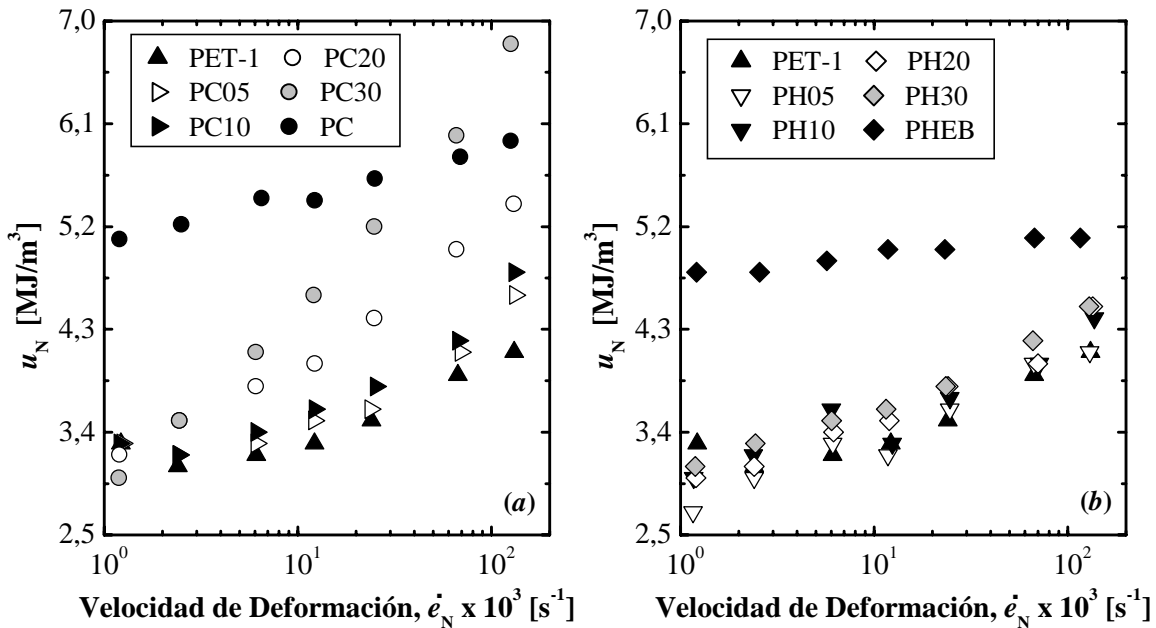
## 5. ESTIRAMIENTO EN FRÍO: INICIO Y ESTABILIZACIÓN DE LA ESTRICCIÓN

**Tabla D.9:** Tensión de inicio de flujo verdadera ( $\sigma_{N,v}$  [MPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET-1	27,5 ± 0,6	26,2 ± 0,7	25,4 ± 0,8	25,4 ± 0,4	25,1 ± 0,7	25,5 ± 0,9	26,8 ± 0,7
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	28,1 ± 0,8	27,4 ± 0,6	26,0 ± 0,8	26,4 ± 0,7	25,6 ± 0,9	27,3 ± 0,9	28,0 ± 0,7
PC10	29,0 ± 0,4	28,5 ± 0,7	27,8 ± 0,7	27,7 ± 0,8	27,1 ± 0,9	28,1 ± 0,9	30,1 ± 0,6
PC20	32,7 ± 0,4	32,5 ± 0,4	31,7 ± 0,6	31,8 ± 0,5	32,0 ± 0,8	33,2 ± 0,8	34,0 ± 0,9
PC30	35,1 ± 0,6	34,4 ± 0,9	35,6 ± 0,8	35,2 ± 0,7	35,6 ± 0,9	37,5 ± 0,9	38,0 ± 0,8
PC	48,9 ± 0,4	49,8 ± 0,6	51,3 ± 0,4	51,0 ± 0,8	51,9 ± 0,5	53,0 ± 0,5	54,5 ± 0,5
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	29 ± 1	28,4 ± 0,9	27,9 ± 0,9	26,6 ± 0,8	27 ± 1	28 ± 1	29 ± 1
PH10	29,9 ± 0,6	29,1 ± 0,3	28,5 ± 0,8	28 ± 1	27,7 ± 0,8	28 ± 1	29,4 ± 0,3
PH20	32,3 ± 0,7	31,4 ± 0,5	31,6 ± 0,7	31,0 ± 0,9	31,6 ± 0,9	31,2 ± 0,8	33 ± 1
PH30	33,7 ± 0,4	33,2 ± 0,6	33,2 ± 0,6	33,6 ± 0,7	33,9 ± 0,7	34 ± 1	35,8 ± 0,4
PHEB	45,6 ± 0,3	45,4 ± 0,3	47,0 ± 0,5	48,5 ± 0,8	49,1 ± 0,6	50 ± 1	52,3 ± 0,7

**Tabla D.10:** Valores de la densidad de energía consumida hasta la estabilización de la estricción ( $u_N$  [ $\text{MJ}/\text{m}^3$ ]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a  $23^\circ\text{C}$  para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET	$3,3 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,3$
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	$3,3 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,3$
PC10	$3,3 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,4$
PC20	$3,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,5$
PC30	$3,0 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,3$
PC	$5,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	$2,7 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,2$
PH10	$3,0 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,1$
PH20	$3,0 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,3$
PH30	$3,1 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,2$
PHEB	$4,8 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,4$



**Figura D.2:** Variación de la densidad de energía consumida al inicio de flujo ( $u_N$ ) con la velocidad de deformación en dicho punto ( $\dot{\epsilon}_N$ ): (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

## 6. PUNTO DE RUPTURA

**Tabla D.11:** Tensión a la ruptura nominal ( $\sigma_{b,n}$  [MPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]		
	100	250	500
PET-1	22,4 ± 0,5	23,5 ± 0,6	25,4 ± 0,3
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	23,4 ± 0,7	24,8 ± 0,6	25,8 ± 0,5
PC10	24,9 ± 0,3	25,4 ± 0,9	27,2 ± 0,7
PC20	28,2 ± 0,5	29,0 ± 0,4	29,9 ± 0,5
PC30	30,7 ± 0,8	32,7 ± 0,6	32,8 ± 0,8
PC	47,7 ± 0,2	55,0 ± 2	55,0 ± 2
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	24,5 ± 0,4	26 ± 1	26,8 ± 0,7
PH10	25,2 ± 0,6	27 ± 1	27,2 ± 0,5
PH20	28,6 ± 0,3	29 ± 1	30,5 ± 0,7
PH30	30,8 ± 0,4	31,4 ± 0,4	32,1 ± 0,8
PHEB	44,8 ± 0,4	46,2 ± 0,5	47,8 ± 0,4

**Tabla D.12:** Deformación a la ruptura ( $\epsilon_b$  [MPa]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]		
	100	250	500
PET-1	52 ± 9	40 ± 10	39 ± 6
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	45 ± 7	34 ± 7	54 ± 8
PC10	48 ± 8	47 ± 7	52 ± 8
PC20	67 ± 8	56 ± 9	60 ± 10
PC30	69 ± 7	50 ± 10	50 ± 10
PC	60 ± 10	150 ± 10	140 ± 10
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	30 ± 4	25 ± 4	21 ± 5
PH10	29 ± 5	28 ± 6	35 ± 5
PH20	50 ± 10	46 ± 9	50 ± 20
PH30	50 ± 20	50 ± 20	30 ± 10
PHEB	20 ± 4	20 ± 3	18 ± 7

**Tabla D.13:** Valores de la densidad de energía consumida hasta la ruptura ( $u_b$  [MJ/m<sup>3</sup>]) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor ( $V_b$ ) [mm/min]		
	100	250	500
PET-1	12 ± 1	11 ± 2	11 ± 2
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	11 ± 2	10 ± 2	14 ± 2
PC10	12 ± 2	12 ± 2	16 ± 2
PC20	20 ± 2	17 ± 2	17 ± 3
PC30	22 ± 3	19 ± 4	19 ± 4
PC	30 ± 7	74 ± 6	72 ± 7
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	9 ± 1	8 ± 1	7 ± 1
PH10	9 ± 1	9 ± 2	10 ± 3
PH20	16 ± 3	13 ± 3	15 ± 6
PH30	17 ± 3	17 ± 3	10 ± 3
PHEB	9 ± 1	9 ± 2	8 ± 2

## ANEXO E

## RESISTENCIA AL IMPACTO POR CAÍDA DE DARTO

**Tabla E.1:** Parámetros determinados a partir de los ensayos de impacto por caída de dardo de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C.

Material	Punto de Máxima Carga			50% de la Carga Máxima	
	Desplazamiento, $d_M$ [mm]	Carga, $P_M$ [kN]	Energía, $W_M$ [J]	Desplazamiento, $d_P$ [mm]	Energía, $W_P$ [J]
PET	13,6 ± 0,3	4,09 ± 0,09	32 ± 1	24,6 ± 0,5	69 ± 2
<i>Mezclas PET/PC:</i>					
PC05	15,0 ± 0,2	4,6 ± 0,1	40 ± 1	27,0 ± 0,4	84 ± 1
PC10	15,3 ± 0,4	5,0 ± 0,2	44 ± 2	27,2 ± 0,4	93 ± 4
PC20	16,2 ± 0,2	5,3 ± 0,2	50 ± 1	27,9 ± 0,9	102 ± 2
PC30	16,5 ± 0,7	5,6 ± 0,3	55 ± 2	27 ± 2	104 ± 3
PC	21 ± 1	6,1 ± 0,1	68 ± 6	22 ± 1	71 ± 7
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>					
PH05	14,5 ± 0,4	3,90 ± 0,09	35 ± 1	24,8 ± 0,5	68 ± 2
PH10	15,2 ± 0,3	3,87 ± 0,06	36 ± 1	25,5 ± 0,6	69 ± 2
PH20	15,3 ± 0,3	3,94 ± 0,03	37 ± 1	25,1 ± 0,4	69 ± 1
PH30	15,7 ± 0,2	3,97 ± 0,03	38 ± 1	23,9 ± 0,8	67 ± 2
PHEB	6,2 ± 0,5	2,0 ± 0,2	5,4 ± 0,5	6,2 ± 0,5	5,4 ± 0,5



## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA

### 1. ENSAYOS A ALTAS VELOCIDADES DE SOLICITACIÓN (LEFM)

#### 1.1 ENSAYOS DE REBOTE A BAJA ENERGÍA

De acuerdo al tratamiento de datos de los *ensayos de rebote* descritos en la Sección 4.4.1, en la Tabla F.1 se resumen los valores de **módulo elásticos de rebote** ( $E_{\text{Reb}}$ ) estimados.

**Tabla F.1:** Módulo elástico ( $E_{\text{Reb}}$  [GPa]) determinados a partir de los ensayos de rebote a baja energía.

Material	Método I:	Método II:	Método III:
	A partir de la pendiente de la curva $P-d$	A partir de fuerza máxima registrada ( $P_M$ )	A partir del tiempo de contacto ( $t_c$ )
PET-1	$2,29 \pm 0,02$	$2,47 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,1$
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	$2,43 \pm 0,08$	$2,43 \pm 0,08$	$2,48 \pm 0,07$
PC10	$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,46 \pm 0,06$
PC20	$2,38 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,06$
PC30	$2,44 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,1$	$2,51 \pm 0,02$
PC	$2,24 \pm 0,09$	$2,29 \pm 0,08$	$2,24 \pm 0,08$
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	$2,38 \pm 0,08$	$2,46 \pm 0,02$	$2,42 \pm 0,06$
PH10	$2,4 \pm 0,1$	$2,44 \pm 0,06$	$2,43 \pm 0,08$
PH20	$2,33 \pm 0,04$	$2,45 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,04$
PH30	$2,37 \pm 0,09$	$2,46 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,05$
PHEB	$2,68 \pm 0,06$	$2,78 \pm 0,02$	$2,74 \pm 0,05$

#### 1.2 ESTIMACIÓN DEL MÓDULO DE FLEXIÓN A LAS CONDICIONES DE REBOTE

Como una forma de validar los valores de **módulo elástico** obtenidos de los *ensayos de rebote* ( $E_{\text{Reb}}$ ), se estimó el **módulo elástico en flexión bajo** a la velocidad de deformación involucrada en estos ensayos ( $E_{\text{b-R}}$ ), teniendo en cuenta los parámetros ( $m_E$ ,  $b_E$ ; véase Sección 5.5.1A, Tabla 5.5.1) que describen la “sensibilidad” de **módulo elástico a tracción** ( $E$ ) con la velocidad de deformación imperante en el rango elástico lineal ( $\dot{\epsilon}_0$ ), así como el valor del **módulo elástico a flexión** ( $E_b$ ) determinado en los ensayos de flexión a  $0,017 \text{ s}^{-1}$ .

Así para determinar  $E_{b-R}$  se siguieron los siguientes cálculos para cada mezcla (véase Tabla E.1):

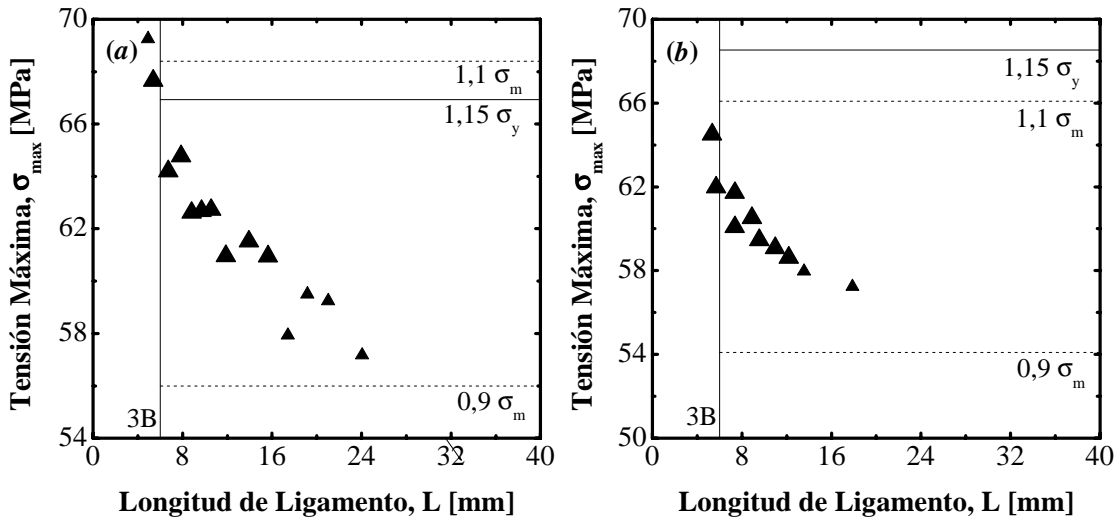
- Se estimó el  $E$  a la velocidad de deformación de  $0,017 \text{ s}^{-1}$  valor que ha sido definido como  $E_{T-F}$ ; y se determinó la relación  $E_{T-F}/E_b$  que será empleada como un “factor de corrección” más adelante.
- Se extrapoló el  $E$  a  $7,7 \text{ s}^{-1}$  ( $E_{T-R}$ ), que corresponde a una estimación de la velocidad de deformación presente en los *ensayos de rebote*.
- Asumiendo que la “sensibilidad” de los módulos  $E$  y  $E_b$  con la velocidad de deformación son equivalentes (es decir,  $E_{T-F}/E_b$  aproximadamente constante con  $\dot{\epsilon}$ ), ya que depende de la viscoelasticidad del sistema, se calculó el valor de  $E_{b-R}$  usando el “factor de corrección” a partir del valor extrapolado de  $E_{T-R}$ .

**Tabla F.2:** Parámetros empleados para estimar el módulo de flexión ( $E_{b-R}$ ) a la velocidad de deformación involucrada en los *ensayos de rebote*.

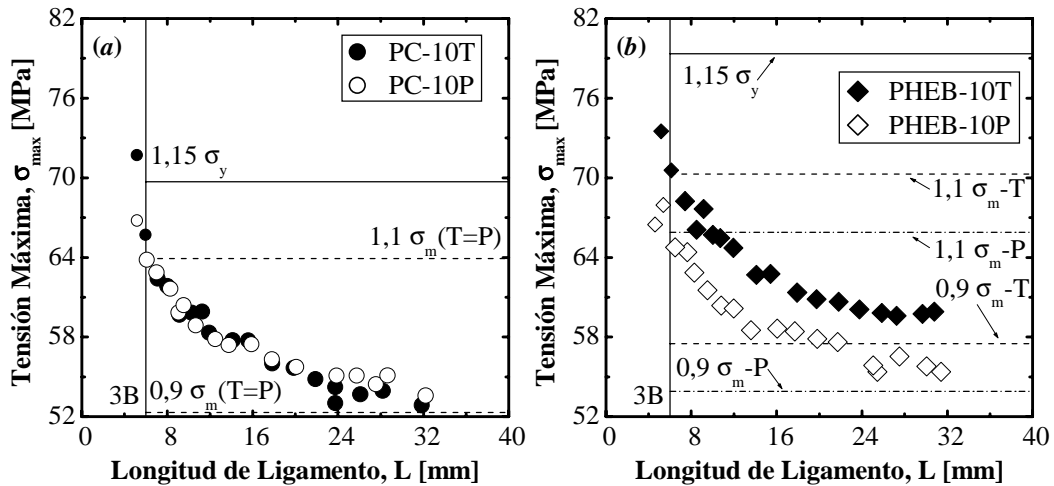
Material	$E_{T-F}$ [MPa]	$E_b$ [MPa]	$E_{T-F}/E_b$	$E_{T-R}$ [MPa]	$E_{b-R}$ [MPa]
PET-1	2402	2410	0,997	2480	2490
<i>Mezclas PET/PC:</i>					
PC05	2472	2440	1,013	2539	2510
PC10	2519	2420	1,041	2614	2510
PC20	2596	2470	1,051	2717	2590
PC30	2635	2470	1,067	2799	2620
PC	2360	2260	1,044	2922	2800
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>					
PH05	2474	2460	1,006	2804	2790
PH10	2526	2470	1,023	2957	2890
PH20	2590	2450	1,057	3082	2920
PH30	2632	2520	1,044	3288	3150
PHEB	2585	2670	0,968	3401	3510

## 2. TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA (EWF)

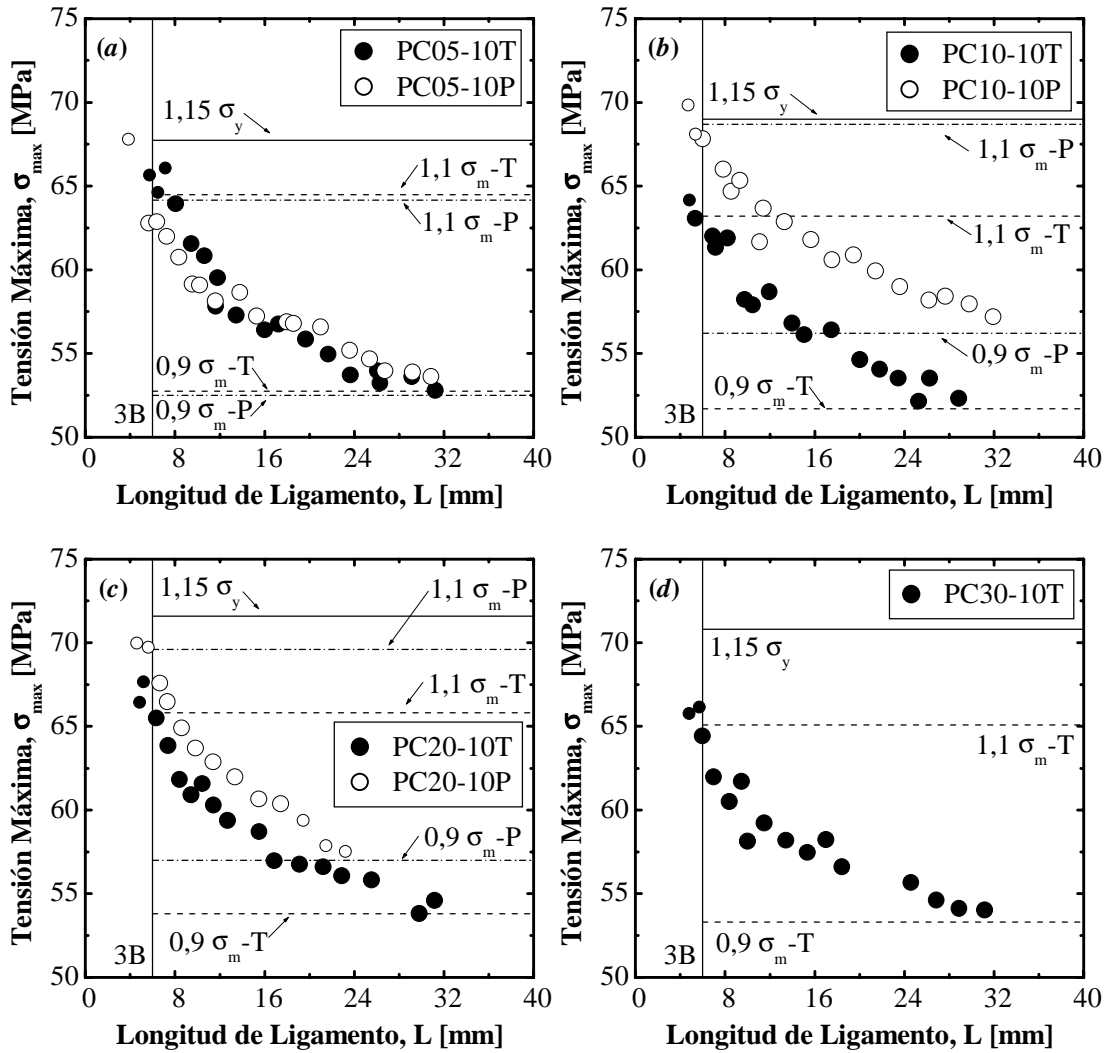
### 2.1 VALIDACIÓN DEL ANÁLISIS EWF: CRITERIOS DE TENSIONES



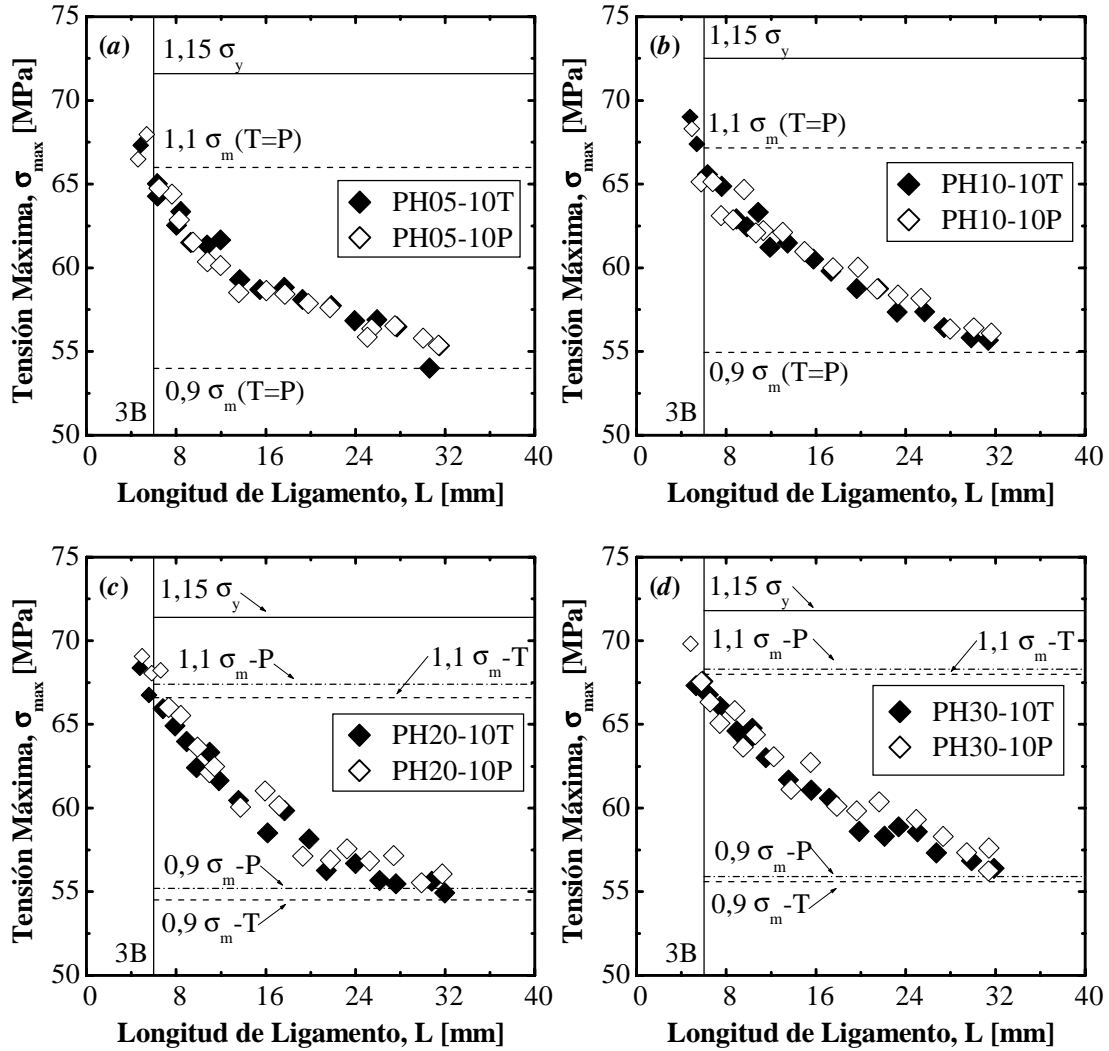
**Figura F.1:** Representación de la  $\sigma_{max}$  registrada vs.  $L$  para el PET-1 a las velocidades de ensayo: (a)  $V_b = 25$  y (b)  $V_b = 10$  mm/min, en una configuración de PG transversal. Los puntos de menor tamaño indican valores que no cumplen los criterios de tensiones o corresponden a un cambio en el comportamiento a fractura ( $B$  = espesor de la placa).



**Figura F.2:** Variación de la  $\sigma_{max}$  registrada vs.  $L$  a 10 mm/min para (a) PC y (b) PHEB, en ambas configuraciones de PG (T y P). Los puntos de menor tamaño indican valores que no cumplen los criterios de tensiones.

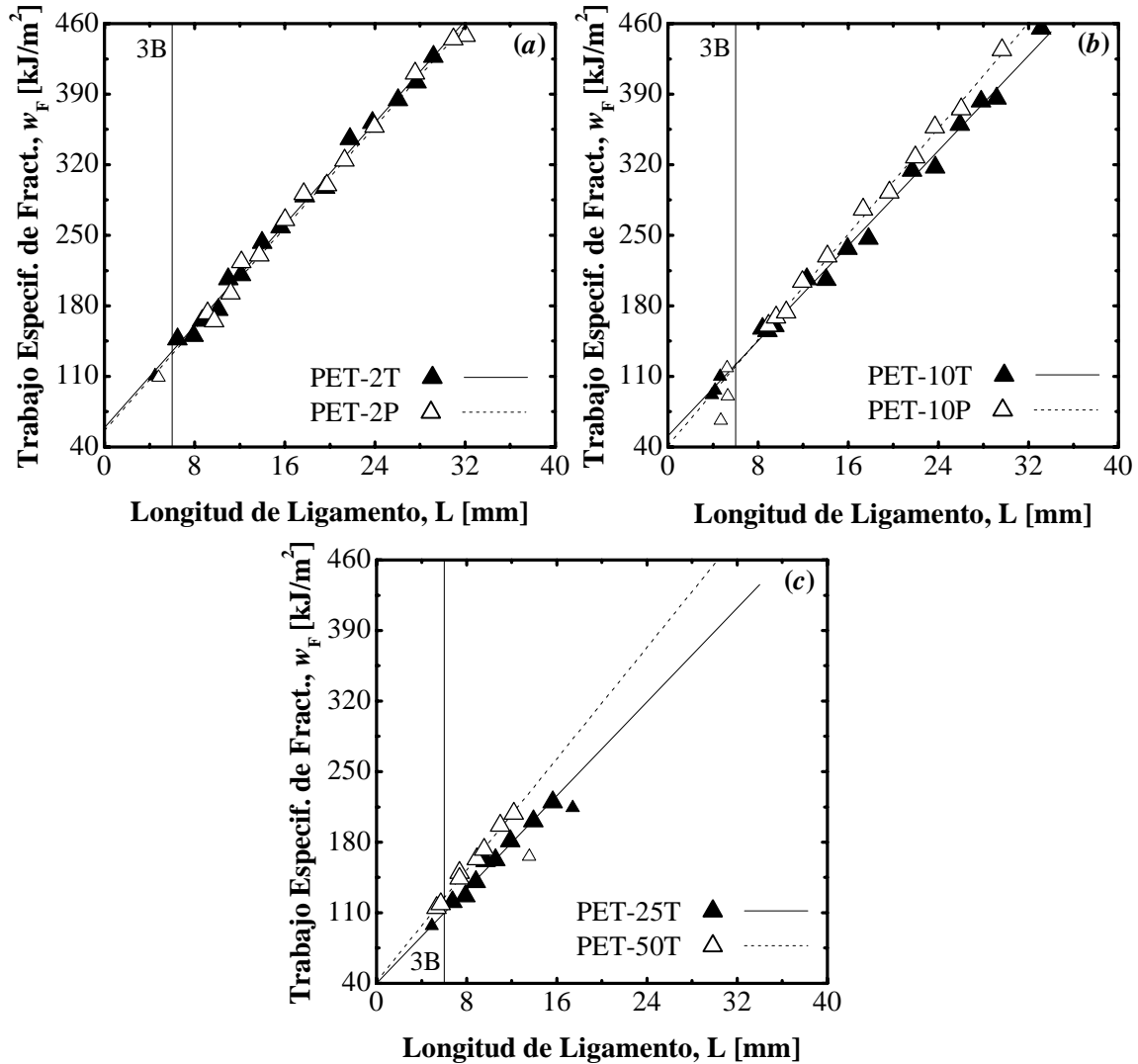


**Figura F.3:** Variación de la  $\sigma_{max}$  registrada v. L a 10 mm/min de: (a) PC05, (b) PC10, (c) PC20 y (d) PC30, para ambas configuraciones de PG. Los puntos de menor tamaño indican valores que no cumplen los criterios de tensiones o corresponden a un cambio en el comportamiento a fractura (B = espesor de la placa).



**Figura F.4:** Variación de la  $\sigma_{max}$  registrada v.  $L$  a 10 mm/min de: (a) PH05, (b) PH10, (c) PH20 y (d) PH30, para ambas configuraciones de PG. Los puntos de menor tamaño indican valores que no cumplen los criterios de tensiones ( $B$  = espesor de la placa).

## 2.2 FRACTURA DE LOS POLÍMEROS PUROS



**Figura F.5:** Variación del trabajo total específico de fractura ( $w_F$ ) vs.  $L$  para el PET-1 a diferentes velocidades de ensayo: (a)  $V_b = 2$  mm/min y (b)  $V_b = 10$  mm/min, en ambas configuraciones de PG (T y P); (c)  $V_b = 25$  y  $50$  mm/min sólo para PG-T. Los puntos de menor tamaño indican valores no usados en el ajuste lineal ( $B =$  espesor de la placa).

2.3 FRACTURA DE LAS MEZCLAS

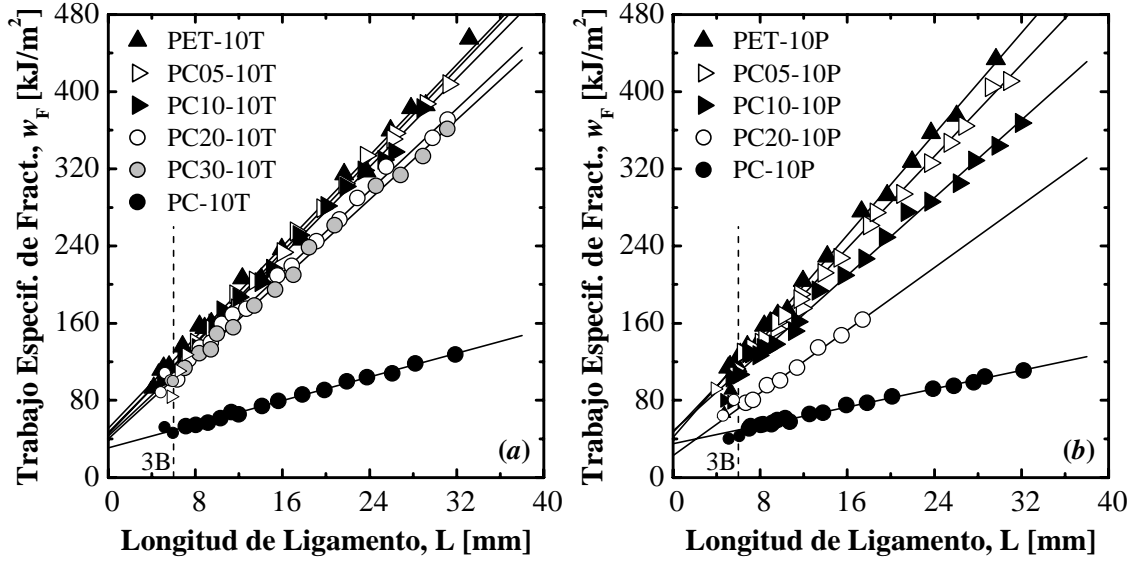


Figura F.5: Variación del trabajo total específico de fractura ( $w_F$ ) vs.  $L$  a 10 mm/min para las mezclas PET/PC en ambas configuraciones de PG: (a) Transversal, T y (b) Paralela, P. Puntos de menor tamaño no usados en el ajuste lineal por no cumplir los criterios de tensiones ( $B$  = espesor de la placa).

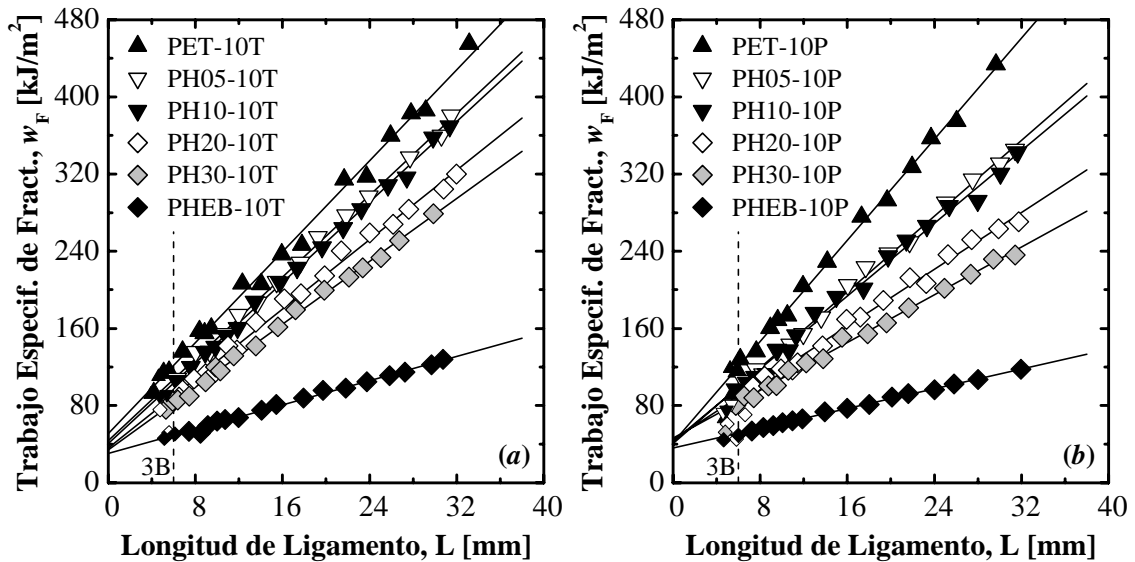


Figura F.6: Variación del trabajo total específico de fractura ( $w_F$ ) vs.  $L$  a 10 mm/min para las mezclas PET/PHEB en ambas configuraciones de PG: (a) Transversal, T y (b) Paralela, P. Puntos de menor tamaño no usados en el ajuste lineal por no cumplir los criterios de tensiones ( $B$  = espesor de la placa).

**Tabla F.3:** Resultados de la partición del trabajo de fractura para las mezclas de PET/PC, de acuerdo al método DF.

Parámetros	Mezclas					
	PET	PC05	PC10	PC20	PC30	PC
<i>Propagación de grieta a 90° (CP-T):</i>						
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	22 ± 1	17 ± 3	15 ± 1	14 ± 1	12 ± 2	27 ± 2
([%]) <sup>a</sup>	43,1	37,0	31,9	32,6	29,3	87,1
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,970	0,923	0,991	0,990	0,975	0,973
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	29 ± 4	28 ± 4	31 ± 3	29 ± 3	29 ± 3	4 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	56,9	63,0	68,1	67,4	70,7	12,9
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	10,5 ± 0,2	10,2 ± 0,2	9,7 ± 0,2	8,5 ± 0,1	8,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,993	0,996	0,996	0,996	0,996	0,975
<i>Propagación de grieta a 0° (CP-P):</i>						
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	19 ± 2	20 ± 1	24 ± 1	13 ± 2	-	22 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	45,2	42,6	50,0	56,5	-	62,9
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	2,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,4 ± 0,2	-	1,6 ± 0,1
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,970	0,987	0,988	0,984 <sup>b</sup>	-	0,991
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	22 ± 3	27 ± 3	24 ± 3	9 ± 3	-	13 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	54,8	57,4	50,0	43,5	-	37,1
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	10,8 ± 0,2	10,3 ± 0,1	8,5 ± 0,2	5,7 ± 0,2	-	0,80 ± 0,04
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,996	0,997	0,994	0,992 <sup>b</sup>	-	0,974

<sup>a</sup> Proporción que representa  $w_e^I$  y  $w_e^{II}$  respecto al  $w_e$  global. <sup>b</sup> Ajustes lineales realizado sólo con 8 puntos.



**Tabla F.4:** Resultados de la partición del trabajo de fractura para las mezclas de PET/PHEB, de acuerdo al método DF.

	Mezclas					
	PET	PH05	PH10	PH20	PH30	PHEB
<i>Propagación de grieta a 90° (CP-T):</i>						
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	22 ± 1	17 ± 1	16 ± 1	14 ± 2	12 ± 1	18 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	43,1	38,6	39,0	38,9	35,3	58,1
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,6 ± 0,3
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,970	0,992	0,989	0,979	0,989	0,995
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	29 ± 4	25 ± 3	25 ± 3	22 ± 4	22 ± 2	14 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	56,9	65,4	61,0	61,1	64,7	42,9
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	10,5 ± 0,2	8,9 ± 0,2	8,5 ± 0,1	6,8 ± 0,2	5,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,993	0,997	0,996	0,989	0,993	0,985
<i>Propagación de grieta a 0° (CP-P):</i>						
$w_e^I$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	19 ± 2	20 ± 1	21 ± 1	22 ± 1	22 ± 1	17 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	45,2	48,8	48,8	48,9	47,8	47,2
$\beta^I w_p^I$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	2,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1
$R^2$ ( $w_I$ vs. L)	0,970	0,983	0,983	0,984	0,985	0,988
$w_e^{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	22 ± 3	22 ± 3	22 ± 4	23 ± 4	24 ± 2	19 ± 1
([%]) <sup>a</sup>	54,8	52,2	51,2	51,1	53,2	52,8
$\beta^{II} w_p^{II}$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	10,8 ± 0,2	8,4 ± 0,1	8,0 ± 0,2	6,0 ± 0,2	4,8 ± 0,1	0,90 ± 0,03
$R^2$ ( $w_{II}$ vs. L)	0,996	0,996	0,992	0,989	0,992	0,983

**a:** Proporción que representa  $w_e^I$  y  $w_e^{II}$  respecto al  $w_e$  global