

Proyecto Final de Carrera

Estudio de mezclas y copolímeros de PET/PEN

Autor : Emmanuelle RÉLOT

Director : Dr. Antonio Martínez-Benasat

Septiembre 2004 – Febrero 2005



I- RESUMEN

En este presente trabajo se ha realizado el estudio de mezclas y copolímeros de Politereftalato de Etileno y Polinaftalato de Etileno con el objetivo de caracterizarlos termicamente, mecánicamente y ópticamente.

La investigación se hizo sobre cuatro materiales diferentes: el PET SP04, dos copolímeros PET/PEN con concentraciones en naftenato distintas (el PEN831 y el PEN131) y una mezcla de 75% de PEN SP04 y de 25% de PEN831.

La caracterización térmica se hizo gracias a la técnica de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y permitió evaluar el efecto de la acumulación de diferentes historias térmicas tal como un enfriamiento brusco y un lento, identificar las diferentes temperaturas características de cada material y determinar la cristalinidad.

Se observó que a medida que aumenta la fracción de naftenato, aumenta la T_g y reduce la cristalinidad. El PEN131 apareció como casi amorfo y la mezcla PET/PEN831 presentó láminas con una reducida cristalinidad y es la más barata.

La caracterización mecánica permitió evaluar el efecto de la adición en pequeña cantidad del PEN sobre los parámetros mecánicos clásicos a través de ensayos a bajas y altas velocidades de sollicitación. Se realizó ensayos de tracción y ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo.

Los valores de las características a tracción a baja velocidad fueron practicamente equivalente para los cuatro materiales. A altas velocidades de sollicitación; los PET, PEN831 y PET/PEN831 presentaron un comportamiento dúctil mientras que el PEN131 tuvo tres tipos de fracturas diferentes: dúctil, frágil y otra intermediera. La mejor resistencia al impacto fue la de la mezcla PET/PEN831 y puede atribuirse a la micro-estructura en forma de distintas fases que hace actuar un mecanismo de *multiple yielding*.

A través del método del *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)*, se determinaron parámetros intrínsecos del proceso de fractura: el trabajo real de fractura (término llamado *esencial*) y el trabajo plástico (o también llamado *no esencial*).

Los resultados del Trabajo Esencial de Fractura fueron practicamente equivalentes para los cuatro tipos de láminas.

La caracterización óptica se hizo determinando el *Haze*, la *Transmitancia*, el *Indice de Amarilleamiento* y el *Indice de Refracción*. Total las láminas presentaron valores muy parecidos de la transparencia, del *Haze* y del índice de amarilleamiento. A medida que aumenta la fracción de naftenato sea por copolimerización como por mezcla aumenta el índice de refracción.

La mezcla PET/PEN831 presentó un mejor balance de resultados y su costo resultó mucho menor economicamente.

II- SUMARIO

| | | |
|----------|---|-----|
| I- | Resumen..... | I |
| II- | Sumario | III |
| III- | Planteamiento e Interés..... | VI |
| IV- | Glosario..... | VII |
| 1. | Introducción..... | 1 |
| 1.1. | Objetivos:..... | 1 |
| 1.2. | Metodología..... | 2 |
| 2. | Materiales y Métodos..... | 4 |
| 2.1. | Materiales | 4 |
| 2.1.1. | Características del Politereftalato de Etileno (PET)..... | 4 |
| 2.1.2. | Características del Polinaftalato de Etileno (PEN) | 5 |
| 2.1.3. | El procedimiento | 7 |
| 2.1.4. | Transesterificación en una mezcla PET/PEN..... | 9 |
| 2.2. | Métodos experimentales | 10 |
| 2.2.1. | Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 10 |
| 2.2.1.1. | La técnica de DSC..... | 10 |
| 2.2.1.2. | Las transiciones térmicas..... | 11 |
| 2.2.1.3. | Cristalinidad Másica (X_c): | 14 |
| 2.2.2. | Ensayos de Tracción | 15 |
| 2.2.3. | Ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo | 17 |
| 2.2.4. | Trabajo Esencial de Fractura EWF | 21 |
| 2.2.5. | Propiedades ópticas | 26 |
| 2.2.6. | Transmission Haze | 26 |
| 2.2.7. | Transmitancia | 26 |
| 2.2.8. | Colorimetría..... | 27 |
| 2.2.9. | Indice de refracción..... | 28 |
| 3. | Resultados y discusión..... | 31 |
| 3.1. | Calorimetría Diferencial de Barrido - DSC..... | 31 |
| 3.1.1. | Probetas para la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 31 |
| 3.1.2. | Caracterización térmica del PET SP04..... | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.1.3. Caracterización térmica del PEN 831 | 32 |
| 3.1.4. Caracterización térmica de la mezcla PET/PEN831..... | 33 |
| 3.1.5. Caracterización térmica de la mezcla PEN131 | 35 |
| 3.1.6. Comparación entre el PET SP04, el PEN 831 y el PEN 131 | 36 |
| 3.1.7. Comparación entre el PET SP04, el PEN831 y la mezcla PET/PEN831..... | 36 |
| 3.1.8. Conclusión..... | 40 |
| 3.2. Ensayos de tracción..... | 40 |
| 3.2.1. Probetas para los ensayos mecánicos..... | 40 |
| 3.2.2. Resultados..... | 41 |
| 3.2.3. Zona elástica..... | 42 |
| 3.2.4. Punto de cedencia..... | 42 |
| 3.2.5. Relación entre cristalinidad y propiedades mecánicas | 42 |
| 3.2.6. Conclusión..... | 42 |
| 3.3. Ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo | 43 |
| 3.3.1. Obtención de las probetas..... | 43 |
| 3.3.2. Los diferentes tipos de fractura | 43 |
| 3.3.3. Determinación de la energía consumida en diferentes puntos significativos..... | 43 |
| 3.3.4. Estimación del módulo de Young..... | 45 |
| 3.3.5. Conclusión..... | 47 |
| 3.4. Trabajo Esencial de Fractura - EWF..... | 47 |
| 3.4.1. Obtención de las probetas..... | 47 |
| 3.4.2. Validación de los ensayos..... | 48 |
| 3.4.3. Etapas de la fractura..... | 49 |
| 3.4.4. Resultados..... | 49 |
| 3.4.5. Comparación con resultados de Trabajo Esencial de Fractura de otros autores | 53 |
| 3.4.6. Discusión y conclusión | 53 |
| 3.5. Propiedades ópticas..... | 54 |
| 3.5.1. Probetas para la caracterización óptica..... | 54 |
| 3.5.2. Transmission Haze..... | 55 |
| 3.5.3. Transmitancia | 55 |
| 3.5.4. Color (amarilleamiento)..... | 55 |
| 3.5.5. Índice de refracción..... | 56 |
| 3.5.6. Conclusión..... | 56 |
| 4. Conclusiones..... | 57 |

| | |
|--|----|
| 4.1. Caracterización térmica | 57 |
| 4.2. Caracterización mecánica | 57 |
| 4.3. Caracterización en fractura | 57 |
| 4.4. Caracterización óptica..... | 57 |
| Agradecimiento..... | 58 |
| Referencia..... | 59 |
| Anexos..... | 61 |

III- PLANTEAMIENTO E INTERÉS

En la última década el Politereftalato de Etileno (PET) se ha extendido notablemente en aplicaciones de uso general, siendo el integrante más reciente de los termoplásticos que forma el grupo de polímeros de uso general de mayor consumo. El PET se ha posicionado en el mercado de botellas y envases de cuerpos huecos, absorbiendo gran parte del mercado del Poli(Cloruro de Vinilo), lo que ha marcado la tendencia mundial a su consumo, registrándose en los últimos cinco años un incremento de aproximadamente 47,5%.

Pero, el PET, a pesar de tener buenas propiedades mecánicas, presenta una tendencia a cristalizar con consecuente pérdida en propiedades ópticas. La investigación de explorar la posibilidad de modificar parcialmente al PET vía mezclado « reactivo » con otros polímeros para solventar las limitaciones de desempeño mencionadas resulta de gran interés desde un punto de vista técnico.

Mi Proyecto Final de Carrera es continuación de una línea de investigaciones desarrolladas en el Centre Català del Plàstic. Por ejemplo ya se ha realizado la adición al PET, en bajas proporciones, de sistemas poliméricos basados en Bisfenol-A (Poli(Carbonato de Bisfenol-A) y Poli(Hidroxi Éter de Bisfenol-A)).

En mi caso se ha optado por la adición, en bajas proporciones, de un otro polímero : el Polinaftalato de Etileno que tiene una T_g bastante alta lo que le permite resistir a calor más importante que el PET.

En la actualidad existen productos realizados en PEN como frascos de jalea y botellas retornables (por ejemplo, *Bonaqua PEN water bottle*) que presentan buenas propiedades mecánicas sin inducir una cristalización generando opacidad. Estos casos son raros porque los productos salen más caro.

Por todo lo anterior, el interés del presente proyecto recae en dos aspectos. Desde un punto de vista técnico, se explora la posibilidad de modificar parcialmente el PET mezclandole con un otro polímero, el PEN. Desde un punto de vista científico, se desea mejorar el conocimiento de copolímeros de Polinaftalato de Etileno

IV- GLOSARIO

| | |
|----------------------|---|
| a | Radio de una placa circular en ensayos por caída de dardo |
| A_0 | Area de la sección transversal inicial |
| b | Anchura de la IFPZ |
| B | Anchura |
| c_0 | Velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) |
| C_p | Capacidad calorífica |
| D | Rigidez de flexión |
| e | Espesor |
| E | Módulo elástico o de Young |
| E_{\max} | Energía en el punto de carga máxima en ensayos por caída de dardo |
| E_r | Energía en el punto de relajación de la carga en ensayos por caída de dardo |
| $E_{p=0}$ | Energía cuando la carga vale 0 en ensayos por caída de dardo |
| EWf | Trabajo Esencial de Fractura |
| F | Fuerza |
| h | Espesor |
| I_1 | Radiación sin muestra |
| I_1 | Radiación con muestra |
| I_a | Porcentaje de luz absorbida |
| I_R | Porcentaje de luz refleja |
| I_T | Porcentaje de luz transmite |
| $IFPZ$ | Inner Fracture Process Zone |
| $L, a \text{ y } b$ | Coordenadas colorimétricas |
| L | Longitud de ligamento en ensayos EWF |
| L_0 | Longitud de la sección transversal constante de la probeta tomada como referencia para el cálculo de la deformación (distancia inicial entre señales del videoextensómetro) |
| L_x | Longitud entre marcas de referencia del videoextensómetro en un punto y durante el ensayo a tracción |
| M | Masa molecular |
| $M_r \text{ y } M_g$ | Momentos |

| | |
|-----------------------|---|
| n | Índice de refracción |
| NEN | Naphtalene-Ethylene Glycol-Naphtalene |
| PEN | Polinaftalato de Etileno |
| PET | Politereftalato de Etileno |
| OPDZ | Outer Plastic Deformación Zone |
| P_{max} | Carga máxima |
| q | Fuerza en el centro dependiente del radio en ensayos por caída de dardo |
| Q | Shear force |
| r_p | Radio o longitud de la zona plástica |
| R_{LL}, R_{GD}, R_V | Refracción molar |
| TEN | Terephtalate-Ethylene Glycol-Naphtalene |
| TET | Terephtalate-Ethylene Glycol-Tetephtalate |
| T | Tiempo |
| T_{cc} | Temperatura de cristalización en frío |
| $T_{cc,0}$ | Temperatura de cristalización en frío « onset » |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| $T_{g,0}$ | Temperatura de transición vítrea inicial u « onset » |
| $T_{g,m}$ | Temperatura de transición vítrea a un 50% de ΔC_p |
| $T_{g,f}$ | Temperatura de transición vítrea final |
| T_m | Temperatura de fusión |
| $T_{m,i}$ | Temperatura de fusión inicial |
| $T_{diffuse}$ | Transmitancia a un tiempo t |
| T_{total} | Transmitancia inicial |
| v | Velocidad de la luz en un medio |
| V | Volumen |
| w_e | Trabajo específico esencial de fractura por unidad de superficie |
| w_p | Trabajo específico no-esencial de fractura por unidad de volumen de material deformado |
| $w_{e,y}, w_{e,n}$ | Trabajos específicos esenciales de fractura en la etapa de iniciación obtenido a partir del método de partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i> |
| $w_{p,y}, w_{p,n}$ | Trabajos específicos esenciales de fractura en la etapa de propagación obtenido a partir del método de partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i> |
| W_e | Trabajo esencial de fractura asociada a la IFPZ |

| | |
|--------------------------------|---|
| W_f | Trabajo total de fractura |
| W_n | Trabajo de propagación obtenido a partir del método de partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i> |
| W_y | Trabajo de cedencia obtenido a partir del método de partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i> |
| W_p | Trabajo no-esencial o plástico |
| X_c | Cristalinidad másica |
| YI | Índice de amarilleamiento (<i>Yellowness Index</i>) |
| α | Pendiente |
| β | Factor de forma |
| β', β'' | Factor de forma de los terminus no-esencial obtenido al aplicar la partición de w_F propuesta por Karger-Kocsis <i>et al.</i> |
| $\overline{\varepsilon}_{n,v}$ | Deformaciones verdaderas |
| ε_n | Deformaciones nominales del inicio de la estricción |
| ε_y | Deformación a la cedencia |
| Δ_1 | Apertura crítica de la grieta en la IFPZ |
| ΔC_p | Variación entálpica |
| $\Delta H_{c,c}$ | Entálpica de cristalización en frío |
| ΔH_m | Entálpica de fusión |
| ΔH_m^0 | Entálpica de fusión del polímero 100% cristalino |
| ΔL | Desplazamiento entre marcas en la zona de sección constante en la probeta halterio |
| ΔT | Variación de temperatura |
| ρ | Densidad |
| σ | Tensión dentro de la IFPZ |
| σ_y | Tensión de cedencia o resistencia a la tracción |
| ν | Coefficiente de Poisson |

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los films y las planchas delgadas de polímeros dúctiles tienen una presencia industrial muy importante, especialmente en el mercado del envase y embalaje, así como también en el de la agricultura, entre otros. El PET, cuyo nombre técnico es politereftalato de etileno, aparece como el poliéster termoplástico más común. Hace parte de la familia de los poliésteres ampliamente usado en la producción de fibras, películas, empaques, envases, botellas y otras aplicaciones de carácter técnico. Su producción comercial empezó en 1951 y desde este año, su fabricación ha presentado un continuo desarrollo tecnológico. El PET se ha posicionado en el mercado de botellas y envases de cuerpos huecos, absorbiendo gran parte del mercado del policloruro de vinilo (PVC); en los últimos años el PET ha registrado un incremento de aproximadamente 47,5%.

El PET muestra una alta tendencia a cristalizar a causa de la regularidad estructural que presenta su unidad repetitiva. La cristalinidad depende de la velocidad de enfriamiento dada a la presencia de un anillo aromático en sus unidades. Para obtener un producto final prácticamente amorfo con una excelente transparencia, una alta calidad superficial y una aceptable tenacidad se debe enfriarle bruscamente desde el “fundido”.

Si posteriormente es calentado a temperaturas iguales o superiores a su temperatura de transición vítrea (T_g) y dependiendo del tiempo del tratamiento se induce una cristalización desde el estado sólido, generando distorsión dimensional, contracción, opacidad e incremento de rigidez, hecho que limita su máxima temperatura de servicio. Las botellas plásticas en PET no son retornables porque éste poliéster tiene una T_g demasiado baja ($T_g \approx 75^\circ\text{C}$). El hecho de re-utilizar una botella de gaseosa requiere que la misma sea previamente esterilizada antes de que se utiliza otra vez. Esto significa lavarla a temperaturas realmente altas, temperaturas demasiadas elevadas para el PET. El llenado de un frasco de jalea también se realiza a altas temperaturas. En las industrias, el material se vuelca sobre los frascos calientes a temperaturas que haría que el PET se ablandara. Por eso, este polímero no es adecuado para frascos de jalea.

1.1. Objetivos:

Desde mucho tiempo, uno de los objetivos de la ciencia de los polímeros fue el desarrollo de nuevos polímeros o variantes químicas de los ya existentes, a partir del uso de nuevos monómeros o procesos de polimerización. La idea es obtener materiales con propiedades razonables que permiten solventar las deficiencias de desempeño de los componentes puros en sus aplicaciones típicas. En este proyecto se busca explorar la posibilidad de modificar parcialmente al PET vía una mezcla con un otro polímero para obtener una solución alternativa que solventaría las limitaciones de desempeño mencionadas. En este caso se ha optado por la adición de un polímero llamado PEN o polinaftalato de etileno en bajas proporciones.

El PEN hace parte de una nueva clase de poliéster que representa lo que se necesita para los frascos de jalea y las botellas retornables. El PEN tiene una T_g de 121°C que es más alta que la del PET. La T_g del PEN es lo suficientemente alto como para poder soportar el calor del lavado esterilizante de las botellas como una jalea de frutillas caliente. El PEN soporta tan bien el calor que no es necesario que la botella tenga que estar hecha exclusivamente con este material. Sin embargo el precio del PEN es muy elevado.

En este presente trabajo se explora la posibilidad de crear un nuevo material mezclando el polinaftalato de etileno al politereftalato de etileno. Para tener un producto barato, sólo se añadió una pequeña cantidad de PEN al PET. El producto obtenido debe permitir lograr botellas capaces de resistir al calor mucho mejor que si estuvieron hechas sólo de PET. Además, sus propiedades mecánicas tienen que ser buenas y su transparencia alta.

A causa de la presencia de grupos reactivos en la unidad repetitiva del PET, al mezclarlo con el PEN, el proceso puede presentar reacciones de intercambio entre los grupos reactivos existentes (reacción de transesterificación).

Sobre la base de los planteamientos y antecedentes presentados, el presente trabajo tiene como objetivo principal **explorar las posibilidades de mezclar al PET el PEN como componente minoritario y observar la cristalinidad, la transparencia y el comportamiento mecánico de este sistema.**

1.2. Metodología

Este trabajo se desarrolla según el plano siguiente. Primero se presentan los diferentes materiales estudiados y la técnica de extrusión que permite ponerlos en forma. Después se explican las diferentes técnicas utilizadas para caracterizar los productos mecánicamente, térmica y ópticamente. Finalmente, los resultados obtenidos son presentados y discutidos.

Este proyecto engloba el estudio de dos materiales llamados PEN 131 y PEN 831 cuyas propiedades serán comparadas con las del PET SP04. Los materiales PEN 131 y PEN 831 son copolímeros de PET y de PEN de la empresa *Kolon* y hacen parte de una familia de materiales llamada *Nopla*[®]. El PEN 831 tiene un porcentaje de PEN de 8% molar; el PEN 131 tiene un porcentaje de PEN más alto que el PEN 831 porque presenta una temperatura de transición vítrea más alta ($T_g^{PEN831} = 84^\circ C$ y $T_g^{PEN131} = 87^\circ C$ según *Kolon*). A partir de la ecuación de Gordon-Taylor [9], se encuentra que el PEN 131 tiene un porcentaje de PEN de 11,2% molar (para los detalles, ver los cálculos en la parte anexo 2)

Además, una investigación de una mezcla de PET SP04 con PEN 831 es realizada con porcentajes de 75% y 25% respectivamente. Los materiales siguientes fueron estudiados en forma de lámina realizada a partir de la técnica de extrusión.

Para caracterizar las láminas estudiadas y para conocer el efecto de la adición del PEN al PET, se han utilizadas diferentes técnicas resumidas en los siguientes puntos:

1. Caracterización del comportamiento calorimétrico

Usando la técnica de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* se plantea un estudio que cubre varios aspectos:

- Evaluar el efecto de la acumulación de diferentes historias térmicas tal como un enfriamiento brusco y un lento.
- Calcular la cristalinidad de cada material en las condiciones de fabricación de las láminas y evaluar el máximo de cristalinidad que pueden desarrollar.
- Identificar las diferentes temperaturas características de cada material, es decir la temperatura de transición vítrea T_g , la temperatura de cristalización T_c y la temperatura de fusión T_m .

2. Caracterización del comportamiento mecánico

Se busca a evaluar el efecto de la adición en pequeña cantidad del PEN sobre los parámetros mecánicos clásicos a través de ensayos a bajas y altas velocidades de sollicitación y así observar el comportamiento de cada material en estas dos situaciones diferentes.

Los *ensayos de tracción* permiten determinar distintas variables como el módulo de Young, la tensión de cedencia σ_y y la deformación a la cedencia ε_y a bajas velocidades de sollicitación.

Los *ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo* permiten observar el comportamiento de los materiales y estimar el módulo de Young a altas velocidades de sollicitación.

3. Caracterización del comportamiento mecánico a la fractura

A través del método del *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)*, se determinan parámetros intrínsecos del proceso de fractura a bajas velocidades de sollicitación. Esta técnica permite separar las propiedades del material en términos de trabajo real de fractura (término llamado *esencial*) y trabajo plástico (o también llamado *no esencial*), por lo que se pueden obtener por separado los parámetros que van asociados a procesos fundamentalmente distintos entre ellos.

4. Caracterización óptica

Las determinaciones del *Haze*, de la *Transmitancia*, del *Índice de Amarilleamiento* y del *Índice de Refracción* permiten establecer si el material tiene buenas propiedades ópticas, es decir una buena transparencia. Se puede estudiar también el efecto de la cristalinidad sobre las propiedades ópticas.

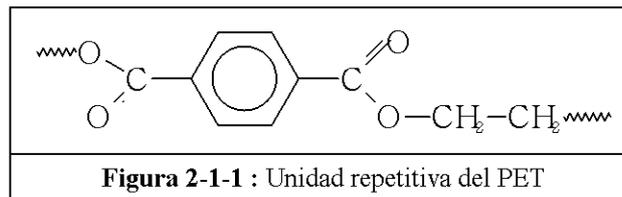
2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

2.1.1. Características del Politereftalato de Etileno (PET)

✓ *Síntesis del PET*

La unidad repetitiva del PET tiene un único ciclo aromático [1] tal como se ve en la Figura 2-1-1:



Existe dos vías para sintetizar el politereftalato de etileno. La primera se hace a partir de dimetil tereftalato (DMT) y de etilenglicol (EG) con la presencia de un catalizador (ej: mezcla de acetato de cobalto y trióxido de antimonio) a una temperatura de 150°C. Se produce metanol que se puede eliminar por destilación (hasta 270 – 280°C – bajas presiones). La segunda manera se hace a partir de ácido tereftálico (AT) y de etilenglicol (EG); esta síntesis aparece menos compleja y más económica porque es un método directo.

✓ *Propiedades del PET*

El PET es rígido, estable dimensionalmente que sólo absorbe muy poco de agua. Presenta una estructura molecular con una regularidad estructural necesaria para obtener un potencial de cristalización. Su cristalinidad varía de amorfo a muy cristalino; puede ser muy transparente e incoloro pero sus secciones gruesas suelen ser opacas y blanquecinas.

Tiene buenas propiedades de protección y una buena resistencia química excepto a los álcalis (que le hidrolizan). Además, como es un polímero polar, tiene buenas propiedades como aislante eléctrico a temperatura ambiente y a altas frecuencias.

Es caracterizado por su gran ligereza y resistencia mecánica a la compresión y a las caídas.

A causa de una moderada flexibilidad molecular, tiene una temperatura de transición vítrea T_g cerca de 70 – 80°C.

Es reciclable 100% y tiene la posibilidad de producir envases reutilizables.

Un resumen de sus propiedades es presentada en la parte anexo 1.

✓ *Procesamiento*

A causa de su cristalización en frío (considerable distorsión dimensional, contracción y opacidad) tiene una limitación en su temperatura de servicio.

Presenta una alta sensibilidad a la degradación hidrolítica inherente baja viscosidad del fundido; por eso sus temperaturas de procesamiento son cercas de su temperatura de fusión T_m (entre 270 – 290°C) para evitar el goteo en la boquilla.

La temperatura de molde depende de las propiedades deseadas. Para obtener un PET con una alta rigidez, resistente al rallado superficial y opaco, la temperatura debe ser cerca de 130

– 140°C en presencia o no de agentes nucleantes. Por contrario, con una temperatura de molde menor que 50°C y sin agentes nucleantes se obtiene un PET transparente, con mayor tenacidad pero pierde resistencia química.

| | |
|------------------------------------|--|
| Presión para moldear [MPa] | De 13 a 47 |
| Contracción [cm/cm] | De 0.009 a 0.022 |
| Temperaturas de procesamiento [°C] | De 227 a 349 (injection molding) De 271 a 304 F (extrusion) |

Tabla 2-1-1 : Propiedades térmicas del PET

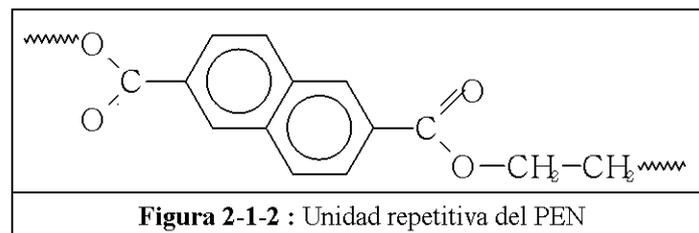
✓ *Empleos*

Su empleo actual es muy diverso. El uso más conocido es la fabricación de botellas. En forma de film, se emplea en contenedores alimentarios, láminas, audio / video y fotografía, aplicaciones eléctricas y electrónicas. Además, existe un amplio sector donde este material se emplea en la construcción de diversos elementos; fibra textil, alfombras, tuberías, perfiles, piezas inyectadas, construcción, automoción, etc.

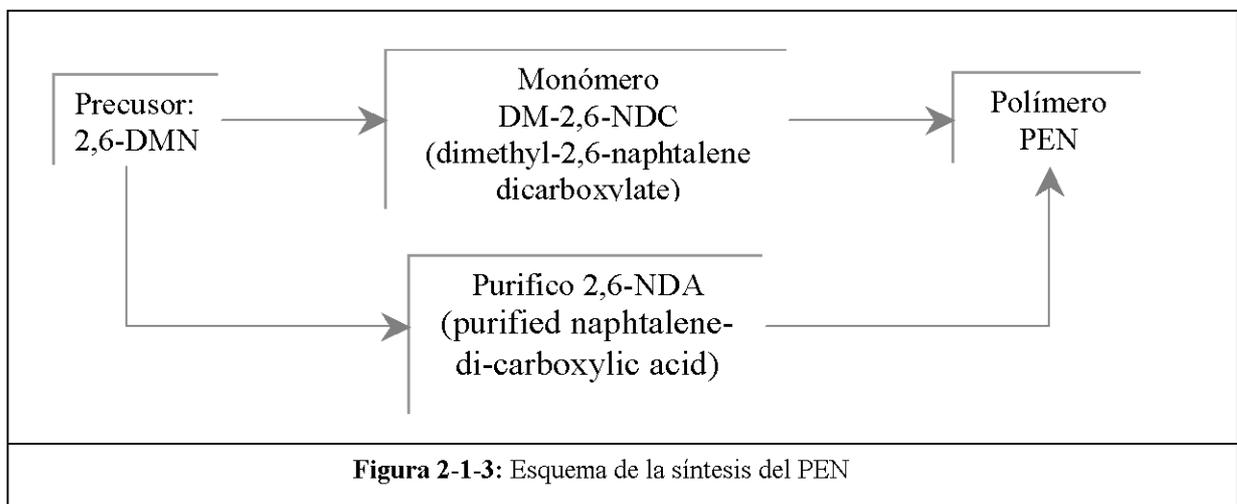
2.1.2. Características del Polinaftalato de Etileno (PEN)

✓ *Síntesis del PEN*

La unidad repetitiva del PEN presenta dos ciclos aromáticos [1] como se puede ver en la Figura 2-1-2:

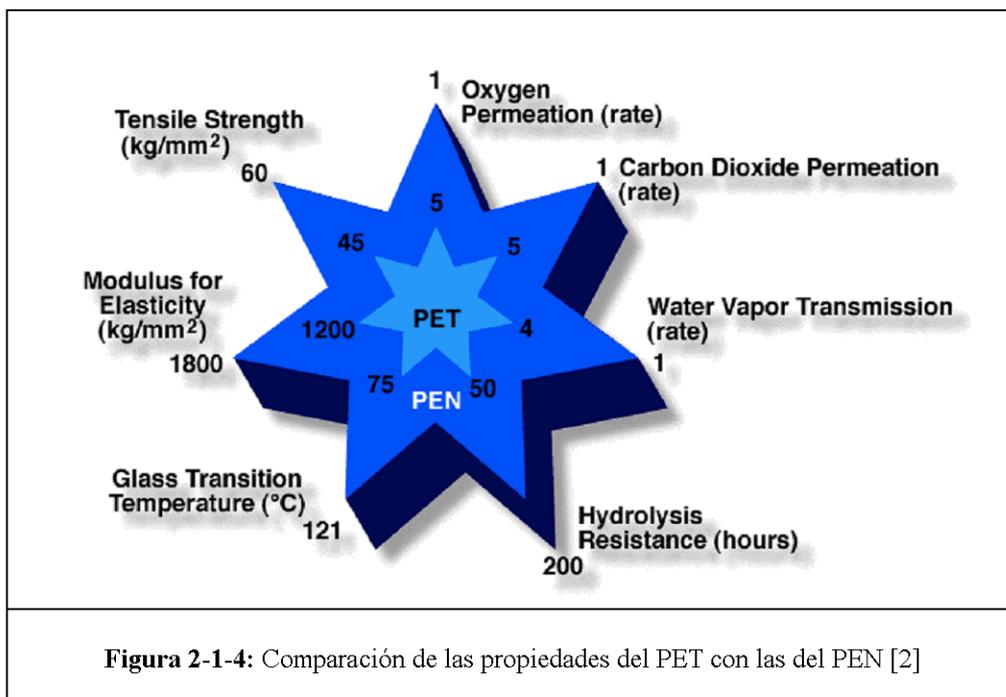


El PEN se obtiene a partir de NDC (naphtalene dicarboxylate) con un procesamiento similar a lo del PET con DMT (dimethyl terephthalate) [2].



✓ *Propiedades*

Es un poliéster con una estructura química bastante similar a la del PET pero más resistente a temperaturas más altas. Sólo existe actualmente como películas orientadas biaxialmente o estabilizadas térmicamente. Es semicristalino e incoloro, claro como el cristal o ligeramente opaca. Comparado con su equivalente PET empieza a encoger de manera significativa a partir de 190°C en vez de 150°C y está certificado para utilización eléctrica de larga duración a 150°C en vez de 105/130°C. Sus resistencias a la tracción son similares pero el módulo del PEN es más alto – un 25% a temperatura ambiente y a veces más en la zona de los 100 – 150°C. Su resistencia a los rayos UV y sus propiedades de protección también son mejores y son más resistentes en hidrólisis en condiciones alcalinas o muy acuosas. Es sin embargo más caro y tiene una duración más corta en términos de flexibilidad.



Un resumen de sus propiedades es presentado en la parte anexo 1.

✓ *Procesamiento*

Los ciclos para moldear y para enfriar son más corto para el PEN que para el PET.

✓ *Empleos*

Las aplicaciones para las películas se encuentran principalmente en electricidad y electrónica. Se puede utilizar también en la concepción de botellas y frascos que resisten al calor.

2.1.3. El procedimiento

✓ El procesamiento de extrusión

La extrusión es el procesamiento que permite forzar, por medio de presión, el material fundido a través de un *dado* o *boquilla* [3].

Se usan tornillos para hacer fluir el polímero en el estado fundido o gomoso a lo largo de la camisa de la máquina. El polímero sólido se alimenta por un extremo por la tolva de alimentación (*hopper*) y en el otro sale en el estado fundido por el dado (*die*). Dentro de la máquina se funde y homogeneiza el polímero.

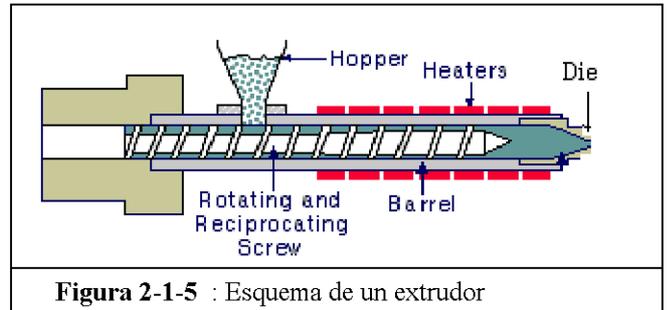


Figura 2-1-5 : Esquema de un extrudor

Para fundir el material, dos mecanismos son utilizados: el primero se hace gracias al calor que se conduce desde los calentadores del barril, el segundo se debe a la fricción entre la pared y el polímero sólido.

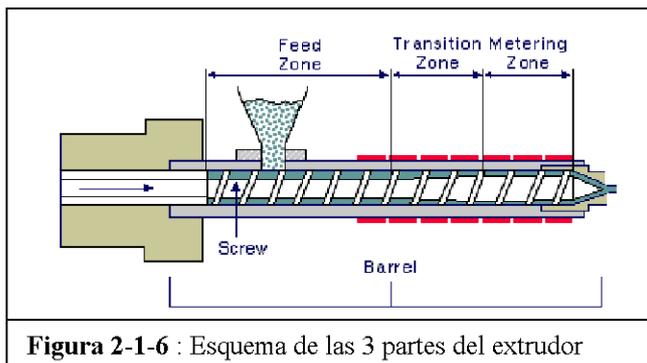


Figura 2-1-6 : Esquema de las 3 partes del extrudor

El extrudor compone tres partes: la zona de alimentación, la zona de compresión y la zona de dosificación.

Para hacer la extrusión del PET, de los copolímeros y de la mezcla PET/PEN, se ha utilizado una máquina de extrusión multicapas *TEACH-LINE E 20 T COLLIN*

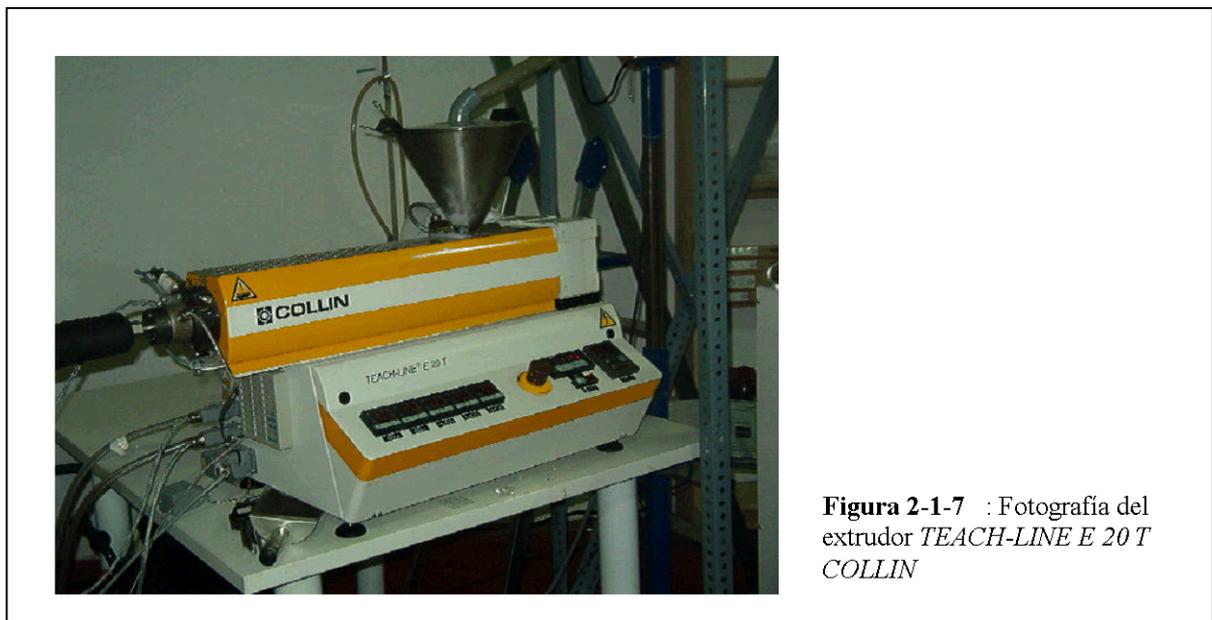


Figura 2-1-7 : Fotografía del extrudor *TEACH-LINE E 20 T COLLIN*

✓ *Condiciones de la extrusión del PET, de los copolímeros y de la mezcla*

El PET y el PEN son dos materiales que tienen un carácter higroscópico y en el estado fundido presentan una alta sensibilidad a la degradación hidrolítica; por eso es necesario realizar ciclos previos de secado a temperaturas mayores a sus T_g [4].

| | PET SP04 | PEN KE 831 | PE KE 131 | PET SP04 75% PEN KE 831 25% |
|-------------------|----------|------------|-----------|--------------------------------|
| Temperaturas [°C] | 140 | 160 | 70 | 150 |
| Tiempo [h] | 4 | 4 | 4 | 4 |

Tabla 2-1-2 : Temperaturas para secar

Para secar estos materiales se utilizó una tolva-secadora especial *PIOVAN T30IX* con una capacidad nominal de 25 kg operada a través de una unidad de control *PIOVAN DSN506HE*.

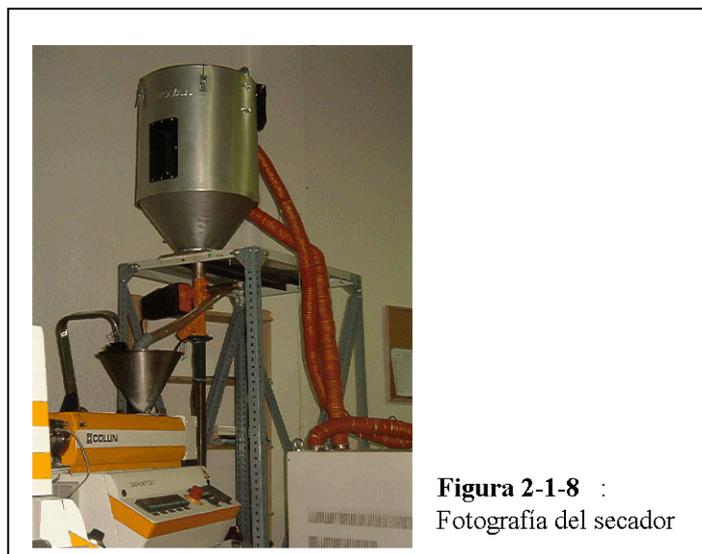


Figura 2-1-8 : Fotografía del secador

Las temperaturas de procesamiento son presentadas en la Tabla 2-1-3:

| | PET SP04 | PEN 831 | PE 131 | PET SP04 75% PEN 831 25% |
|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------------------------|
| Temperaturas [°C] | 270 | 240 ~ 260 | 230 ~ 260 | 250 ~ 270 |

Tabla 2-1-3 : Temperaturas de procesamiento

2.1.4. Transesterificación en una mezcla PET/PEN

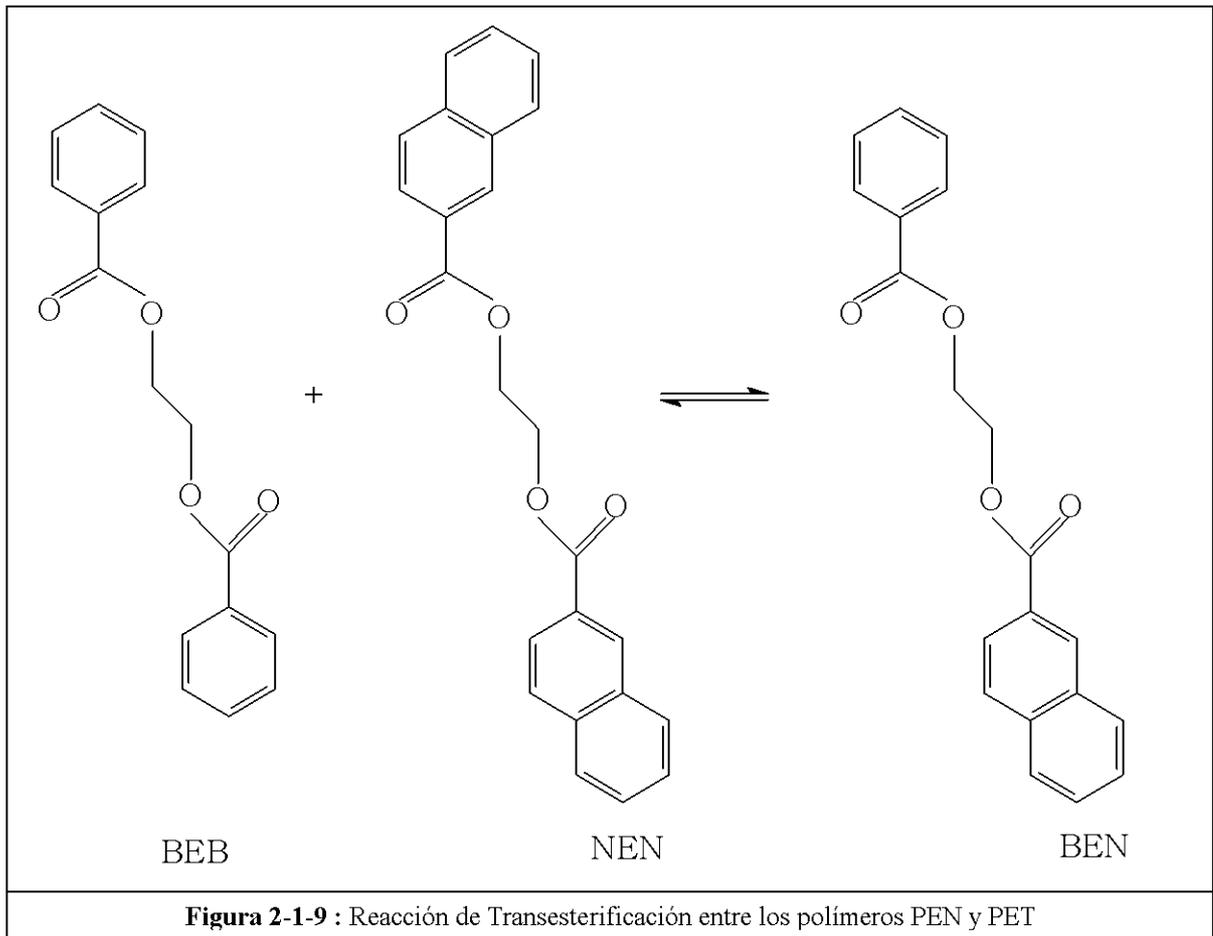
La existencia de grupos funcionales reactivos en las unidades repetitivas de los PET y PEN permiten la existencia de reacciones de tipo transesterificación. El copolímero formado afecta el comportamiento de las fases y influye en las propiedades. La transesterificación y la naturaleza del copolímero formado depende de la miscibilidad y de la compibilidad inicial entre los componentes y de las condiciones de mezclado.

La reacción de transesterificación entre el PET y el PEN puede ser representada con la ecuación Eq. 2-1-1:



donde TET, NEN y TEN representan el terephthalate-ethylene glycol-terephthalate, el naphthalene-ethylene glycol-naphthalene y el terephthalate-ethylene glycol-naphthalene, respectivamente.

El modelo de la reacción de transesterificación es presentado en la figura 2-1-9 [6].



PET y PEN son normalmente immiscible; pero, la transesterificación en el fundido PET/PEN genera copolímero en bloque o al azar y permite un cierto grado de miscibilidad [7].

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para caracterizar térmicamente nuestras muestras, se usó la Calorimetría Diferencial de Barrido – DSC -. El equipo empleado fue el DSC PERKIN ELMER *Pyris-1* acoplada a una unidad de control de enfriamiento por glicoles PERKIN ELMER *Intracooler IIP*. Todos los ensayos se realizaron en una atmósfera inerte. Una calibración térmica y entálpica del equipo se hizo con muestras de indio y plomo a la misma velocidad de barrido empleada en las evaluaciones.

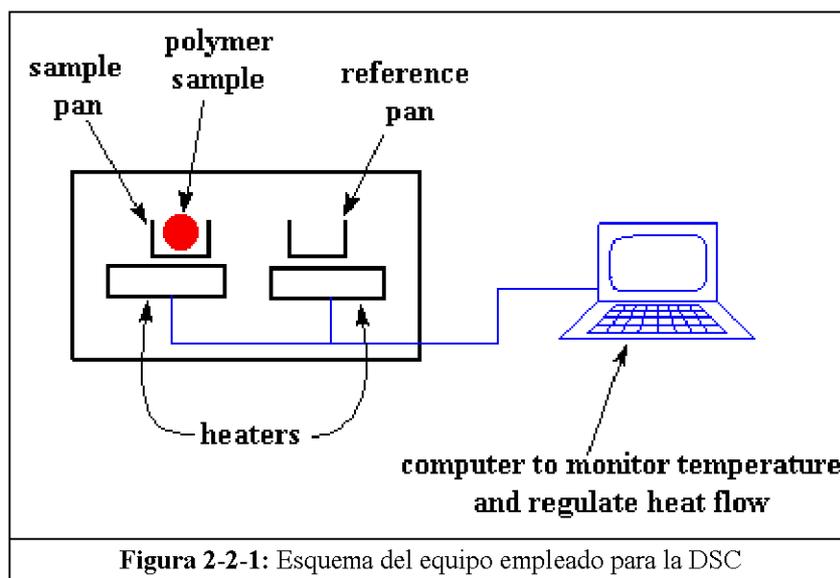
Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de barrido de 20 °C/min con el siguiente esquema de tratamientos térmicos sucesivos:

- 1) **Calentamiento C_0** : Calentamiento desde 30 °C hasta 270 °C y mantenimiento a la temperatura final por 3 min (para borrar la historia térmica previa).
- 2) **Enfriamiento E_1** : Enfriamiento brusco.
- 3) **Calentamiento C_1** : Calentamiento según procedimiento del calentamiento C_0 .
- 4) **Enfriamiento E_2** : Enfriamiento controlado (20°C/min) hasta 30°C.
- 5) **Calentamiento C_2** : Calentamiento hasta 270 °C.

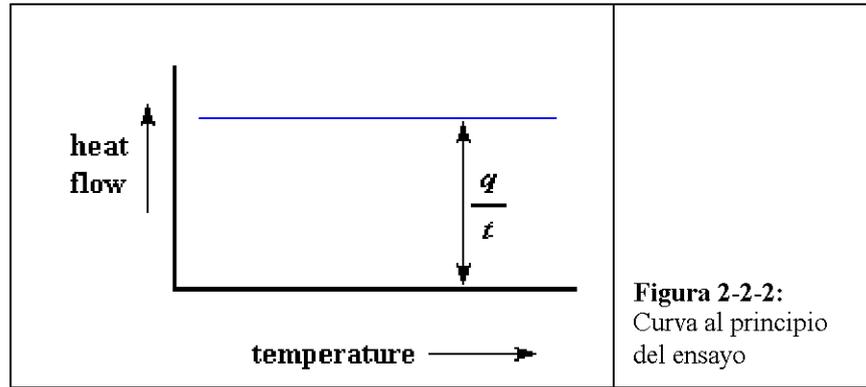
2.2.1.1. La técnica de DSC

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica empleada para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado. Se usa para analizar las *transiciones térmicas* de un polímero.

Los polímeros son calentado en un dispositivo similar a lo de la Figura 2-2-1:



Cuando los dos platillos empiezan a ser calentadas, la computadora registra la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores versus temperatura. Esto significa que el calor absorbido por el polímero en función de la temperatura está graficando. Al principio, la curva se ve como en el gráfico de la Figura 2-2-2:



Cuando una cierta cantidad de calor es agregada, su temperatura se incrementa en una cierta cantidad y la cantidad de calor necesaria para producir este determinado incremento se llama *capacidad calorífica*, o C_p . Se obtiene dividiendo el calor suministrado por el incremento resultante de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{capacidad calorífica} \quad [8] \quad (\text{Eq. 2-2-1})$$

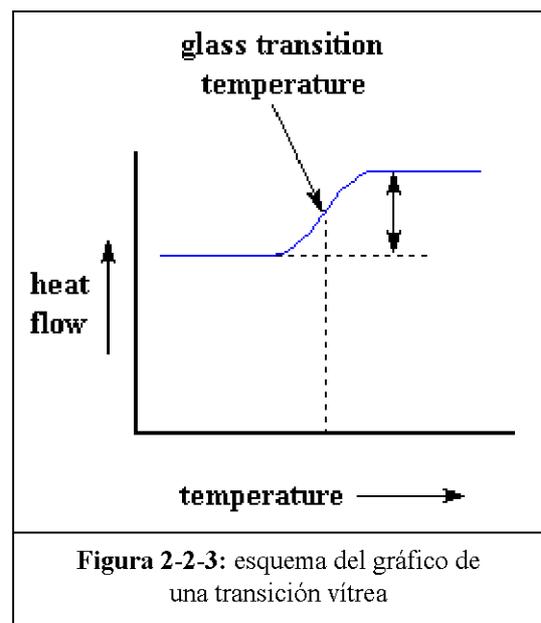
2.2.1.2. Las transiciones térmicas

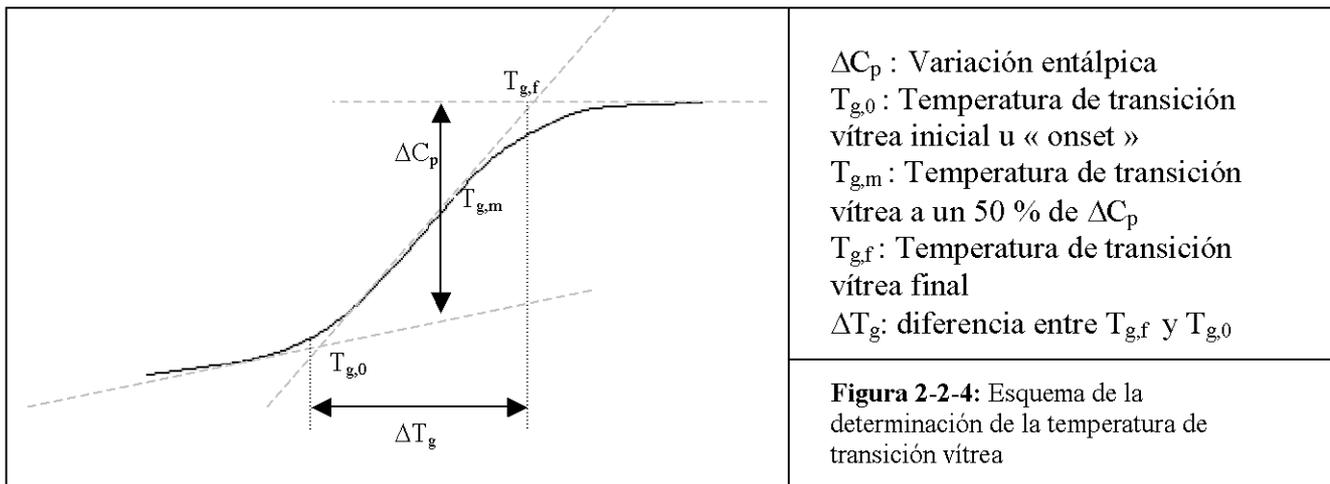
✓ *Transición vítrea (T_g):*

De hecho, mediante DSC se puede averiguar mucho más que la capacidad calorífica de un polímero. Cuando se calienta el polímero un poco más, luego de una cierta temperatura, la curva da un brusco salto hacia arriba.

Este brusco salto corresponde a la transición vítrea. A temperaturas altas el polímero está en forma de un líquido viscoso, y al enfriarlo, se vuelve cada vez más elástico hasta que llega a la *temperatura de transición vítrea*, T_g , se convierte en un sólido duro, rígido y frágil.

Debido a este cambio de capacidad calorífica que ocurre en la transición vítrea, se puede medir la temperatura de transición vítrea de un polímero.





✓ **Cristalización (T_c):**

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Se contornean, se retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, que obviamente llamamos cristales.

Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura.

La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_c . También el área de la depresión da la energía latente de cristalización del polímero. Pero, lo que es más importante aún, esta depresión dice que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. Si se analiza un polímero 100% amorfo, no se obtiene ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan.

Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, la cristalización es una transición *exotérmica*.

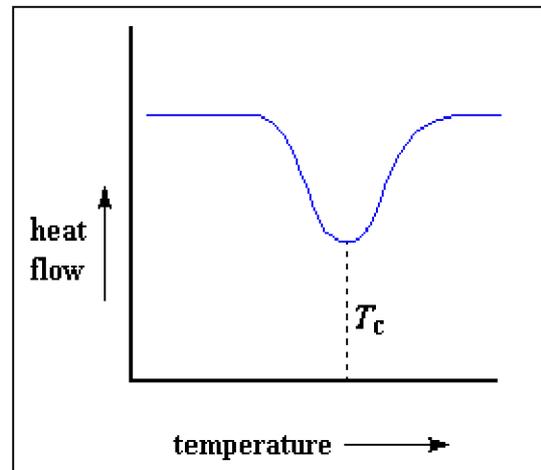
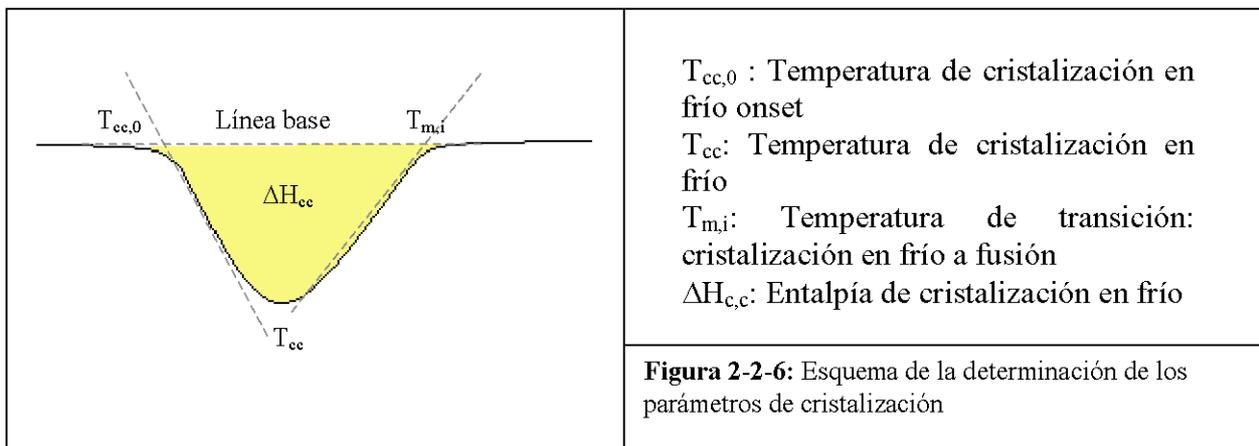


Figura 2-2-5: Esquema del gráfico de la cristalización



✓ **Fusión (T_m):**

calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en demasía, puede causar su destrucción. Si se sigue la calefacción del polímero más allá de su T_c , finalmente se ve una otra transición térmica que se denomina fusión. Al alcanzar a la temperatura de fusión del polímero, o T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente.

Existe un calor latente de fusión, como así también un calor latente de cristalización. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo. Cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva de DSC. El área del pico es el calor latente de fusión. La temperatura en la parte superior del pico corresponde a la temperatura de fusión del polímero, T_m . La fusión es una transición *endotérmica*.

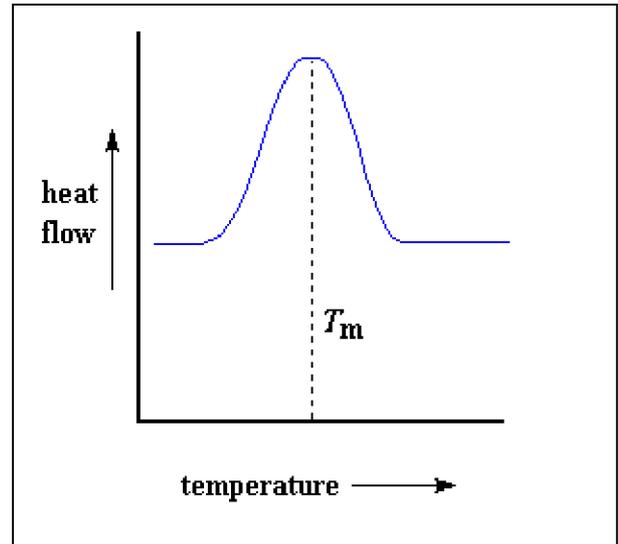
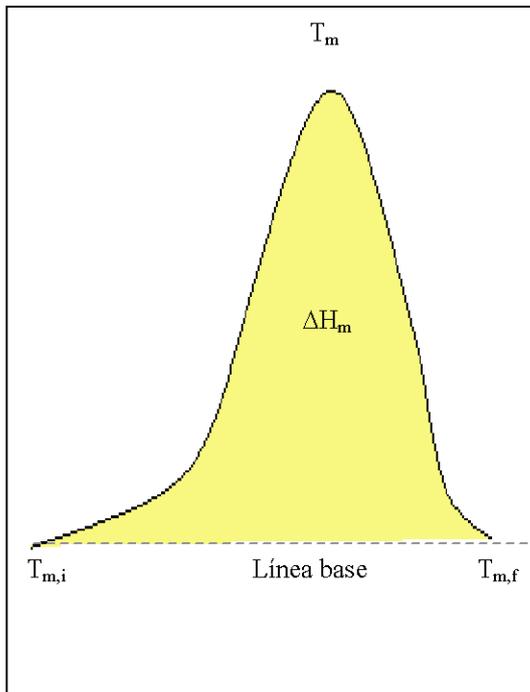


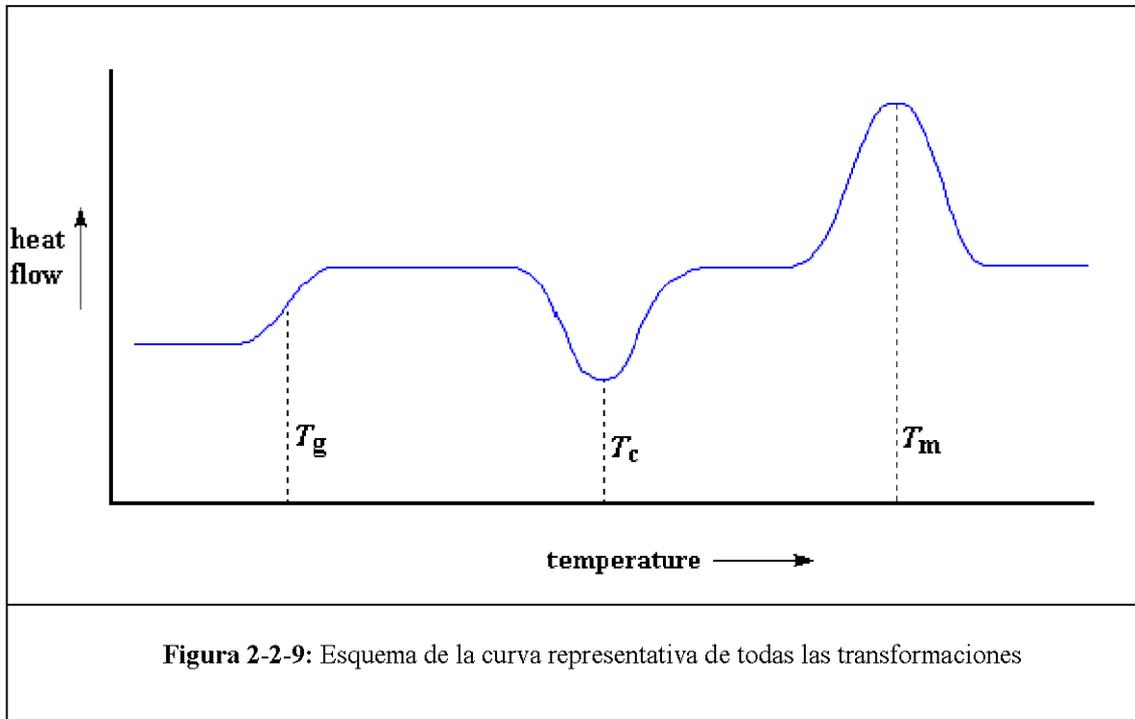
Figura 2-2-7: Esquema del gráfico de un pico de fusión



T_m : Temperatura de fusión
 $T_{m,i}$: Temperatura de fusión inicial
 $T_{m,f}$: Temperatura de fusión final
 ΔH_m : Entalpía de fusión

Figura 2-2-8: Esquema de la determinación de los parámetros de la fusión

Lo que se ve en un gráfico de una análisis DSC es resumido en la Figura 2-2-9 :



2.2.1.3. Cristalinidad Másica (X_c):

La DSC también puede ayudar para conocer en qué proporción el polímero es cristalina y qué proporción es amorfa.

A partir de cada una de la entalpías, se estimó la cristalinidad másica asociada a cada transición térmica. Se usa la ecuación Eq. 2-2-2:

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad [9] \quad (\text{Eq. 2-2-2})$$

donde ΔH_m^0 es la entalpía de fusión del polímero 100 % cristalino:

$$\begin{cases} \Delta H_m^0(PET) = 135,85 \text{ J.g}^{-1} \\ \Delta H_m^0(PEN) = 170 \text{ J.g}^{-1} \end{cases} \quad [10]$$

2.2.2. Ensayos de Tracción

El ensayo de tracción es el ensayo destructivo el más importante. Se coloca la probeta en la máquina gracias a dos mordazas, una fija y otra móvil. Se procede a medir la carga mientras se aplica el desplazamiento de la mordaza móvil.

La máquina utilizada fue una de ensayos universales *GALBANI Sun 2500* equipada de una célula de carga de 1 KN y las medidas se hicieron gracias a un sistema de extensiómetros. Se obtuvieron curvas presentadas la Tensión en función del Desplazamiento. Un esquema de la máquina de ensayo de tracción se muestra en la Figura 2-2-10.

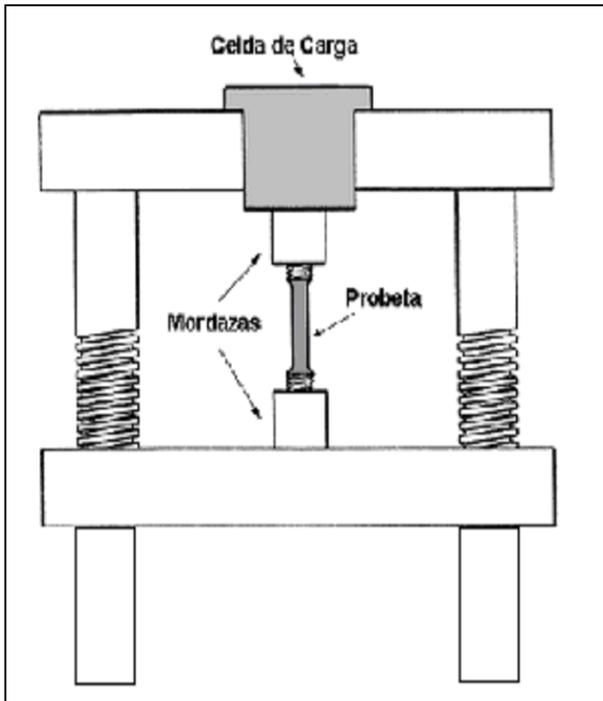


Figura 2-2-10: Máquina de Ensayo de Tracción

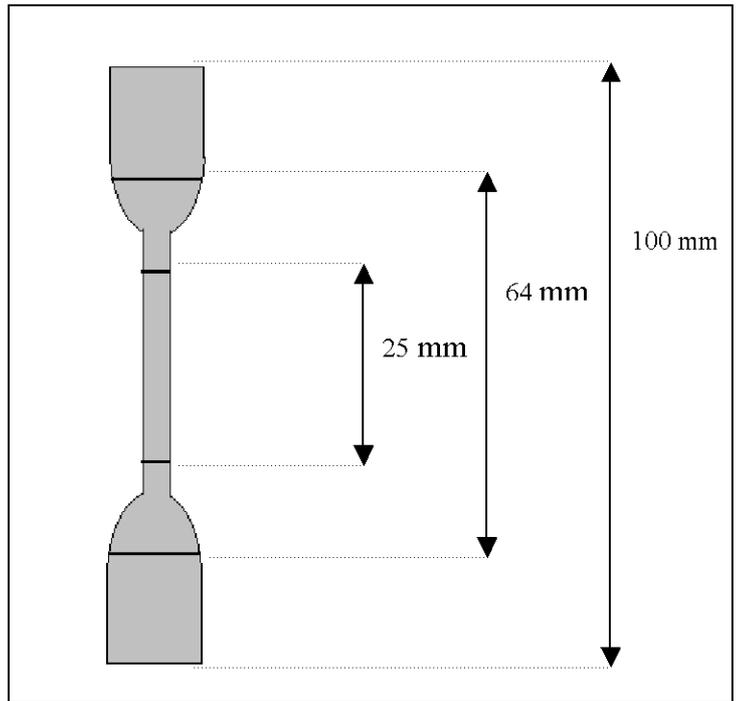


Figura 2-2-11: Esquema y dimensiones de la forma de las probetas

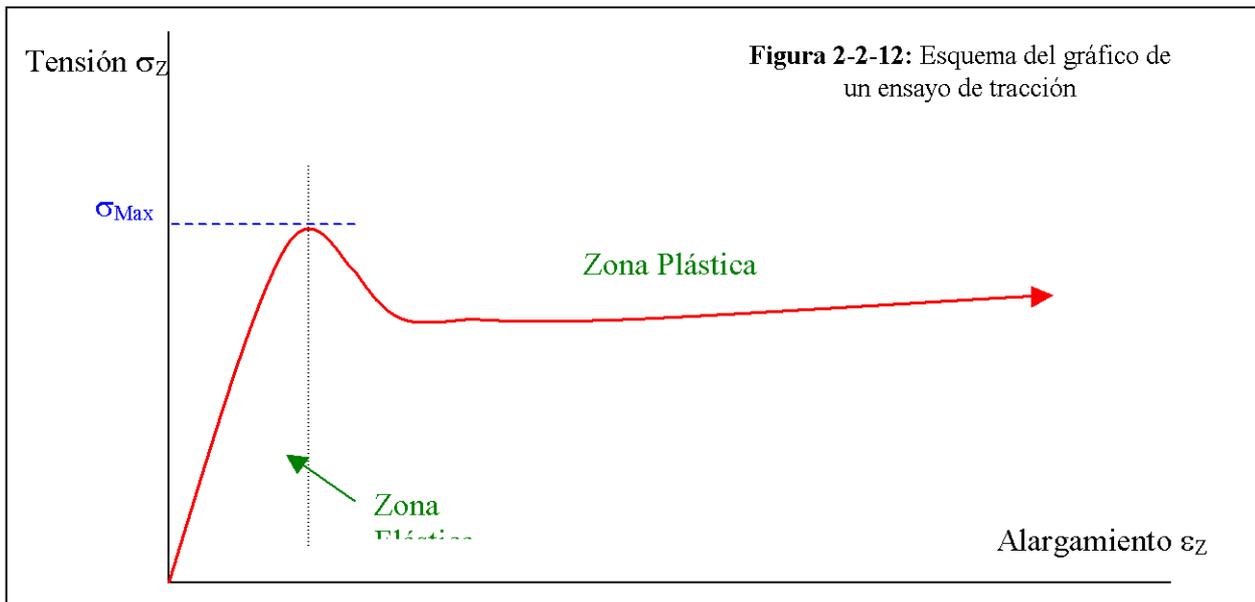
Las probetas se prepararon cortando la lámina en una forma simétrica de un halterio. Para minimizar los errores experimentales se midió para cada probeta el espesor en la zona central. Las muestras deben estar exentas de defectos y deterioros. En este caso, sólo las muestras longitudinales (en la dirección de la extrusión) fueron estudiadas.

Los ensayos se han realizados a una velocidad de desplazamiento de las mordazas de $v = 2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y a una temperatura de más o menos 23°C .

Se obtuvieron curvas Tensión-Deformación cuya forma es presentada en la Figura 2-2-12. Las curvas tienen una primera parte lineal llamada zona elástica, en donde la probeta se comporta como un resorte: si se quita la carga en esa zona, la probeta regresa a su longitud inicial.

Cuando la curva se desvía de la recta inicial, el material alcanza el **punto de fluencia**, desde aquí el material comienza a adquirir una deformación permanente. A partir de este

punto, si se quita la carga la probeta quedaría más larga que al principio. La deformación se concentra en una zona donde se forma un cuello.



A partir de las curvas Tensión-Deformación se puede determinar una serie de parámetros.

- **E el módulo elástico o de Young:** es la pendiente de la parte lineal (parte del comportamiento elástico).
- **σ_y Tensión de cedencia o resistencia a la tracción:** es la valor del primero máximo de tension de la curva tensión-deformación ingenieril.

$$\sigma_y = \frac{P_{\max}}{A_0} \quad [8] \quad (\text{Eq. 2-2-3})$$

donde P_{\max} es la carga máxima y A_0 la area de la sección transversal inicial.

- **ϵ_y Deformación a la cedencia:** es el porcentaje en el punto de tensión máximo

$$\epsilon_y = \frac{L_0 - L_y}{L_0} \cdot 100 = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad [8] \quad (\text{Eq. 2-2-4})$$

2.2.3. Ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo

Los ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo fueron realizados a partir del equipo *Dartvis*, con una masa equivalente del impactor de 2,273 kg y a una altura de 0,600 m, representando una energía inicial de 16,14 J y una velocidad de impacto de 3,43 m/s. Las probetas son dispuestas en un soporte de diámetro interior de 60 mm y de diámetro exterior de 80 mm gracias a un sistema de *Clamping*.

El tratamiento de los datos se hizo a partir de *DAS4000* que permite obtener las curvas Fuerza-Tiempo.

✓ Teoría del impacto por caída de dardo

El principio del impacto por caída de dardo es dejar caer de una altura predeterminada una masa conocida, normalmente con base de forma semiesférica. La velocidad a que se produce el impacto depende de la altura de la que cae la masa: $v = \sqrt{2gh}$ y la energía que tiene el impacto en el momento de ensayo: $E = \frac{1}{2}mv^2$ [11]. Esta energía puede variar de dos maneras, modificando la masa del impactor, o variando la altura de caída. En comparación con pruebas con péndulo (impactos Charpy y Izod), la probeta es mucho más representativa ya que la probeta puede estar normalizada, ser parte de un componente o un componente completo.

Como se puede ver en la Figura 2-2-13 el esfuerzo aplicado es biaxial. Por consiguiente el material se ensaya en todas las direcciones y resulta más fácil individualizar las zonas más frágiles con un número limitado de pruebas.

La probeta está soportada fijada y se posiciona a la base del equipo. El sistema de fijación – *clamping* – es de tipo neumático. Es importante que la fuerza de *clamping* sea siempre la misma para poder reproducir y comparar los resultados.

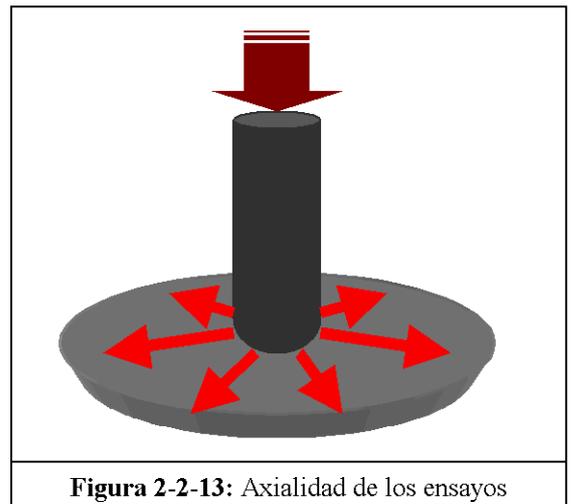


Figura 2-2-13: Axialidad de los ensayos

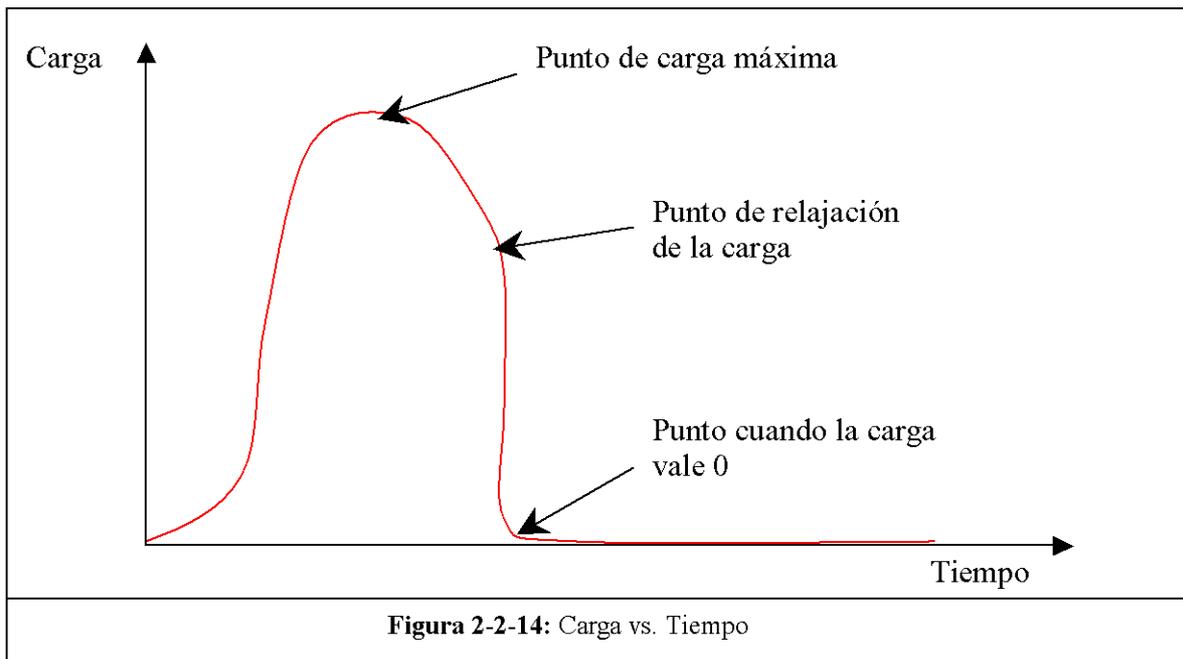
Los factores que influyen sobre la resistencia al impacto son los siguientes:

- La temperatura: la energía necesaria para romper la probeta disminuye con el decrecer de la temperatura hasta llegar a un cierto valor, dicho de transición, en que el material presenta un comportamiento frágil. En el caso estudiado, todos los ensayos se realizaron a la misma temperatura $T = 21^{\circ}\text{C}$.
- El espesor de la probeta por eso, para cada ensayo, se midió el espesor en el centro de la probeta.
- Velocidad de impacto: al aumentarla se puede tener comportamientos diferentes dependiendo del material. Se determina la velocidad experimentalmente buscando a obtener curvas similares para cada ensayo y una probeta que se rompe.

✓ *Determinación de la energía en tres puntos de carga particulares*

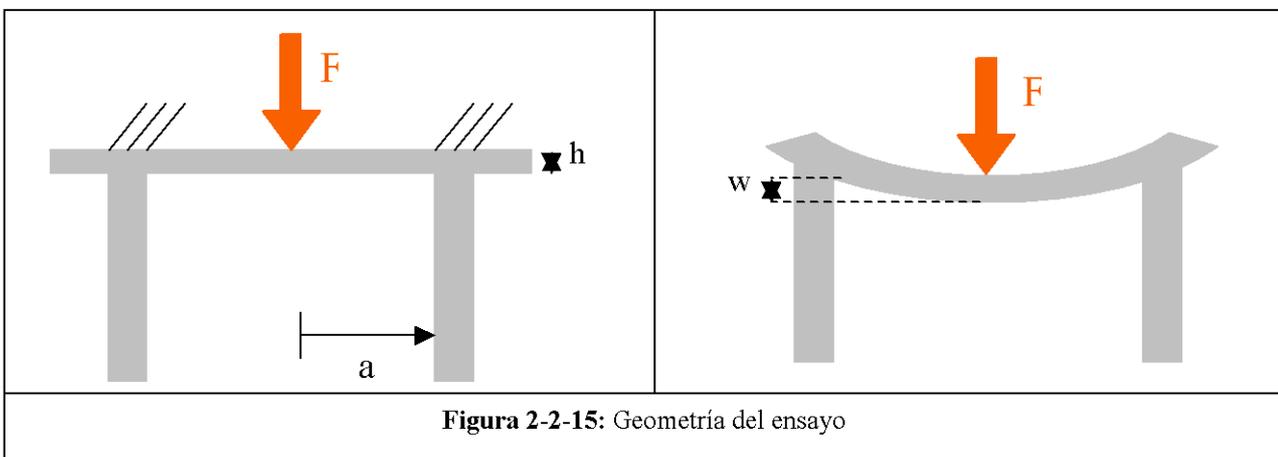
Se calcularon varios parámetros a partir de la curva Carga – Tiempo. Los puntos característicos son los siguientes:

- **Punto de carga máxima:** en este punto se determina el valor de la carga P_{max} y la de la energía E_{max} .
- **Punto de relajación de la carga:** es la carga cuando se observa el punto de inflexión en la curva; en este lugar se determina la energía E_r .
- **Punto cuando la carga es igual a 0:** se determina el valor de la energía $E_{P=0}$.



✓ *Determinación del módulo de Young:*

Para evaluar el módulo de Young, se utiliza la teoría de las placas; se asimilan las láminas estudiadas como una placa.



Para evaluar el módulo de Young se utiliza la teoría de las placas. Se considera una placa circular con un radio a . Se aplica una fuerza q en el centro dependiente del radio. La flecha w es una función de a . Sólo hay una *shear force* Q y dos momentos M_r y M_θ . Se obtienen las ecuaciones Eq. 2-2-5 según la teoría de las placas.

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d}{dr}(rQ) + q = 0 &\Rightarrow Q = -\frac{1}{r} \int_0^r r q dr \\ \frac{dM_r}{dr} + \frac{M_r - M_\theta}{r} + Q = 0 \end{aligned}} \quad (\text{Eq. 2-2-5})$$

Según las relaciones elásticas: $M_r = D \cdot \left[\frac{d^2 w}{dr^2} + \nu \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} \right]$, $M_\theta = D \cdot \left[\frac{1}{r} \frac{dw}{dr} + \nu \frac{d^2 w}{dr^2} \right]$

donde D es la rigidez de flexión del disco: $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$, ν es el coeficiente de Poisson, h el espesor de la placa.

Se obtiene la relación de la ecuación Eq. 2-2-6.

$$D \cdot \left[\frac{d^3 w}{dr^3} + \frac{1}{r} \frac{d^2 w}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \frac{dw}{dr} \right] = -Q \quad (\text{Eq. 2-2-6})$$

Sabiendo que $Q = \frac{-qr}{2}$, esta ecuación, después de la integración, llega a la ecuación Eq. 2-2-7.

$$\boxed{w(r) = \frac{qr^4}{64D} + Ar^2 + B \ln(r) + C} \quad (\text{Eq. 2-2-7})$$

donde A , B y C son constantes. Gracias a las condiciones iniciales y en el centro, se deducen que $B = 0$ y $C = 0$.

A se calcula gracias a las condiciones en los bordes: $w'(a) = 0 \Rightarrow A = -\frac{qa^2}{64D}$.

Se deducen los momentos:
$$\begin{cases} M_r(r) = \frac{q}{16} [(3+\nu)r^2 - (1+\nu)a^2] \\ M_\theta(r) = \frac{q}{16} [(1+3\nu)r^2 - (1+\nu)a^2] \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-8})$$

Se considera que la fuerza F aplicada en el centro del disco se concentra en un círculo de radio b como lo muestra las ecuaciones Eq. 2-2-9.

$$q(r) = \begin{cases} \frac{F}{\pi(c^2 - b^2)}, & 0 < r < b, \\ 0, & b < r < a. \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-9})$$

Se puede deducir el valor de Q a partir de la ecuación Eq. 2-2-10.

$$rQ \Big|_0^b = -\int_0^b q(r)r dr = -\frac{F}{2\pi} \quad (\text{Eq. 2-2-10})$$

$$\text{Por consiguiente, } \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{dw}{dr} \right] \right] = \begin{cases} 0, & r < b \\ \frac{F}{2\pi D r}, & r > b \end{cases}$$

Ya w_1 la flecha cuando $r < b$, ya w_2 la flecha cuando $r > b$, se obtienen las ecuaciones Eq. 2-2-11.

$$\begin{cases} w_1 = A_1 \cdot r^2 \\ w_2 = A_2 \cdot r^2 + B_2 \cdot b^2 \ln \frac{r}{b} + C_2 \cdot b^2 + \frac{F}{8\pi D} r^2 \ln \frac{r}{b} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-11})$$

Para determinar las constantes, se utilizan las condiciones de continuidad siguientes como se pueden ver en las ecuaciones Eq. 2-2-12.

$$\begin{cases} w_1(b) = w_2(b), & w_1'(b) = w_2'(b) \quad y \quad w_1''(b) = w_2''(b) \\ \Rightarrow A_2 = A_1 - \frac{F}{8\pi D}, & B_2 = C_2 = \frac{F}{8\pi D} \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-12})$$

Se puede escribir las ecuaciones Eq. 2-2-13.

$$\begin{cases} w_2(r) = A_1 r^2 + \frac{F}{8\pi D} \left[(r^2 + b^2) \ln \frac{r}{b} + b^2 - r^2 \right] \\ w_2' = 2A_1 r + \frac{F}{8\pi D} \left[2r \ln \frac{r}{b} + \frac{b^2}{r} - r \right] \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-13})$$

Como la fijación de la placa es empotrada, tenemos $w_2(a) = 0$ y se puede deducir la ecuación Eq. 2-2-14

$$\Rightarrow A_1 = -\frac{F}{8\pi D} \left[\ln \frac{a}{b} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 2-2-14})$$

Se concluye las ecuaciones Eq. 2-2-15.

$$\begin{cases} w_1(r) = -\frac{F}{8\pi D} \left[\ln \frac{a}{b} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right) \right] \cdot r^2 \\ w_2(r) = \frac{F}{8\pi D} \left[-r^2 \left(\ln \frac{a}{r} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{b^2}{a^2} \right) \right) + b^2 \left(\ln \frac{r}{b} + 1 \right) \right] \end{cases} \quad (\text{Eq. 2-2-15})$$

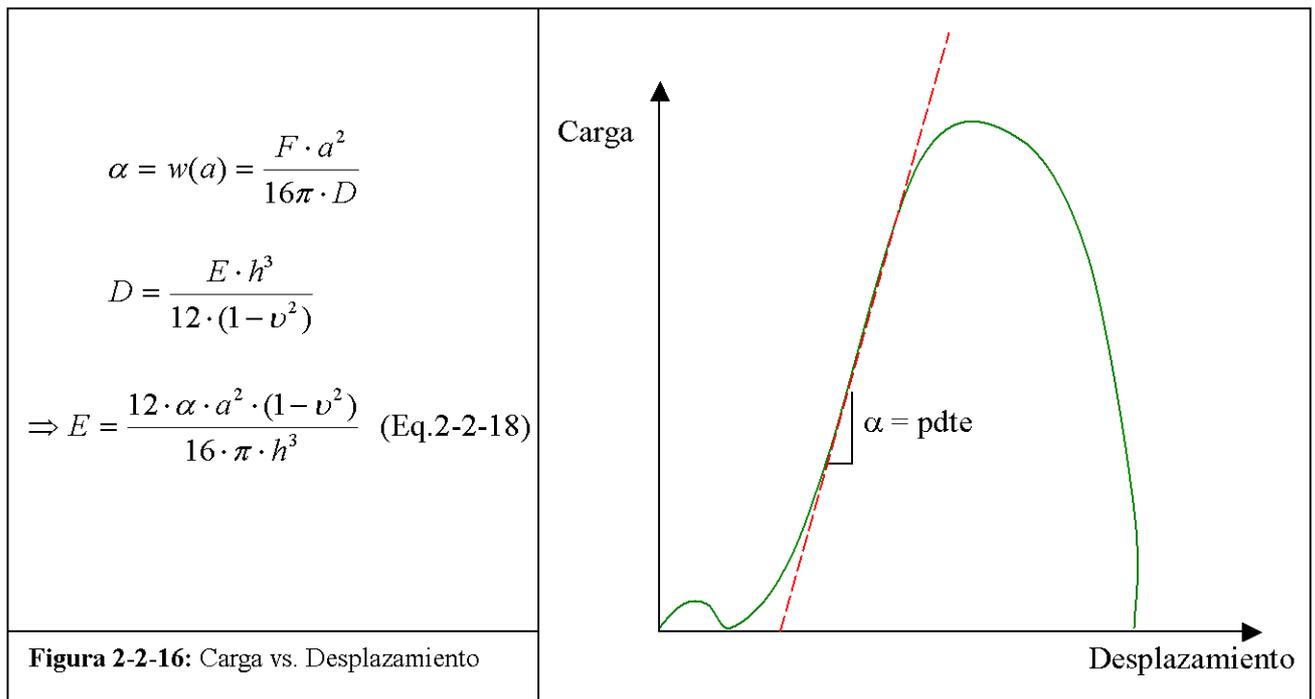
Se supone que $b \rightarrow 0$, lo que permite de determinar $w(r)$ como lo muestra Eq. 2-2-16.

$$\boxed{w(r) = \frac{F}{8\pi D} r^2 \left(\ln \frac{a}{r} + \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Eq. 2-2-16})$$

La máxima deflección es en el centro del disco y corresponde a la ecuación Eq. 2-2-17.

$$\boxed{w(a) = \frac{F a^2}{16\pi D}} \quad [12] \quad (\text{Eq. 2-2-17})$$

Para determinar el módulo de Young, se dibuja la curva Carga – Desplazamiento y se calcula la pendiente de la zona lineal como es presentado en la Figura 2-2-16. La pendiente es igual a la flecha en el centro del disco.



2.2.4. Trabajo Esencial de Fractura EWF

El concepto del trabajo esencial de fractura EWF fue por primera vez desarrollado por Broberg. Este concepto indica que la región cerca de la grieta se puede dividir en dos zonas: la primera es la zona interior de proceso IFPZ (Inner Fracture Process Zone) y la segunda es la zona plástica exterior OPDZ (Outer Plastic Deformation Zone). La IFPZ es la zona donde la fractura tiene lugar mientras que la OPDZ es la donde se ocurren diferentes tipos de deformación tan como el *shear yielding* y *microvoiding*.

El trabajo total de fractura (W_f) no es una constante del material y puede ser dividido en dos componentes.

$$W_f = W_e + W_p \quad [13] \quad (\text{Eq. 2-2-19})$$

W_e es el trabajo esencial de fractura asociado a la IFPZ y requerido para la creación de dos nuevas superficies. En el caso de una fractura frágil, W_e corresponde al trabajo de formación y de rotura de la estructura fibrilar de las crazes en la zona de la punta de la grieta; en el caso de una fractura dúctil, es el trabajo consumido en la creación y en la rotura de una zona de estricción en la punta de la grieta.

$$W_e = b \cdot \int_0^{\bar{\varepsilon}_{n,v}} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n b}^{\delta_{lc}} \bar{\sigma}(\Delta_1) d\Delta_1 \quad [10] \quad (\text{Eq. 2-2-20})$$

donde b es la anchura de la IFPZ, $\overline{\varepsilon_{n,v}}$ y ε_n son respectivamente la deformación verdadera e ingenieril de formación de la estricción, σ y Δ_1 son respectivamente la tensión y la apertura crítica de la grieta en la IFPZ.

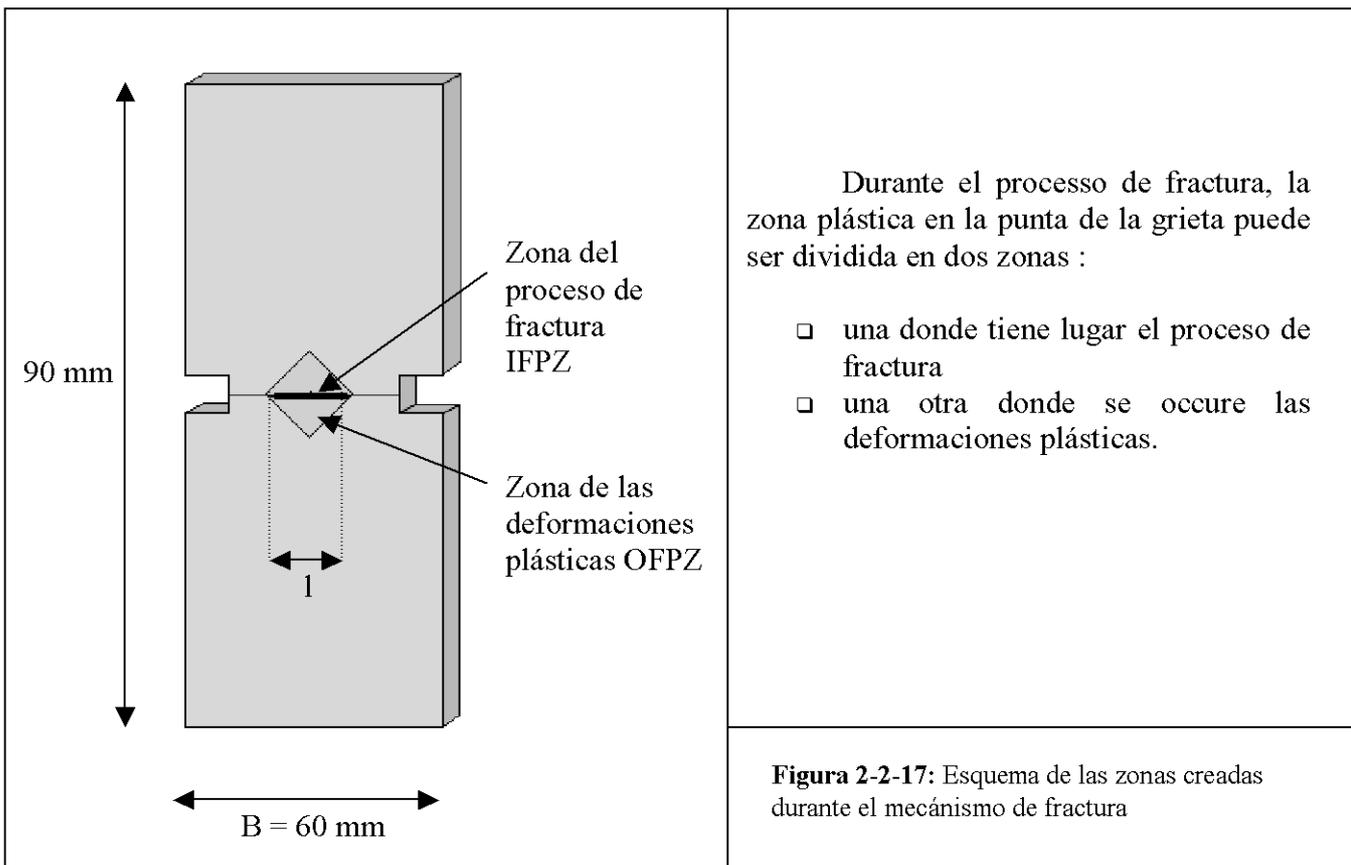
W_p es el trabajo no-esencial o plástico correspondiente a los procesos de deformación plástica en el volumen de la zona plástica.

Como W_e se relaciona con la superficie y W_p con el volumen, se puede escribir como lo muestra las ecuaciones Eq. 2-2-21:

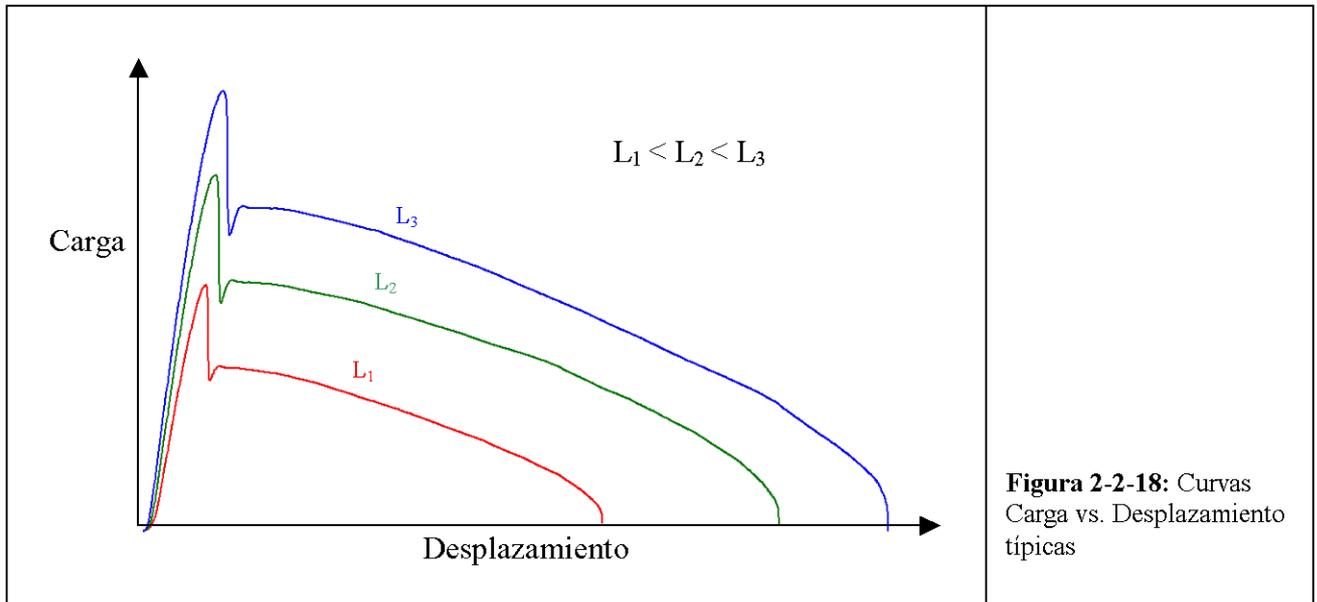
$$\begin{aligned} W_f &= w_e \cdot lt + \beta w_p l^2 \cdot t \\ w_f &= \frac{W_f}{lt} = w_e + \beta w_p l \end{aligned} \quad [14] \quad (\text{Eq. 2-2-21})$$

donde l es la longitud del ligamento, t el espesor y β el factor de forma en relación con la forma de la zona plástica.

w_e es el trabajo específico esencial de fractura por unidad de superficie generado mientras que w_p es el trabajo específico no-esencial o plástico por unidad de volumen de material deformado. w_e es una constante del material; w_p y β son independientes de l .



La forma de las curvas para estos ensayos es presentada en la Figura 2-2-18. Se nota que para cada ensayo, se obtiene la misma forma de curva pero ampliada con el principio de una homothetía.



✓ *Validación de los ensayos*

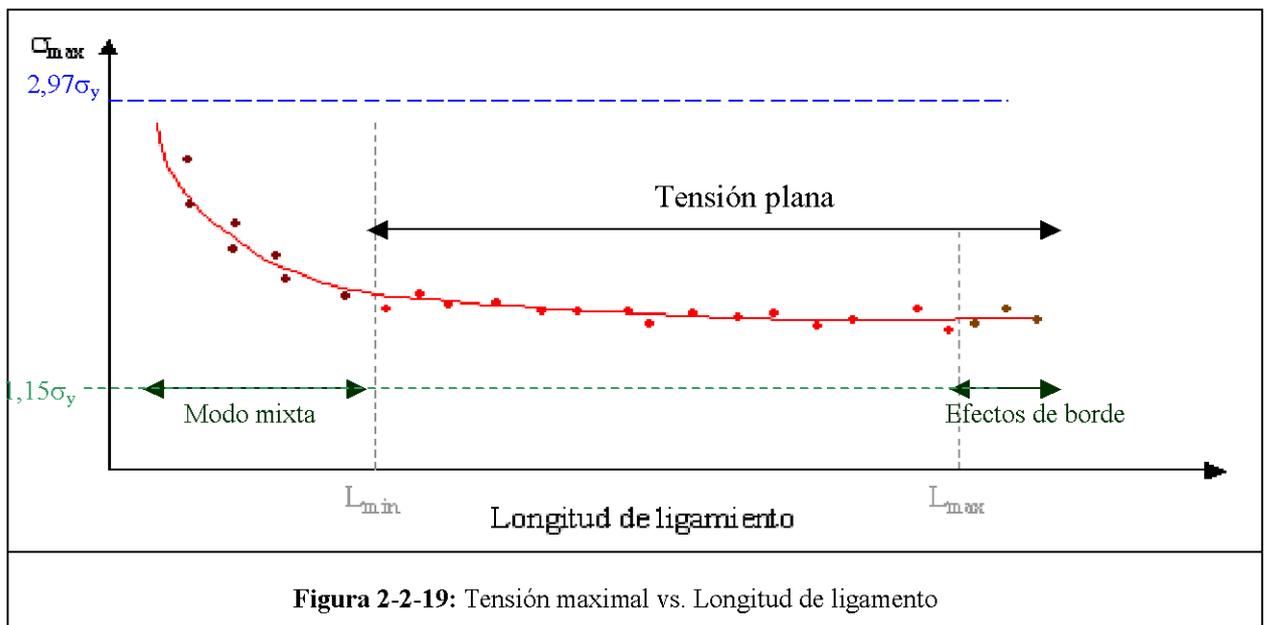
Existen dos condiciones para que la ensayos de fractura sean válidos. La primera es que se debe desarrollar una completa plasticidad en el ligamento antes de la grieta como se ve en la ecuación 2-2-22:

$$L_{\min} = \max(3 \cdot e) \leq L \leq L_{\max} = \min\left(\frac{B}{3}, 2 \cdot r_p\right) \quad [10] \text{ (Eq. 2-2-22)}$$

con e el espesor, B la anchura y r_p el radio o la longitud de la zona plástica que vale:

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{E \cdot w_e}{\sigma_y^2} \quad [11].$$

La segunda condición se apoya en la teoría de plasticidad de Hill. Esta establece que la tensión máxima σ_{\max} local registrada en el ligamento deber ser igual o menor a 1,15 veces la tensión de cendencia (σ_y), siendo σ_y determinado a partir de un ensayo de tracción uniaxial convencional a una velocidad de deformación equivalente a la del ensayo EWF.



✓ *Determinación de los parámetros*

Para cada ensayo se puede determinar el trabajo esencial de fractura total. Este corresponde al aire de la curva Carga vs. Desplazamiento.

En la Figura 2-2-20 se observan diferentes partes como la elástica seguida por el inicio de cedencia del ligamento, y finalmente se produce la propagación de la grieta.

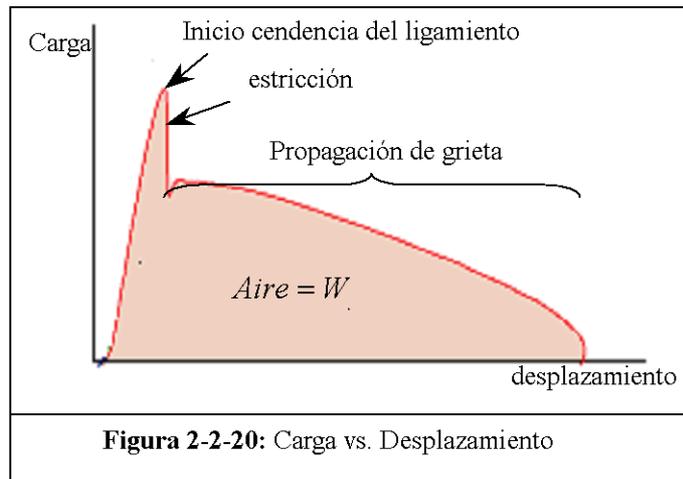


Figura 2-2-20: Carga vs. Desplazamiento

w_e - trabajo específico esencial de fractura por unidad de superficie - y w_p - trabajo específico no-esencial o plástico por unidad de volumen – se determinan gráficamente. Más precisamente, la determinación de w_p no es directa a partir de las curvas sino que se calcule $\beta \cdot w_p$. Para estimar el valor del factor de forma se debe definir la forma geométrica de la plástica.

Estos parámetros se determinan a partir de una relación lineal representando el trabajo esencial total w_f en función de la longitud del ligamento l . La pendiente es igual a $\beta \cdot w_p$ y la ordenada en el origen corresponde a w_e .

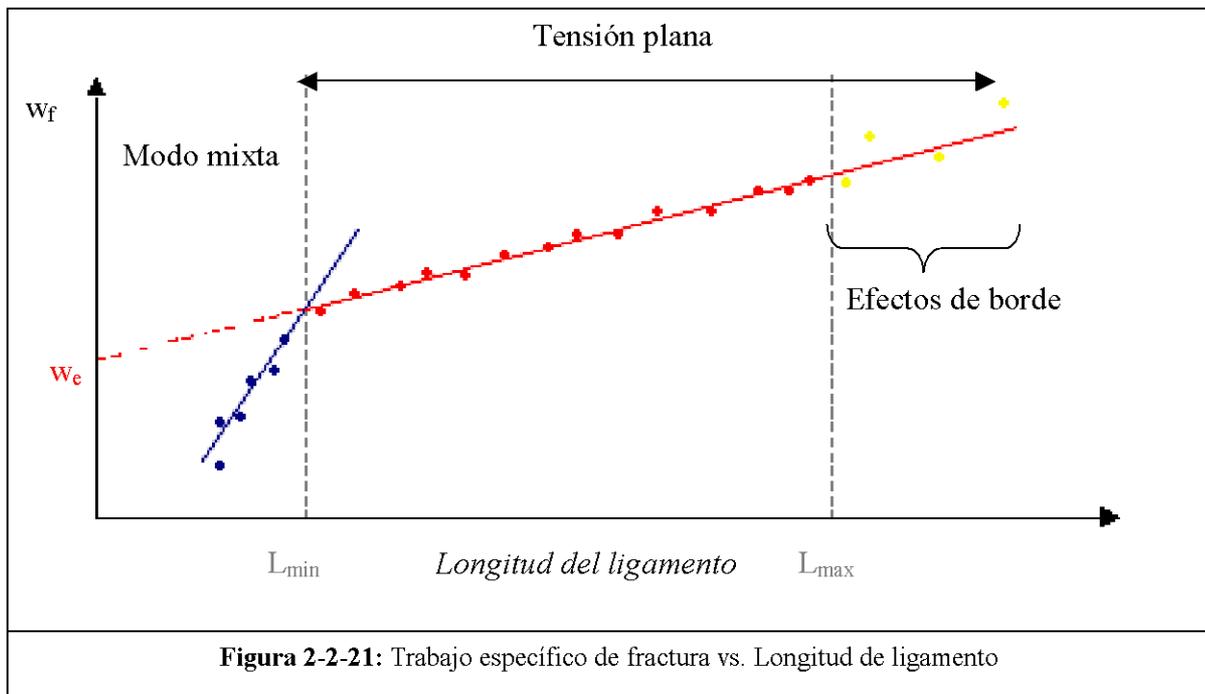


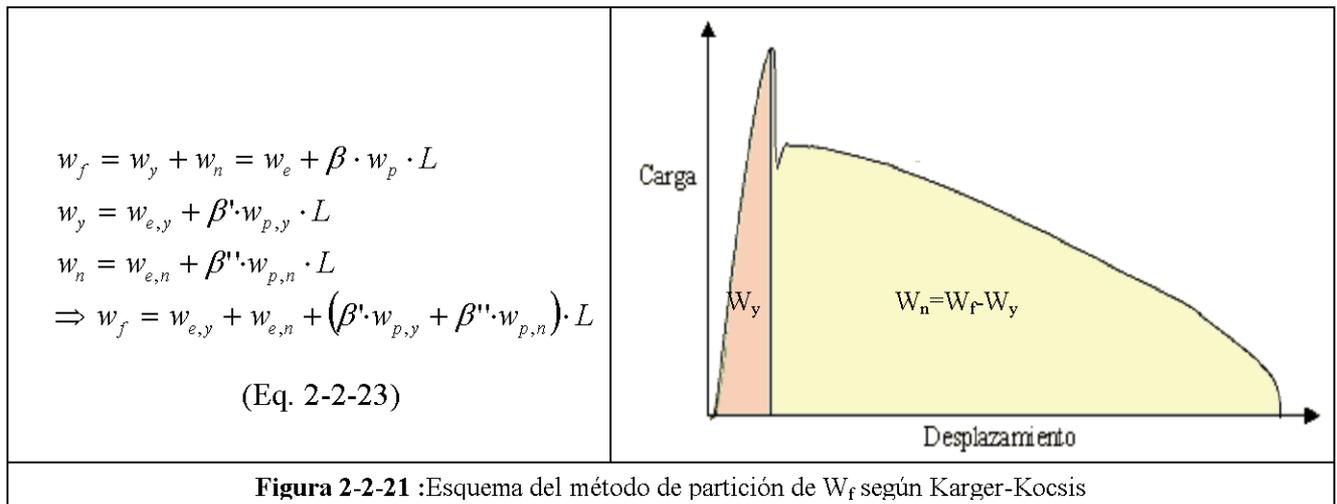
Figura 2-2-21: Trabajo específico de fractura vs. Longitud de ligamento

✓ *Partición del Trabajo Esencial de Fractura*

Aparece interesante determinar las condiciones de iniciación y de propagación de la grieta por separado. Según Karger-Kocsis [15], es posible particionar el área total de la curva Carga vs. Desplazamiento con una línea vertical trazada a partir del valor de desplazamiento donde se registra la carga máxima (Figura 2-2-21).

La primera área corresponde a W_y y es asociado con el inicio de la cedencia del ligamento (*yielding*). El resto de la área, W_n , asociado a la propagación de la grieta, incluye el punto donde ocurre la estricción (*necking*).

Algunos materiales presentan curvas Carga vs. Desplazamiento con una caída brusca en el momento de la iniciación y de la propagación de la grieta cuyo el interés de separar las contribuciones energéticas de iniciación y de propagación. Así se puede obtener parámetros correspondientes a los procesos diferentes durante la deformación y la fractura de la probeta.



✓ *Método experimental*

Para realizar los ensayos del trabajo esencial de fractura se ha utilizada la misma máquina que la de los ensayos de tracción, es decir *GALBANI Sun 2500* (Figura 2-2-22).

El método experimental consiste en ensayar varias probetas idénticas con diferentes longitudes de ligamento. La forma de entalla elegida en este caso es una doble entalla. La velocidad de los ensayos es la misma utilizada para los ensayos de tracción: $v = 2\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Se determina en conformidad con el protocolo ESIS que explica que σ_y es 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.



Figura 2-2-22 : Foto de la máquina de tracción *GALBANI Sun 2500*

2.2.5. Propiedades ópticas

2.2.6. Transmission Haze

El *Haze* es la dispersión de la luz que pasa a través de un material transparente. El *Haze* puede ser inherente en el material, un resultado del proceso, o un resultado de la textura superficial.

El *Haze* puede también ser un resultado de factores ambientales tales como abrasión del desgaste por la acción atmosférica o de la superficie [16].

El porcentaje retenido de transmisión luminosa $\%Haze$ se determinó a partir de la ecuación Eq. 2-2-24.

$$\%Haze = \frac{T_{diffuse}}{T_{total}} \cdot 100 \quad [17] \text{ (Eq.2-2-24)}$$

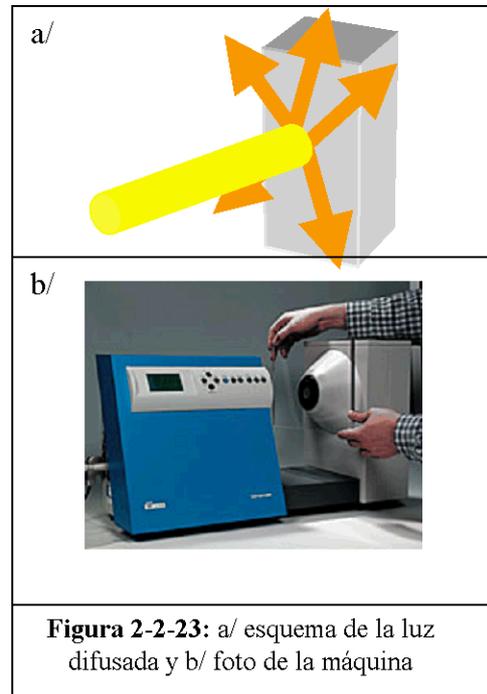


Figura 2-2-23: a/ esquema de la luz difusada y b/ foto de la máquina

donde $T_{diffuse}$ es la transmitancia de las muestras al tiempo t de exposición en condiciones naturales o de laboratorio (%) y T_{total} la transmitancia inicial de las mismas sin exposición (%).

2.2.7. Transmitancia

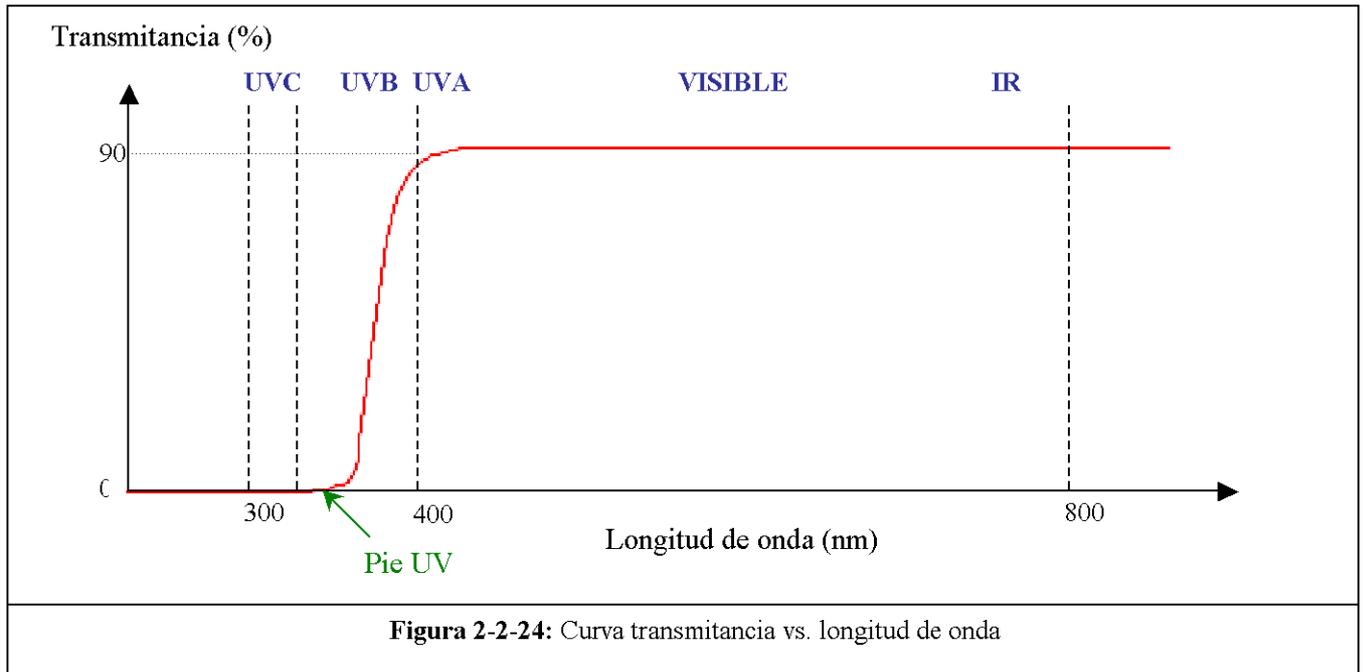
La Transmitancia Espectral Ultraviolet-Visible fue determinada según la norma EN-1836. El transmittance luminoso mide la cantidad de luz que pasa a través de una muestra. Para medirla, la luz proveniente de una lámpara halógena de tungsteno cuyo espectro es similar al del sol, se condujo por un tubo colimador a una esfera integradora, cuyo interior es una superficie difusora perfecta. La radiación fotosintéticamente activa (400 - 700 nm) se midió con un sensor cuántico.

La transmitancia luminosa total T se calculó a partir de la ecuación Eq. 2-2-25:

$$T = \frac{I_2}{I_1} \quad \text{(Eq. 2-2-25)}$$

donde I_1 es la radiación registrada en la esfera integradora sin la muestra, e I_2 es la radiación registrada en la esfera integradora con la muestra.

Dos medidas fueron realizadas ; la primera τ_v corresponde al porcentaje de luz que el material transmite, la segunda es el pie UV que es la valor de la longitud de onda cuando transmitancia=0%.

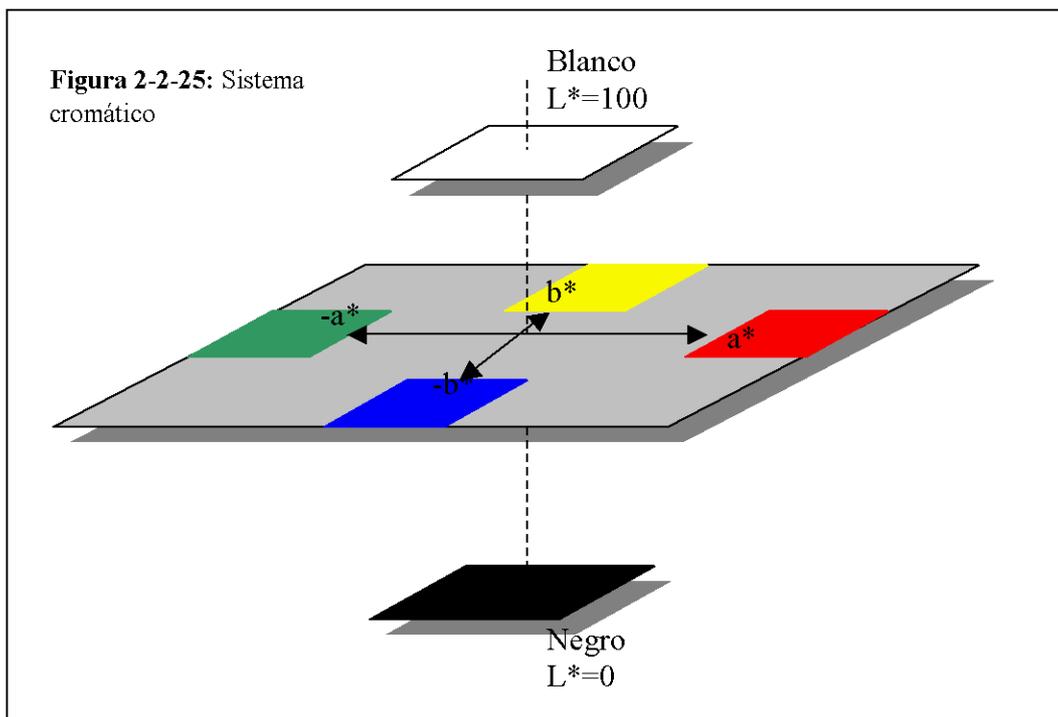


2.2.8. Colorimetría

La colorimetría tiene por objeto captar cuantitativamente la sensación subjetiva de color con la ayuda de una medida objetiva. Para determinar los colores de las probetas se utilizan una teoría basada en los colores opuestos. Se apoya en tres parámetros :

$\left\{ \begin{array}{l} L \text{ determina la luminosidad de la muestra} \\ a \text{ significa la dimensión rojo-verde} \\ b \text{ significa la dimensión amarillo-azul} \end{array} \right.$

L varía entre 0 para el negro y 100 para el blanco ; tanto a como b representan colores más saturados o puros a medida que aumentan tanto positiva como negativa [18].



El índice de amarillamiento (*Yellowness Index YI*) es una representación numérica de cómo un material es amarillo.

2.2.9. Índice de refracción

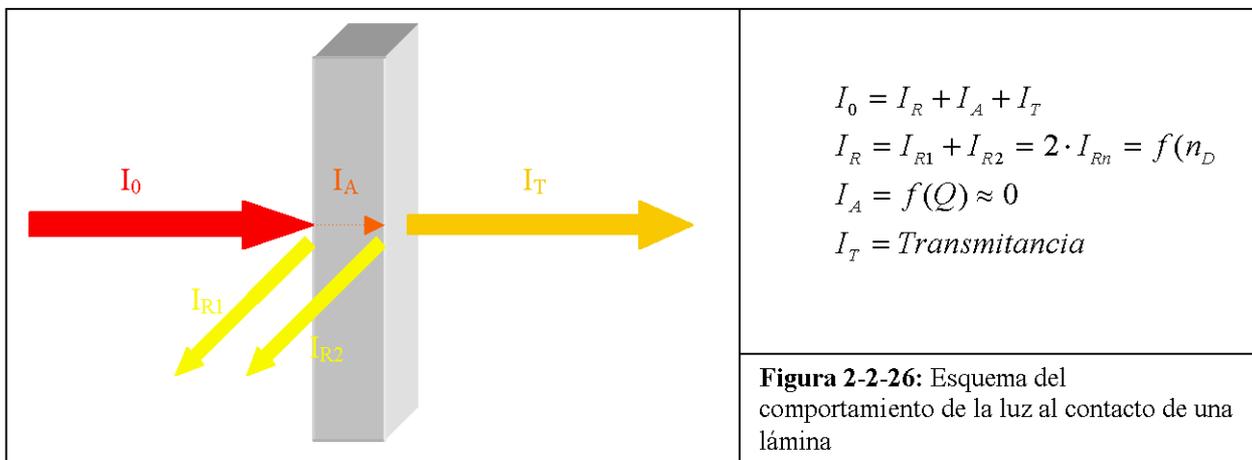
Cuando un haz de luz que se propaga por un medio ingresa a otro distinto, una parte del haz se refleja mientras que la otra sufre una refracción, que consiste en el cambio de dirección del haz. Para esto se utiliza el llamado índice de refracción del material.

Se utiliza la letra *n* para representar el índice de refracción del material, y se calcula por la fórmula de la ecuación Eq. 2-2-26.

$$n = c_0 / v \quad (\text{Eq.2-2-26}) \quad \text{donde} \quad \begin{cases} n & : \text{índice de refracción del medio en cuestión} \\ c_0 & : \text{velocidad de la luz en el vacío } (3 \times 10^8 \text{ m/s}) \\ v & : \text{velocidad de la luz en el medio en cuestión} \end{cases}$$

Como las laminas son finas, no se pudo medir directamente el índice de refracción. Para tener una idea de su valor, es posible calcularlo gracias a la transmitancia. La luz que llega a próximo de la lámina puede tener tres comportamientos diferentes : una parte es transmitida, una otra es absorbida y la última es reflejada.

$$I_0 = I_{\text{reflejada}} + I_{\text{absorbida}} + I_{\text{transmitida}} \quad (\text{Eq.2-2-27})$$



La ecuación que permite unir el índice de reflexión n_D con I_R es Eq.2-2-28.

$$I_{Rn} = \left(\frac{n_D - 1}{n_D + 1} \right)^2 \Rightarrow n_D = \left| \frac{1 + \sqrt{I_{Rn}}}{1 - \sqrt{I_{Rn}}} \right| \quad (\text{Eq. 2-2-28})$$

El índice de refracción es una propiedad aditiva, existiendo una correlación entre la refracción óptica y la estructura química. Se puede estimar el valor del índice de refracción a partir de varias ecuaciones.

Por ejemplo, según *Lorentz y Lorenz* (1880), la refracción molar se puede calcular de la a partir de la ecuación Eq. 2-2-29.

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V \quad (\text{Eq. 2-2-29})$$

La propuesta por *Gladstone y Dale* (1858) es la ecuación Eq. 2-2-30.

$$R_{GD} = (n - 1) \cdot \frac{M}{\rho} = (n - 1) \cdot V \quad (\text{Eq. 2-2-30})$$

Y la propuesta por *Vogel* (1948-1954) es la ecuación Eq. 2-2-31.

$$R_V = n \cdot M \quad (\text{Eq. 2-2-31})$$

En la literatura se pueden encontrar los valores de refracción molar de diferentes grupos, debidos a *Goedhart* (1969) y medidos a 589 nm.

Las expresiones del índice de refracción se obtienen a partir de las ecuaciones Eq.2-2-32 :

$$n = \left[\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right]^{1/2} \quad n = 1 + \frac{R_{GD}}{V} \quad n = \frac{R_V}{M} \quad (\text{Eq.2-2-32})$$

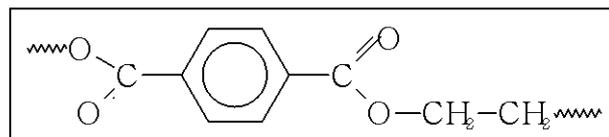
La utilización de estas fórmulas permite estimar el índice de refracción de los PET y PEN haciendo uso de los valores siguientes de la Tabla 2-2-1.

| Grupos | R _{LL} | R _{GD} | R _V |
|---|-----------------|-----------------|----------------|
| —COO— | 6,71 | 11,31 | 64,8 |
|  | 25,03 | 44,8 | 128,6 |
| —CH ₂ — | 4,649 | 7,831 | 20,64 |

Tabla 2-2-1 : valores de refracción molar de diferentes grupos

- *Estimación del índice de refracción del PET :*

La unidad estructural es :



La masa molecular de dicha unidad es de $192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la densidad es de $\rho = 1,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $V = \frac{M}{\rho} = 132,414 \text{ cm}^3$ y usando las contribuciones de cada grupo, se obtienen las ecuaciones Eq. 2-2-33.

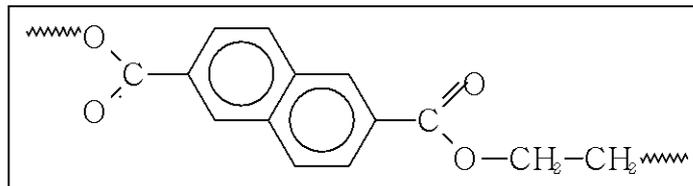
$$\begin{cases} R_{LL} = 2(-COO-) + 1(-Ph-) + 2(-CH_2-) \\ \quad = 2 \cdot 6,71 + 25,03 + 2 \cdot 4,649 = 47,748 \\ R_{GD} = 83,082 \\ R_V = 299,48 \end{cases} \quad (\text{Eq.2-2-33})$$

y el índice de refracción será :

$$\begin{cases} \text{según Lorentz y Lorenz : } n_D = 1,64 \\ \text{según Gladstone y Dale : } n_D = 1,63 \\ \text{según Vogel : } n_D = 1,56 \end{cases}$$

□ *Estimación del índice de refracción del PEN :*

La unidad estructural es :



La masa molecular de dicha unidad es de $242 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la densidad es de $\rho = 1,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $V = \frac{M}{\rho} = 177,941 \text{ cm}^3$ y usando las contribuciones de cada grupo, se obtienen las ecuaciones Eq. 2-2-34.

$$\begin{cases} R_{LL} = 2(-COO-) + 2(-Ph-) + 2(-CH_2-) \\ \quad = 2 \cdot 6,71 + 2 \cdot 25,03 + 2 \cdot 4,649 = 65,038 \\ R_{GD} = 127,882 \\ R_V = 428,08 \end{cases} \quad (\text{Eq.2-2-34})$$

y el índice de refracción será :

$$\begin{cases} \text{según Lorentz y Lorenz : } n_D = 1,65 \\ \text{según Gladstone y Dale : } n_D = 1,72 \\ \text{según Vogel : } n_D = 1,77 \end{cases}$$

Se nota que el PEN tiene un valor de índice de refracción más alto que lo del PET, es debido a la presencia de dos grupos fenilos en el PEN mientras que el PET sólo tiene uno.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido - DSC

El estudio de las propiedades térmicas se realizaron gracias a la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se hizo una evaluación del comportamiento de cristalización y fusión de los materiales bajo diferentes condiciones de calentamiento y de enfriamiento.

Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 3-1-1.

3.1.1. Probetas para la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las muestras fueron cortadas con un cúter a partir de las láminas y encapsuladas en aluminio. El peso de cada muestra se sitúa entre 13 y 15 mg. Una calibración térmica y entálpica del equipo se realizaron con muestras de indio y plomo a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones.

3.1.2. Caracterización térmica del PET SP04

□ *Caracterización de las láminas después del proceso de extrusión*

A partir de las láminas se cortó una muestra de 13,9mg y se la calentó a una velocidad de 20°C/min desde la temperatura ambiente hasta 270°C.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 74,5^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 138,2^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 243,7^\circ\text{C}$.

La cristalinidad de la lámina de PET se calcula a partir de la expresión siguiente :

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \cdot 100\%$$

donde $\Delta H_m^0 = 135,85 \text{ J/g}$ es la entalpía de fusión del polímero PET 100% cristalino

La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -33,859 \text{ J/g}$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra: $X_{c,cc} = 24,9\%$. La entalpía de fusión $\Delta H_m = 36,620 \text{ J/g}$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra: $X_{c,m} = 26,9\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PET es de: $X_c = X_{c,m} - X_{c,cc} = 2\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento brusco*

Para borrar la historia térmica previa, la muestra se mantuvo a la temperatura final, es decir a 270°C, durante 3 minutos. Pues se realizó un enfriamiento brusco.

Un segundo calentamiento se hizo según el mismo principio que el primero. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento brusco.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 79,9^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 151,309^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 247,8^\circ\text{C}$.

Se puede determinar la cristalinidad del PET después de un enfriamiento brusco. La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -15,870 \text{ J/g} \Rightarrow X_{c,cc} = 11,7\%$ y la entalpía de fusión es $\Delta H_m = 38,999 \text{ J/g} \Rightarrow X_{c,m} = 28,7\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PET después de un enfriamiento brusco es de : $X_c = 17\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento lento*

Se realizó un enfriamiento controlado hasta 30°C y con una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. El PET presenta una cristalización en frío a $T_c = 186,0^\circ\text{C}$ de $X_{c,c} = 46,6\%$.

Un tercero calentamiento se hizo según el mismo principio que los otros. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento lento.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 81,2^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 247,5^\circ\text{C}$. La cristalización en frío no ocurrió porque, como la temperatura de cristalización desde el fundido durante el enfriamiento lento es bastante alta, toda la cristalización se realizó durante esta etapa.

La entalpía de fusión es $\Delta H_m = 44,881\text{J}/\text{g} \Rightarrow X_{c,m} = 33,0\%$.

□ *Conclusión*

Lo máximo que desarrolla de cristalinidad este PET es 33% pero en las condiciones de fabricación de la lámina se ha encontrado que sólo tiene un 2% de cristalinidad. El PET presenta además una cristalización en frío a 186°C de 46,6%.

3.1.3. Caracterización térmica del PEN 831

□ *Caracterización de las láminas después del proceso de extrusión*

A partir de las láminas se cortó una muestra de 13,6mg y se la calentó a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 270°C .

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 80,5^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 155,0^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 234,1^\circ\text{C}$.

El PEN puro tiene una entalpía de fusión del polímero 100% cristalino de $\Delta H_m^0 = 170\text{J}/\text{g}$. El compuesto PEN831 tiene un 8% molar de PEN. A partir de cada una de las entalpías mencionadas y de la fracciones molares de cada material se puede determinar la ΔH_m^0 del PEN831. Se encontró $\Delta H_m^0 = 138,5\text{J}/\text{g}$.

La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -11,298\text{J}/\text{g}$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra : $X_{c,cc} = 8,2\%$. La entalpía de fusión $\Delta H_m = 31,664\text{J}/\text{g}$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra : $X_{c,m} = 22,9\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PEN831 es de : $X_c = 14,7\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento brusco*

Para borrar la historia térmica previa, la muestra fue mantenido a la temperatura final, es decir a 270°C , durante 3 minutos. Pués se realizó un enfriamiento brusco.

Un segundo calentamiento se hizo según el mismo principio que el primero. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento brusco.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 83,8^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 169,9^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 236,5^\circ\text{C}$.

Se puede determinar la cristalinidad del PEN831 después de un enfriamiento brusco. La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -31,313\text{J/g} \Rightarrow X_{c,c} = 22,6\%$ y la entalpía de fusión es $\Delta H_m = 29,720\text{J/g} \Rightarrow X_{c,m} = 21,4\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PEN831 después de un enfriamiento brusco es de : $X_c = 1,2\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento lento*

Se realizó un enfriamiento controlado hasta 30°C y con una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. El PEN831 presenta una cristalización en frío a $T_c = 160,1^\circ\text{C}$ de $X_{c,c} = 12,5\%$.

Un tercero calentamiento se hizo según el mismo principio que los otros. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento lento.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 84,6^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 166,6^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 236,7^\circ\text{C}$. Contrariamente al caso del PET, la cristalización en frío ocurrió porque, como la temperatura de cristalización desde el fundido durante el enfriamiento lento es demasiado baja, toda la cristalización no se pudo realizar durante esta etapa.

La cristalización en frío es $\Delta H_m = -14,695\text{J/g} \Rightarrow X_{c,m} = 10,1\%$ y la cristalización en fusión es $\Delta H_m = 31,696\text{J/g} \Rightarrow X_{c,m} = 22,9\%$. La cristalinidad original de la lámina de PEN831 después de un enfriamiento lento es de : $X_c = 12,8\%$. Lo máximo de cristalinidad que puede tener el PEN831 es $22,9\%$.

□ *Conclusión*

Lo máximo que desarrolla de cristalinidad este PEN831 es $22,9\%$ pero en las condiciones de fabricación de la lámina se ha encontrado que sólo tiene un $14,7\%$ de cristalinidad. El PEN831 presenta además una cristalización en frío a $160,1^\circ\text{C}$ de $12,5\%$.

3.1.4. Caracterización térmica de la mezcla PET/PEN831

□ *Caracterización de las láminas después del proceso de extrusión*

A partir de las láminas se cortó una muestra de $14,8\text{mg}$ y se la calentó a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 270°C .

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 76,5^\circ\text{C}$, una temperatura de cristalización de $T_c = 145,0^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 241,1^\circ\text{C}$.

El PEN puro tiene una entalpía de fusión del polímero 100% cristalino de $\Delta H_m^0 = 170\text{J/g}$. El compuesto PET/PEN831 tiene un 2% molar de PEN. A partir de cada una de las entalpías mencionadas y de las fracciones molares de cada material se puede determinar la ΔH_m^0 del PET/PEN831. Se encontró $\Delta H_m^0 = 136,4\text{J/g}$.

La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -32,049 J/g$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra: $X_{c,cc} = 23,5\%$. La entalpía de fusión $\Delta H_m = 33,435 J/g$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra: $X_{c,m} = 24,5\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PET/PEN831 es de: $X_c = 1\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento brusco*

Para borrar la historia térmica previa, la muestra fue mantenido a la temperatura final, es decir a $270^\circ C$, durante 3 minutos. Pués se realizó un enfriamiento brusco.

Un segundo calentamiento se hizo según el mismo principio que el primero. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento brusco.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 80,6^\circ C$, una temperatura de cristalización de $T_c = 164,7^\circ C$ y una temperatura de fusión de $T_m = 242,5^\circ C$.

Se puede determinar la cristalinidad del PET/PEN831 después de un enfriamiento brusco. La entalpía de cristalización en frío es de $\Delta H_{c,c} = -34,034 J/g \Rightarrow X_{c,cc} = 24,9\%$ y la entalpía de fusión es $\Delta H_m = 32,824 J/g \Rightarrow X_{c,m} = 24,6\%$.

La cristalinidad original de la lámina de PET/PEN831 después de un enfriamiento brusco es de: $X_c = 0,3\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento lento*

Se realizó un enfriamiento controlado hasta $30^\circ C$ y con una velocidad de $20^\circ C/min$. El PET/PEN831 presenta una cristalización en frío a $T_c = 160,1^\circ C$ de $X_{c,c} = 18,7\%$.

Un tercero calentamiento se hizo según el mismo principio que los otros. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento lento.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 81,8^\circ C$, una temperatura de cristalización de $T_c = 154,6^\circ C$ y una temperatura de fusión de $T_m = 242,1^\circ C$. Contrariamente al caso del PET, la cristalización en frío ocurrió porque, como la temperatura de cristalización desde el fundido durante el enfriamiento lento es demasiado baja, toda la cristalización no se pudo realizar durante esta etapa.

La cristalización en frío es $\Delta H_m = -7,541 J/g \Rightarrow X_{c,m} = 5,5\%$ y la cristalización en fusión es $\Delta H_m = 35,634 J/g \Rightarrow X_{c,m} = 26,1\%$. La cristalinidad original de la lámina de PET/PEN831 después de un enfriamiento lento es de: $X_c = 20,6\%$. Lo maximo de cristalinidad que puede tener el PET/PEN831 es $26,1\%$.

□ *Conclusión*

Lo maximo que desarrolla de cristalinidad este copolímero PET/PEN831 es $26,1\%$ pero en las condiciones de fabricación de la lámina se ha encontrado que sólo tiene un 1% de cristalinidad. El PET/PEN831 presenta además una cristalización en frío a $160,1^\circ C$ de $18,7\%$.

3.1.5. Caracterización térmica de la mezcla PEN131

□ *Caracterización de las láminas después del proceso de extrusión*

A partir de las láminas se cortó una muestra de 14,2mg y se la calentó a una velocidad de 20°C/min desde la temperatura ambiente hasta 270°C.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 80,7^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 220,5^\circ\text{C}$. Se puede apreciar el comportamiento del PEN131 que sólo exhibe una región vítrea y un pequeño pico de fusión por ser un polímero casi amorfo.

El PEN puro tiene una entalpía de fusión del polímero 100% cristalino de $\Delta H_m^0 = 170 \text{ J/g}$. El compuesto PEN131 tiene un 11,2% molar de PEN. A partir de cada una de las entalpías mencionadas y de las fracciones molares de cada material se puede determinar la ΔH_m^0 del PEN131. Se encontró $\Delta H_m^0 = 139 \text{ J/g}$.

La entalpía de fusión $\Delta H_m = 0,944 \text{ J/g}$; se puede calcular la cristalinidad en frío y se encuentra: $X_{c,m} = 0,7\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento brusco*

Para borrar la historia térmica previa, la muestra fue mantenida a la temperatura final, es decir a 270°C, durante 3 minutos. Después se realizó un enfriamiento brusco.

Un segundo calentamiento se hizo según el mismo principio que el primero. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento brusco.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 86,4^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 221,2^\circ\text{C}$. Como antes, no aparece la cristalización por ser casi amorfo.

La entalpía de fusión es $\Delta H_m = 1,069 \text{ J/g}$. Lo que permite concluir que la cristalinidad es de $X_c = 0,8\%$.

□ *Caracterización de las láminas después de un enfriamiento lento*

Se realizó un enfriamiento controlado hasta 30°C y con una velocidad de 20°C/min. Se nota que el PEN131 no cristalizó durante esta etapa.

Un tercer calentamiento se hizo según el mismo principio que los otros. Se puede estudiar con esta etapa la influencia de un enfriamiento lento.

Se observa una temperatura de transición vítrea de $T_g = 86,1^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $T_m = 221,2^\circ\text{C}$.

La cristalización en fusión es $\Delta H_m = 1,399 \text{ J/g}$. Lo máximo de cristalinidad que puede tener el PEN131 es 1%.

□ *Conclusión*

Lo máximo que desarrolla de cristalinidad este copolímero PEN131 es 1% pero en las condiciones de fabricación de la lámina se ha encontrado que sólo tiene un 1% de cristalinidad. Se puede considerar el PEN131 como un polímero casi amorfo.

Todos los resultados son presentados en la Tabla 3-1-1 y todas las curvas son en la parte anexo.

3.1.6. Comparación entre el PET SP04, el PEN 831 y el PEN 131

La comparación entre los tres polímeros permite estudiar el efecto de la presencia de PEN en un copolímero. El PET SP04 es puro, el PEN831 es un copolímero PET/PEN con un 8% molar de PEN y el PEN131 es también un copolímero PET/PEN pero con un 11,2% molar de PEN.

El PEN131 es el material que tiene la T_g la más alta y el PET la más baja. Se puede concluir que la temperatura de transición vítrea aumenta cuando aumenta la concentración en naftenato. Además, el PET no muestra ninguna relajación entálpica mientras que los PEN831 y PEN131 presentan un señal endotérmica de enjecimiento térmico.

Normalmente se debe observar dos picos: uno para el PET y el otro para el PEN como en el trabajo de Ito, Takahashi y Kanamoto [19] que revela la presencia de dos T_g asociadas a cada material en las mezclas PET/PEN. Sus resultados sugirieron que la mezcla es compuesto de una fase de PET y miscible o de un *random* copolímero. De acuerdo a la Ley Aditiva de Mezcla, toda la mezcla presenta una fase rica en PET, una fase rica en PET/PEN y una fase de miscibilidad. La razón porque sólo se detectaba una T_g en este estudio es que una fase amorfa en pequeña cantidad es difícil de detectar con el método DSC.

En el caso de las condiciones de fabricación de las láminas y para el enfriamiento brusco, el PET tiene una temperatura de cristalización más baja que la del PEN831, y una temperatura de fusión más alta que las de los PEN831 y PEN131. Por ser casi amorfo, el PEN131 no exhibe una temperatura de cristalización. Para los copolímeros PET/PEN, es decir para los materiales PEN831 y PEN131, se detecta una sola T_g que no puede ser el resultado de la miscibilidad entre los compuestos.

Para el último calentamiento, el PET no tiene la cristalización en frío mientras que los PEN131 y PEN831 la tiene. Se explica a causa de las temperaturas de cristalización en frío de la etapa de enfriamiento: el PET tiene una más alta que la del PEN831 (la diferencia es de 20°C) mientras que el PEN131 no presenta ninguna cristalización en frío. Durante la etapa de enfriamiento, los copolímeros PET/PEN no pudieron totalmente cristalizar.

Lo máximo que desarrolla de cristalinidad el PET es 33%, el PEN831 es 22,9% y el PEN131 es 1%. Más el copolímero tiene una concentración alta en naftenato, más tiene un máximo de cristalinidad bajo. Con un porcentaje de 11,2% molar de PEN, el copolímero PEN131 es casi amorfo.

Pero en las condiciones de fabricación de las láminas, el PET sólo tiene un 2% de cristalinidad mientras que el PEN831 tiene un 14,7% de cristalinidad. El PEN131 exhibe en esta condición la cristalinidad máxima que puede tener, es decir 1%.

3.1.7. Comparación entre el PET SP04, el PEN831 y la mezcla PET/PEN831

La mezcla PET/PEN831 es compuesto de un 75% de PET y de un 25% de PEN831.

La mezcla PET/PEN831 tiene una temperatura de transición vítrea más alta que la del PET y más baja que la del PEN831. Como para los copolímeros PEN831 y PEN131, sólo se detecta una T_g para el PET/PEN831. Normalmente se debe observar dos picos: uno para el PET y el otro para el PEN; pero una fase amorfa en pequeña cantidad es difícil a detectar con el método DSC.

Tabla 3-1-1 : Resultados de los ensayos de DSC en los materiales PET, PEN831, PET/PEN831 y PEN131

| Tratamiento | Transición | Parámetros | PET | PEN831 | PET/PEN831 | PEN131 |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------|---------|------------|---------|
| As Received | <i>Vítrea</i> | $T_{g,0}$ [°C] | 71,226 | 76,917 | 74,201 | 82,531 |
| | | $T_{g,m}$ [°C] | 74,600 | 80,461 | 76,481 | 85,009 |
| | | ΔC_p [J/g°C] | 0,336 | 0,358 | 0,387 | 0,333 |
| | <i>Cristalización en frío</i> | $T_{cc,0}$ [°C] | 132,695 | 139,800 | 138,462 | - |
| | | T_{cc} [°C] | 138,241 | 155,047 | 145,036 | - |
| | | $X_{c,cc}$ [%] | 24,933 | 8,2 | 22,202 | - |
| | <i>Fusión</i> | T_m [°C] | 243,673 | 234,125 | 241,081 | 220,554 |
| | | $X_{c,m}$ [%] | 26,966 | 22,9 | 24,5 | 0,7 |
| | C1 | <i>Vítrea</i> | $T_{g,0}$ [°C] | 77,015 | 81,548 | 78,550 |
| $T_{g,m}$ [°C] | | | 79,979 | 83,934 | 80,746 | 86,629 |
| ΔC_p [J/g°C] | | | 0,228 | 0,342 | 0,330 | 0,354 |
| <i>Cristalización en frío</i> | | $T_{cc,0}$ [°C] | 136,843 | 154,065 | 149,509 | - |
| | | T_{cc} [°C] | 151,309 | 169,995 | 164,658 | - |
| | | $X_{c,cc}$ [%] | 11,686 | 22,6 | 24,9 | - |
| <i>Fusión</i> | | T_m [°C] | 247,793 | 236,519 | 242,489 | 221,222 |
| | | $X_{c,m}$ [%] | 28,718 | 21,4 | 24,6 | 0,8 |

| Transición | Transición | Parámetros | PET | PEN831 | PET/PEN831 | PEN131 |
|------------|--|----------------------|---------|---------|------------|---------|
| E2 | <i>Cristalización desde el fundido</i> | $T_{c,0}$ [°C] | 199,450 | 184,539 | 184,452 | - |
| | | T_c [°C] | 186,003 | 160,077 | 160,072 | - |
| | | $X_{c,c}$ [%] | 46,561 | 12,5 | 18,7 | - |
| C2 | <i>Vítrea</i> | $T_{g,0}$ [°C] | 74,821 | 82,033 | 78,551 | 84,469 |
| | | $T_{g,m}$ [°C] | 81,355 | 84,708 | 81,765 | 86,482 |
| | | ΔC_p [J/g°C] | 0,166 | 0,283 | 0,252 | 0,336 |
| | <i>Cristalización en frío</i> | $T_{cc,0}$ [°C] | - | 134,312 | 128,640 | - |
| | | T_{cc} [°C] | - | 166,653 | 154,640 | - |
| | | $X_{c,cc}$ [%] | - | 10,1 | 5,5 | - |
| | <i>Fusión</i> | T_m [°C] | 247,467 | 236,717 | 242,089 | 221,156 |
| | | $X_{c,m}$ [%] | 33,049 | 22,9 | 26,1 | 1 |

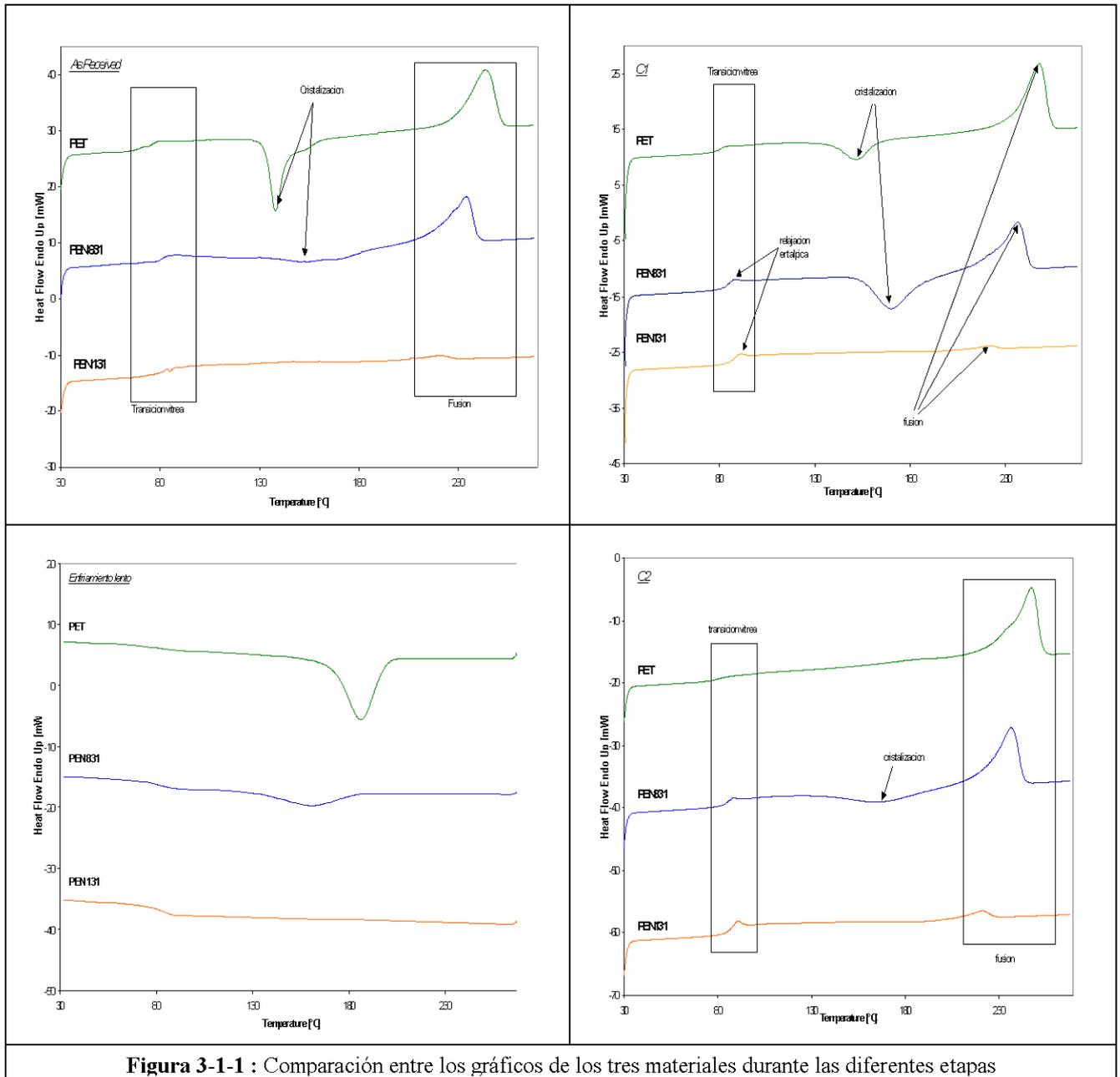


Figura 3-1-1 : Comparación entre los gráficos de los tres materiales durante las diferentes etapas

Para los dos primeros calentamientos, la mezcla PET/PEN831 tiene temperaturas de cristalización y de fusión que se sitúan entre las del PET y del PEN831. El aumento de T_{cc} , la disminución de $X_{c,m}$ y de T_m del sistema PET/PEN831 indican que el PEN ha reducido la capacidad de cristalización del PET. Se observa que las reducciones en T_m y $X_{c,m}$ son casi lineal mientras que la aumentación en T_{cc} se presenta principalmente entre 0 y 25% de PEN831. Se concluye que hay un descenso continuo de la temperatura de fusión y de la cantidad de PET capaz de cristalizar ($X_{c,m}$) con el aumento del contenido en PEN. La cristalización del PET fue retrasado a causa de la presencia de un miscible / amorfo polimero debido al PEN que contiene el compuesto PEN831. Esta disminución es debido a la aumentación de la temperatura T_g .

Se nota que la temperatura de cristalización en frío de la mezcla durante la etapa de enfriamiento es casi la misma que la del PEN831, es decir de aproximadamente de 160°C. El comportamiento del PET/PEN831 durante el último calentamiento es comparable a lo del PEN831, es decir con la presencia de dos etapas (cristalización y fusión) mientras que el PET

tiene sólo la etapa de fusión. Lo que es interesante es que mezclar el PET que es un polímero barato con una pequeña cantidad de PEN831 que es caro pero que tiene mejores propiedades térmicas permite conseguir un copolímero con las mismas propiedades térmicas que las del segundo. Sólo una pequeña de PEN permite tener una temperatura de cristalización más baja.

Los valores de $X_{c,m}$ son un poco más altos en el caso de un enfriamiento brusco. Esto indica que durante el ciclo de ensayo, la exposición de la muestra a altas temperaturas promueve la continuación de las reacciones de transesterificación que desarrollan menores $X_{c,m}$ al alcanzado durante el enfriamiento brusco.

Lo máximo que desarrolla de cristalinidad el PET es 33%, el PEN831 es 22,9% y la mezcla PET/PEN831 es 26,1%. Se nota que el resultado de la mezcla se sitúa entre los resultados del PET y del PEN831. Esta constatación revela la presencia de una reacción parcial de transesterificación entre el PET y el PEN.

Pero en las condiciones de fabricación de las láminas, el PET sólo tiene un 2% de cristalinidad mientras que el PEN831 tiene un 14,7% de cristalinidad. El PET/PEN831 exhibe una cristalinidad de 1%.

3.1.8. Conclusión

Más un copolímero tiene una concentración en naftenato alta, menos es importante su cristalinidad. El PEN131, que es el material que tiene lo más de PEN (11,2% molar de PEN) de todos los materiales estudiados, es casi amorfo.

Sólo una pequeña cantidad de PEN831 (25%) mezclada al PET permite obtener un material con propiedades térmicas similares a las del PEN831 y además sale como un producto barato.

El material que presenta las mejores propiedades térmicas de todos los materiales estudiados en este presente trabajo es la mezcla PET/PEN831.

3.2. Ensayos de tracción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de ensayos de tracción de los materiales estudiados.

3.2.1. Probetas para los ensayos mecánicos

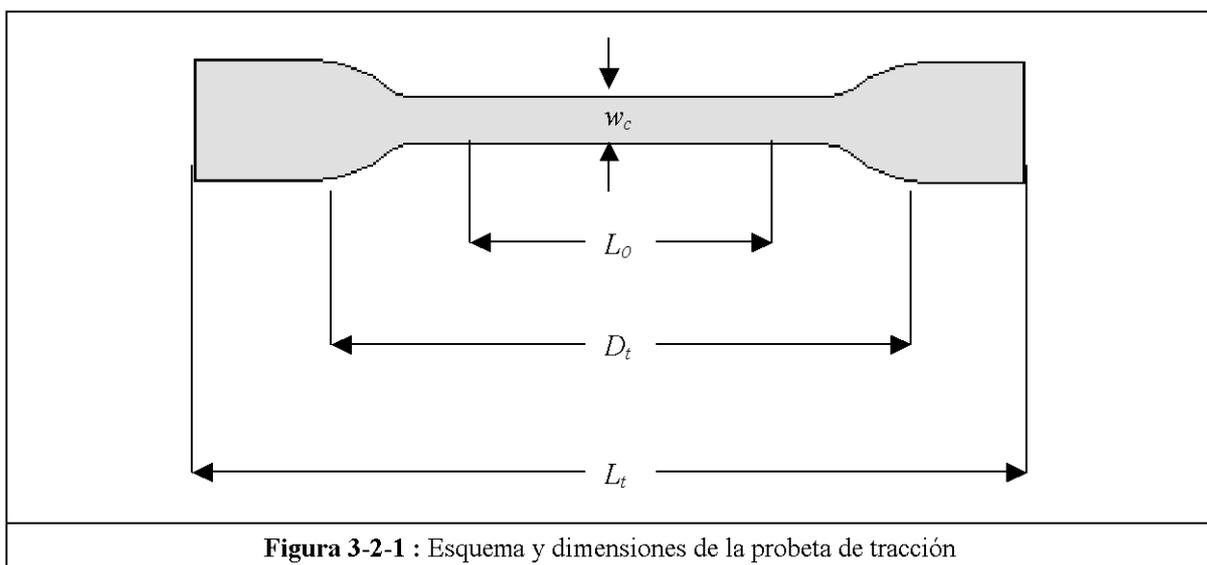


Figura 3-2-1 : Esquema y dimensiones de la probeta de tracción

Las propiedades a tracción fueron determinadas a partir de probetas normalizadas en forma de halterio cuyas dimensiones son $L_t=100mm$, $D_t=64mm$, $L_0=25mm$ y $w_c=5mm$ (Figura 3-2-1). La forma simétrica de un halterio se obtiene cortando directamente la lámina. Para minimizar los errores experimentales se midió para cada probeta el espesor en la zona central. Las muestras deben estar exentas de defectos y deterioros. Sólo fueron estudiadas las muestras longitudinales (en la dirección de la extrusión).

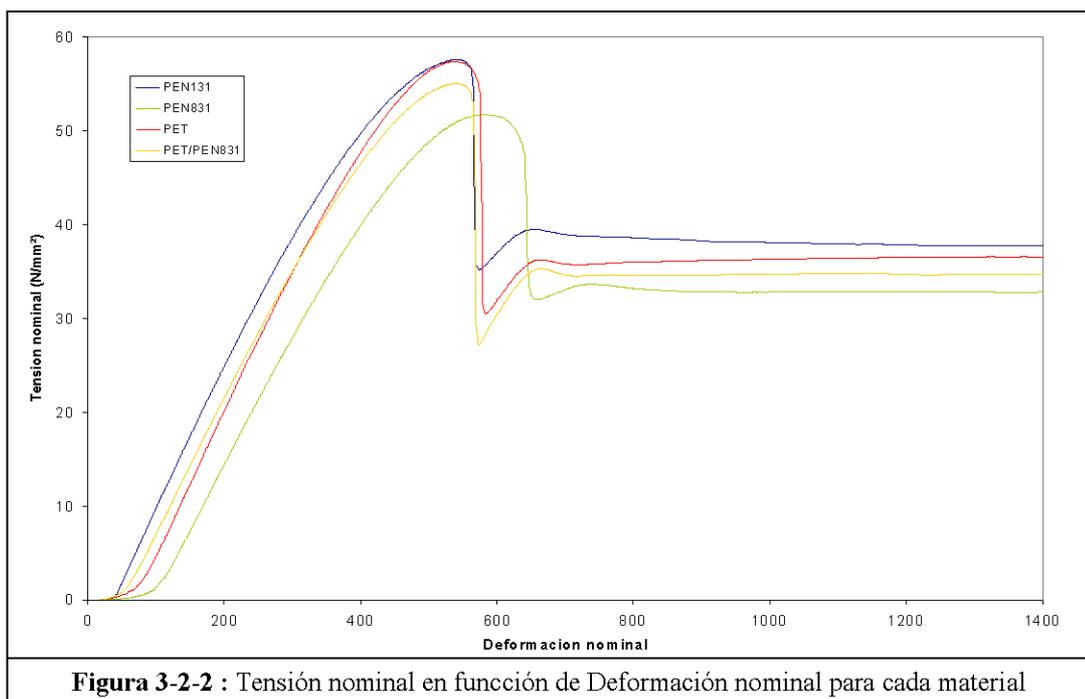
3.2.2. Resultados

Los ensayos se realizaron a una velocidad de $v = 2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y la extensión fue medida gracias a un videoextensómetro. En la Figura 3-2-2 se muestran las curvas típicas Tensión-Deformación nominal ($\sigma_n - \varepsilon$) para cada material.

De manera general, los materiales estudiados presentaron el comportamiento característico de un material polimérico dúctil con formación de cuello de estricción relativamente estable. Lo que fue interesante mencionar es que para cada caso el cuello se formó mostrando una estricción con un ángulo de $\approx 45^\circ$ respecto al eje de aplicación de la carga. Revela un mecanismo de deformación por bandas de cizalladura.

| | Modulus de Young [GPa] | P_{\max} [N] | σ_y [MPa] | ε_y [%] |
|------------|------------------------|----------------|------------------|---------------------|
| PET | 2,2±0,1 | 131±9 | 55±2 | 3,6±0,1 |
| PEN831 | 2,0±0,1 | 113±5 | 53±1 | 4,0±0,2 |
| PET/PEN831 | 2,2±0,2 | 133±6 | 55±5 | 3,4±0,2 |
| PEN131 | 2,1±0,1 | 126±13 | 56±2 | 3,9±0,1 |

Tabla 3-2-1 : Resultados de los ensayos de tracción



3.2.3. Zona elástica

La deformación elástica es caracterizada por el hecho que se cesa la sollicitación, se recupera de forma inmediata (proceso reversible que obedece a la Ley de Hooke). El módulo elástico o de Young fue determinado a partir de la pendiente de la zona elástica de las curvas Carga vs. Desplazamiento.

De acuerdo con los resultados (Tabla 3-2-1), los módulos de Young de los materiales son prácticamente equivalentes. La adición de una segunda fase al PET no conduce a una variación en este parámetro. Se concluye que el comportamiento elástico del sistema PET/PEN831 está dirigido por las propiedades de la matrix que es compuesto de PET.

3.2.4. Punto de cedencia

La formación de la estricción fue a 45° del eje de aplicación de la carga. Traduce una cedencia por cizalladura. La formación del cuello es la consecuencia de la presencia de inhomogeneidades e inestabilidades en el proceso de deformación. Se puede tener un origen geométrico (defectos superficiales o internos). El cuello tenía la geometría de una banda de cizalladura que se manifieste como una dislocación del cuerpo en la dirección de máxima cizalla.

De manera general, se observa que las diferencias entre los distintos materiales son bajas. Las tensiones de cedencia o resistencias a la tracción σ_y son muy cercanas para cada material. El PEN131 tiene la más alta mientras que el PEN831 tiene la más baja. Se nota también que la mezcla PET/PEN831 y el PET presentan el mismo valor. Se concluye que la capacidad de resistir a la tracción es debida a las propiedades de la matrix, es decir del material PET.

El PET presenta una deformación a la cedencia ε_y menor que las del PEN831 y del PEN131. Además se nota que el sistema PET/PEN831 tiene un valor de deformación a la cedencia menores que las de los dos materiales PET y PEN831 lo que defina a una desviación negativa de la Ley Aditiva de Mezcla.

3.2.5. Relación entre cristalinidad y propiedades mecánicas

Los dos materiales los más frágiles son el PEN131 y la mezcla PET/PEN831. Este comportamiento es debido a una cristalinidad baja y a la presencia de una segunda fase para el segundo.

El sistema PET/PEN831 tiene un valor de deformación a la cedencia ε_y más bajo que lo del PET mientras que su cristalinidad es menos importante. Normalmente, una cristalinidad elevada conduce a un ε_y bajo. Esta constatación confirme la presencia de una segunda fase en la mezcla PET/PEN831 que limite el alargamiento.

3.2.6. Conclusión

De acuerdo con los resultados de los ensayos de tracción, se observa que todos los valores son prácticamente equivalentes. Se puede concluir que los cuatro materiales estudiados tienen las mismas propiedades mecánicas a bajas velocidades de sollicitación.

3.3. Ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo

Esta parte presenta las respuestas de los materiales a un impacto por caída de dardo. Lo que es interesante en este tipo de ensayo es el carácter multiaxial en el punto donde golpea la cabeza del dardo.

3.3.1. Obtención de las probetas

Las probetas para los ensayos de resistencia al impacto por caída de dardo tienen la forma de placas cortadas en las láminas y son dispuestas en un soporte de diámetro interior de 60mm y un diámetro exterior de 80mm gracias a un sistema de *Clamping*.

3.3.2. Los diferentes tipos de fractura

Los ensayos efectuados presentaron tres tipos de fallo (Figura 3-3-1). Una forma que presentó cada material de este estudio mostró una zona de proceso con una amplia deformación plástica y formación de un cuello, típico de una respuesta dúctil. Este tipo de fallo se designa como “cedencia intense”.

Un otro tipo que sólo presentó el PEN131 mostró una zona de proceso similar a la cedencia intese pero con un ligamento sin porción residual del material indicativo de una posible propagación de grieta inestable al momento de la ruptura. Este comportamiento es clasificado como “tenaz”.

El último tipo que sólo tuvo el PEN131 es un comportamiento frágil que presentó una destrucción de la probeta indicio de una propagación inestable de la grieta: se califica de fractura de tipo “fragmentada”.

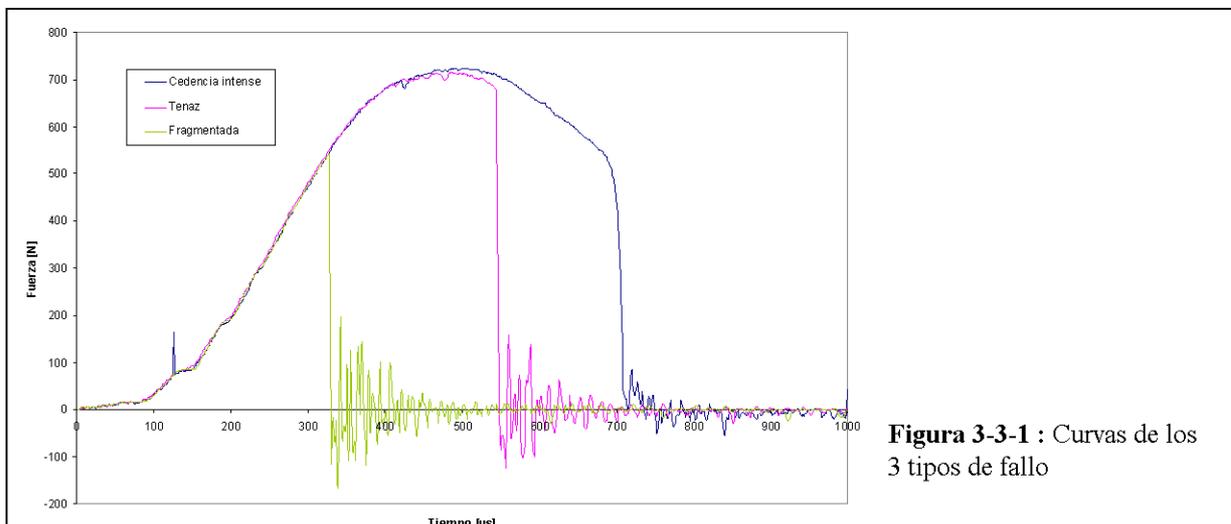
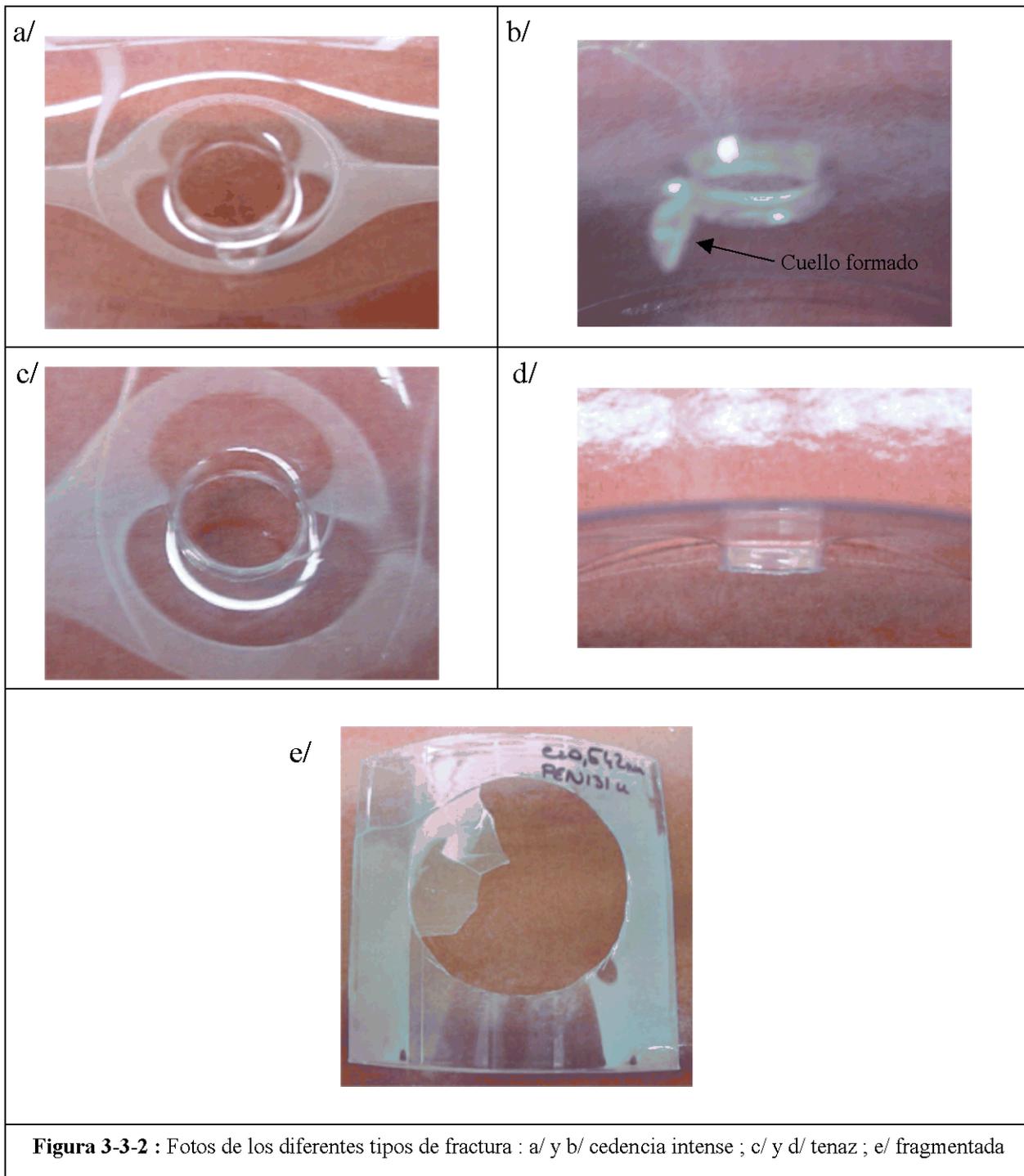


Figura 3-3-1 : Curvas de los 3 tipos de fallo

3.3.3. Determinación de la energía consumida en diferentes puntos significativos

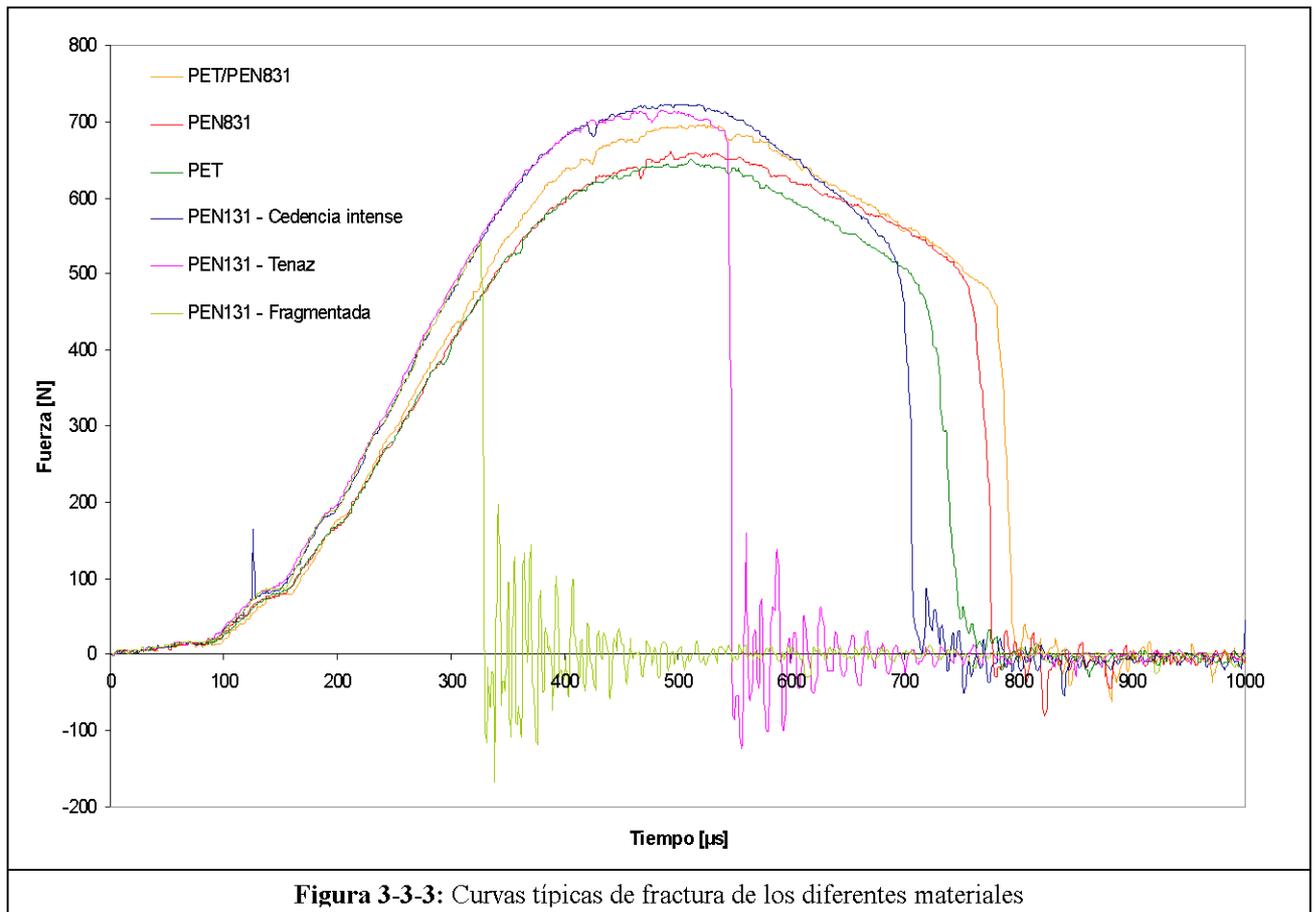
A partir de las curvas Carga vs. Tiempo fueron extraídos los parámetros siguientes: carga P_{max} y energía consumida E_{max} en el punto máximo de la curva, la energía consumida E_T en el punto de inflexión considerado como el punto de ruptura y la energía consumida $E_{P=0}$ en el punto donde la carga es nula.



El material que tiene la más importante carga al punto máximo en el caso de una cedencia intense es el PEN131. La mezcla PET/PEN831 presenta una carga en este punto más grande que los PET y PEN831. La adición de PEN831 al PET promueve un aumento significativo de la resistencia al impacto por caído de dardo; puede ser debido a reacciones parcial de transesterificación en la mezcla PET/PEN831. Se puede considerar que la mezcla PET/PEN831 presenta mejores propiedades mecánicas a altas velocidades de sollicitación que el PEN131 porque si este último presenta una carga máxima más importante, es un material que puede tener una fractura tan dúctil como frágil.

| | | P_{max} [N] | E_{max} [J] | E_r [J] | $E_{P=0}$ [J] |
|------------|--------|---------------|---------------|------------|---------------|
| PET | | 645 ±8 | 4,0 ±0,1 | 7,0 ±0,2 | 7,1 ±0,2 |
| PEN831 | | 660 ±9 | 4,2 ±0,2 | 7,3 ±0,3 | 7,6 ±0,2 |
| PET/PEN831 | | 696 ±12 | 4,5 ±0,2 | 7,89 ±0,02 | 8,06 ±0,06 |
| PEN131 | Dúctil | 703 ±33 | 4,2 ±0,3 | 6,8 ±0,5 | 7,0 ±0,5 |
| | Tenaz | 714 ±12 | 4,3 ±0,2 | - | 5,6 ±0,3 |
| | Frágil | 505 ±45 | 1,4 ±0,2 | - | 1,4 ±0,2 |

Tabla 3-3-2 : Resultados de los ensayos de impacto



3.3.4. Estimación del módulo de Young

A partir de la pendiente de la parte elástica de la curva Carga vs. Desplazamiento que vale $\alpha = \frac{F \cdot a^2}{16\pi \cdot D}$, con a el radio y D la rigidez de flexión del disco, y sabiendo que $D = \frac{E \cdot h^3}{12 \cdot (1 - \nu^2)}$ donde ν es el coeficiente de Poisson y h el espesor del disco, se puede determinar el módulo de Young E .

| | | D [N.m] | E _{impacto} [GPa] | E _{tracción} [GPa] |
|------------|------------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|
| PET | | 0,042 ±0,002 | 3,5 ±0,2 | 2,2 ±0,1 |
| PEN831 | | 0,044 ±0,002 | 3,7 ±0,2 | 2,0 ±0,1 |
| PET/PEN831 | | 0,044 ±0,001 | 3,1 ±0,2 | 2,2 ±0,2 |
| PEN131 | Cedencia intense | 0,049 ±0,001 | 3,0 ±0,4 | |
| | Tenaz | 0,047 ±0,007 | 2,9 ±0,5 | 2,1 ±0,1 |
| | Fragamentada | 0,051 ±0,003 | 3,2 ±0,2 | |

Tabla 3-3-3 : Comparación entre los módulos de Young calculados de 2 maneras diferentes

El PEN831 presenta el módulo de Young E_{impacto} lo más alto; el PET tiene un valor un poco más bajo. Se nota que la reacción parcial de transesterificación entre el PET y el PEN831 disminuye el valor de E_{impacto} , lo que no ocurre en los ensayos de tracción.

Dependiendo del tipo de cedencia el PEN131 presenta valores de módulo de Young diferentes. Se nota que este material tiene un módulo elástico menos elevado que los otros: para una sollicitación a altas velocidades, tiene menor relajación de cadenas.

Tal como cabe esperar de la naturaleza viscoelástica de estos materiales, los módulos de Young son mayores que los obtenidos a bajas velocidades de sollicitación. El incremento del módulo de la mezcla PET/PEN831 es más pequeño, pero presenta la mayor deformación lo que está de acuerdo con un mecanismo de *multiple yielding* debido a la estructura en forma de dos fases que presenta la mezcla (una matrix compuesta de PET con una fase dispersada de PET/PEN).

La estructura de la mezcla es una matrix de PET con fases de PET/PEN lo que favorece el fenómeno de *multiple yielding* mientras que en un material cuya estructura es homogeneizada, el proceso de *multiple yielding* ocurre en un único lugar (Figura 3-3-4).

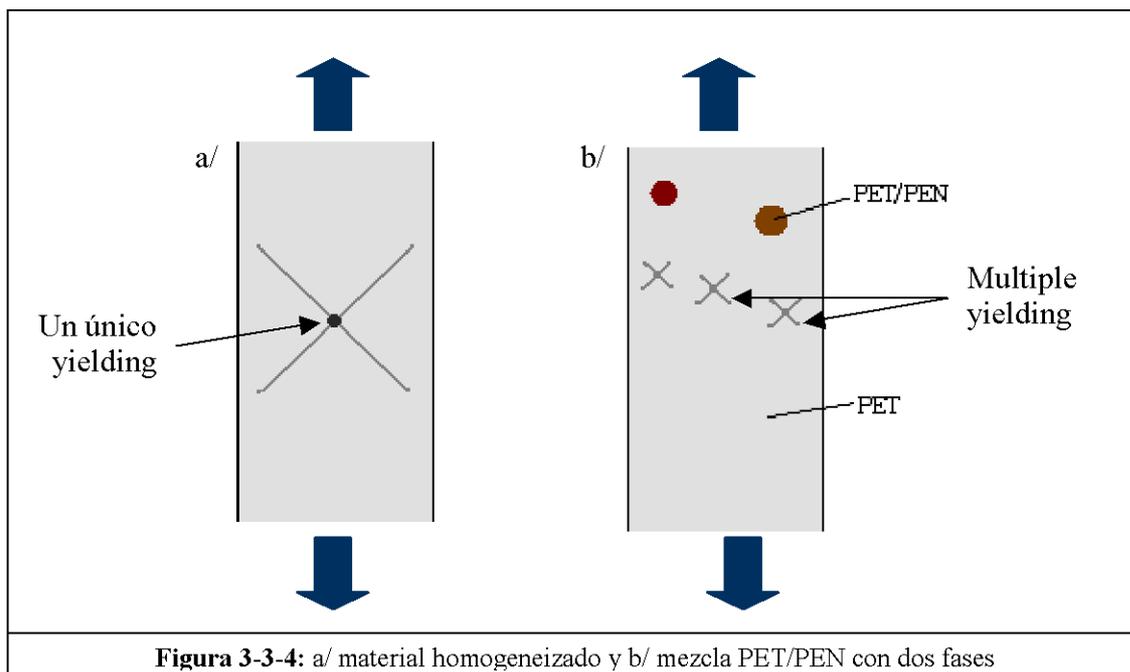


Figura 3-3-4: a/ material homogeneizado y b/ mezcla PET/PEN con dos fases

3.3.5. Conclusión

A altas velocidades de sollicitación, la mezcla PET/PEN831 tiene los mejores resultados no sólo por ser el material que tiene la mejor resistencia a la carga sino por presentar la mayor deformación. La estructura en forma de dos fases (matrix de PET con una fase dispersada de PET/PEN) permite que ocurre el mecanismo de *multiple yielding* lo que explica sus buenos resultados.

El PEN131 tiene también una buena resistencia a la carga pero es un material que puede comportarse tan como un material dúctil que un material frágil.

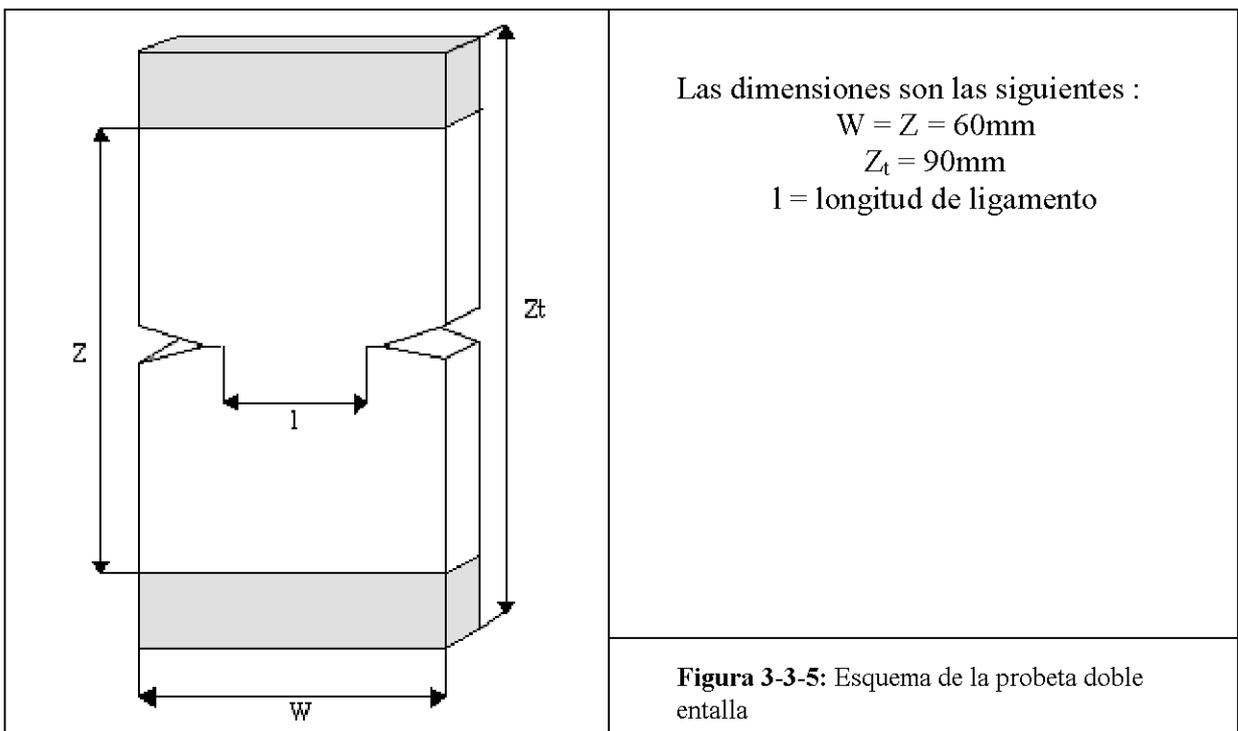
3.4. Trabajo Esencial de Fractura - EWF

En la presente sección se realizará el análisis de la fractura de los cuatro tipos de materiales apoyándose en la teoría del *Trabajo Esencial de Fractura*.

En un primer lugar, se verificará que los casos estudiados ejercen las condiciones necesarias para aplicar este método. Pues, en un segundo lugar, se presentarán las diferentes etapas de la fractura. Finalmente, los resultados serán expuestos seguidos por una discusión para tratar explicarlos.

3.4.1. Obtención de las probetas

Los ensayos de Trabajo Esencial de Fractura (EWF) se realizaron en la configuración de probeta con doble entalla. Las placas fueron entalladas empleando tijeras y se realizó la agudización de forma manual mediante indentación con una cuchilla de afeitarse.



3.4.2. Validación de los ensayos

En las curvas de la Figura 3-4-1, para cada tipo de material, se verifica la similitud entre las curvas Carga vs. Desplazamiento a diferentes longitudes de ligamento. Se puede concluir que la propagación de grieta ocurre de forma similar e independiente de la longitud de ligamento, condición necesaria que debe cumplirse para validar la aplicación de la técnica EWF.

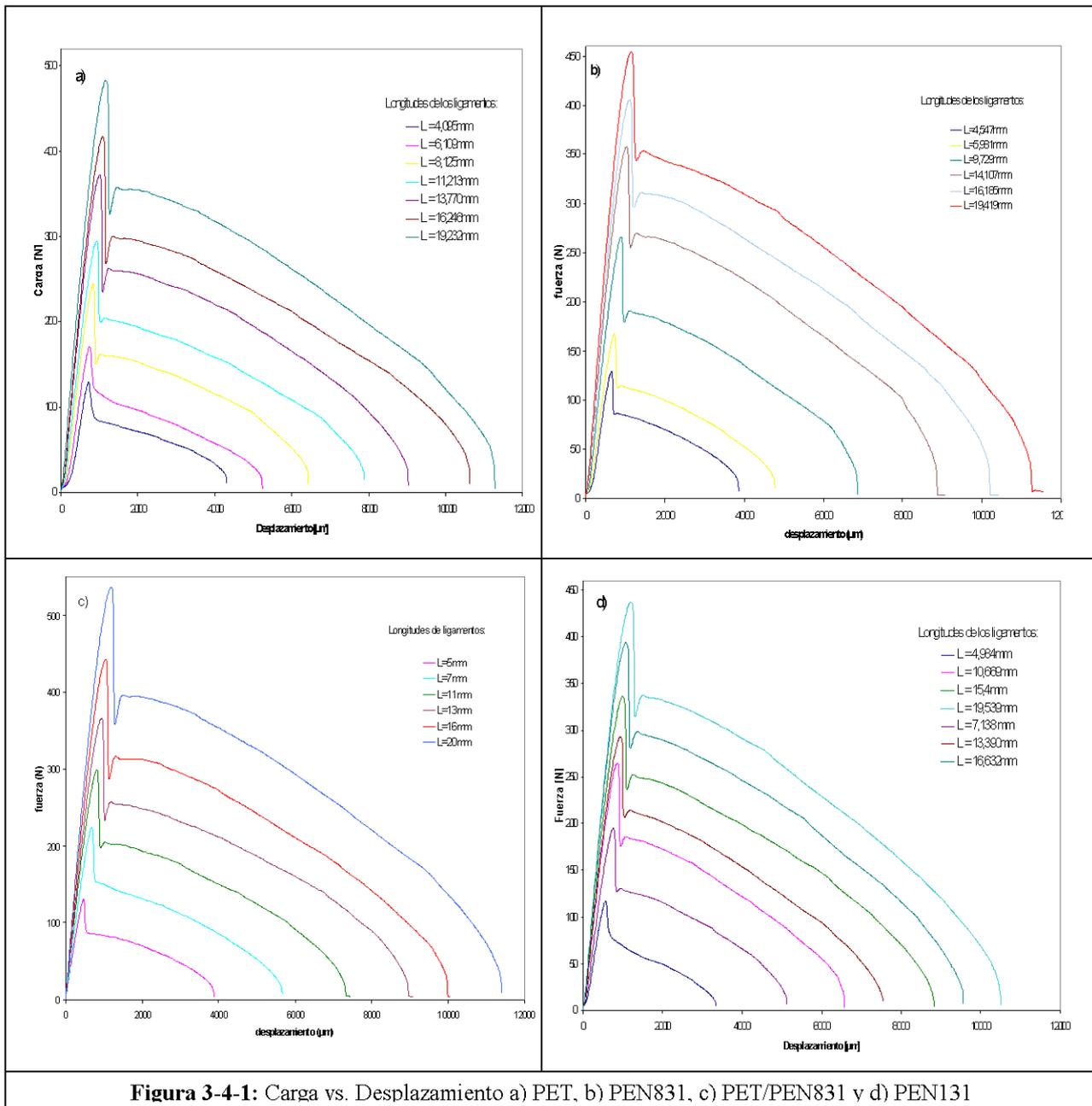
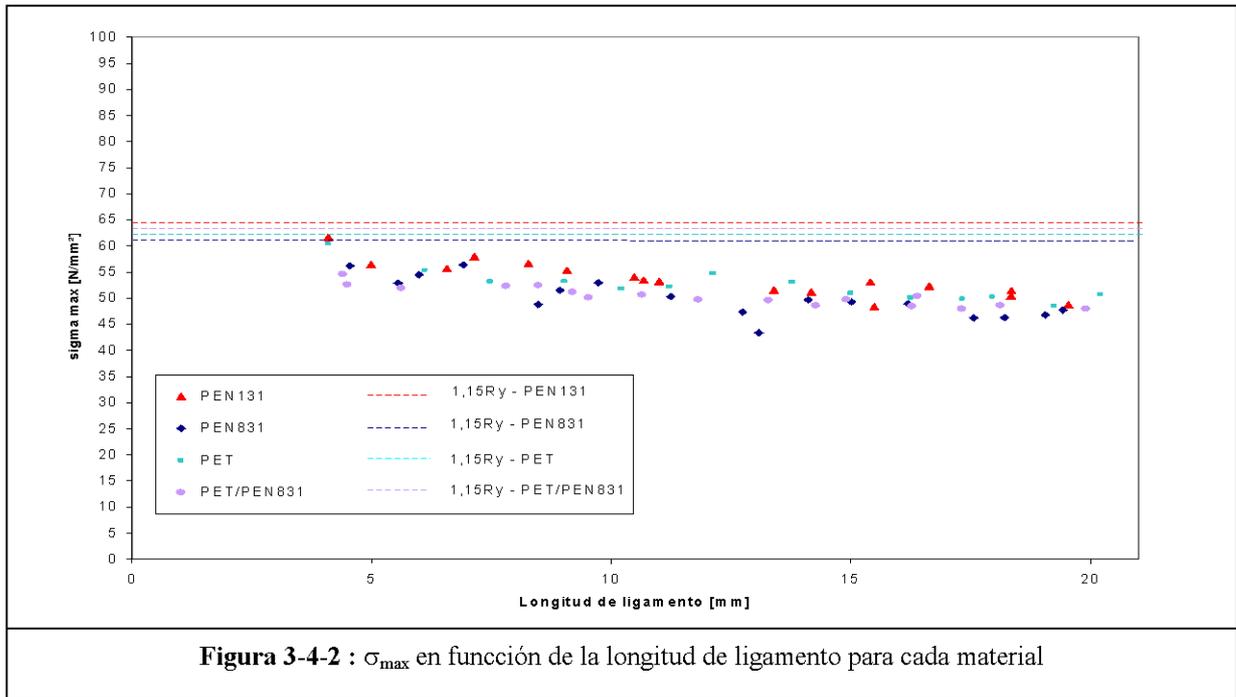


Figura 3-4-1: Carga vs. Desplazamiento a) PET, b) PEN831, c) PET/PEN831 v d) PEN131

Un otro punto importante para poder aplicar la teoría del trabajo esencial de fractura es evaluar los “niveles de tensiones” de acuerdo con los criterios definidos en la sección 2-4-2. En la Figura 3-4-2 se ve que las representaciones gráficas muestran la tendencia necesaria para aplicar la teoría EWF para cada longitud de ligamento y para cada material.



3.4.3. Etapas de la fractura

Se observó un tipo de fractura. Las diferentes etapas del proceso de rotura son las siguientes:

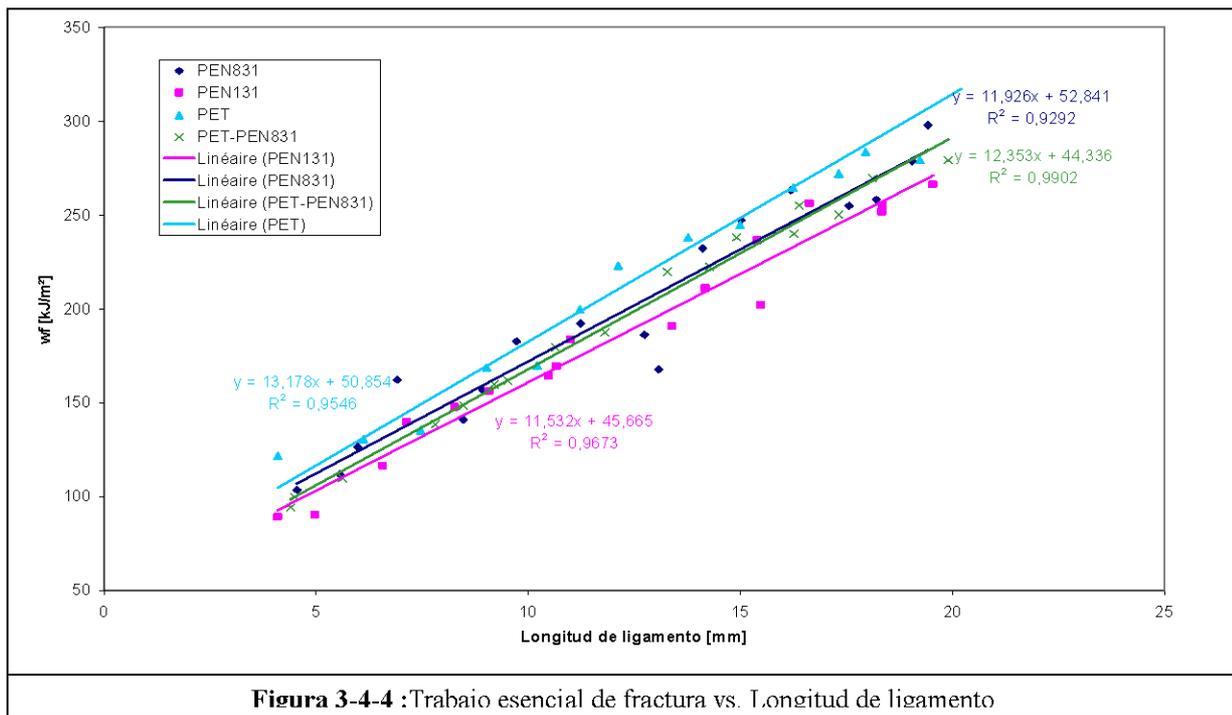
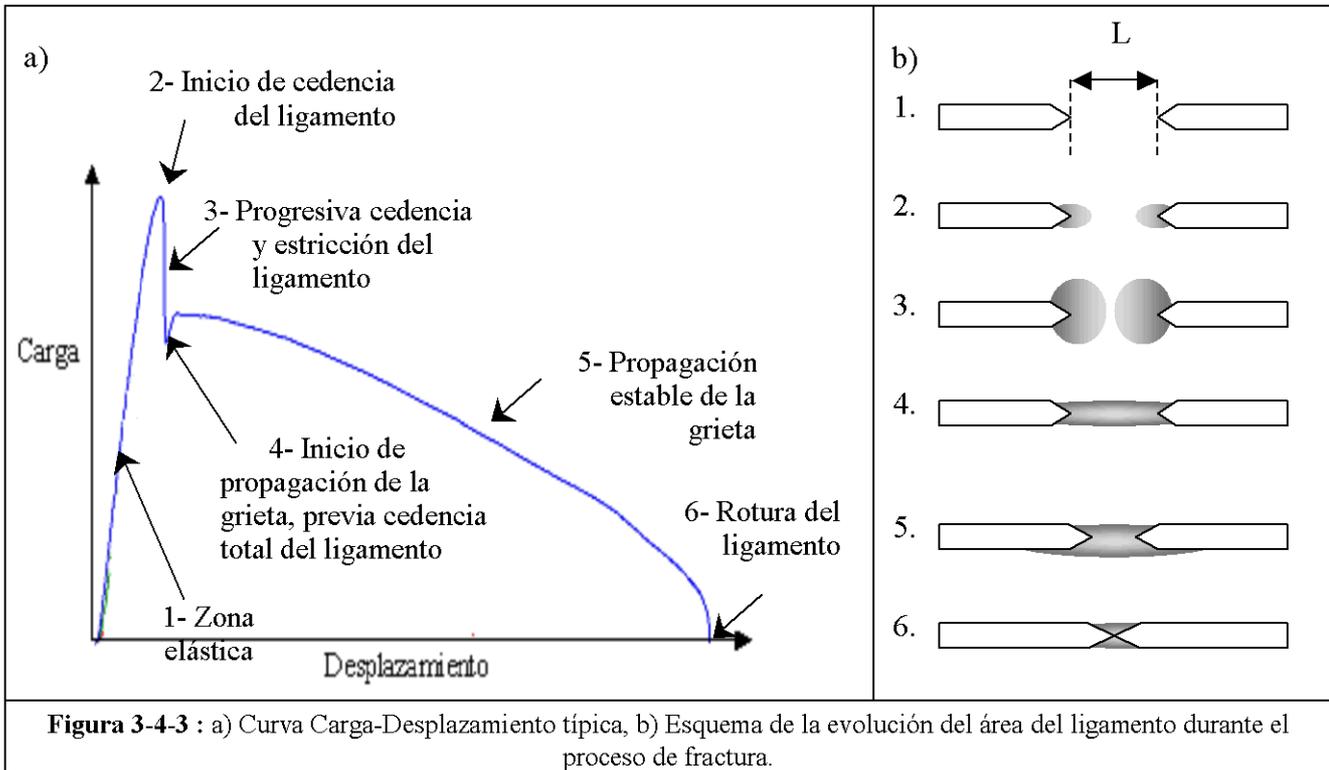
1. En las curvas Carga vs. Desplazamiento se nota primero una dependencia lineal entre la carga y el desplazamiento: corresponde a una etapa de deformación elástica;
2. Púes se observa una progresiva reducción de la pendiente hasta alcanzar al máximo de carga. Se forman dos regiones difusas en los fondos de la entalla y se inicia la cedencia del ligamento;
3. Las dos regiones difusas crecen progresivamente hasta la iniciación del proceso de estricción en el interior de la zona de proceso;
4. La carga conoce una caída importante hasta alcanzar un mínimo relativo;
5. Las grietas empiezan progresarse de forma estable y se va estirando el material en la zona plástica externa (OPZ);
6. Finalmente el ligamento rompe.

3.4.4. Resultados

A partir de las representaciones gráficas del trabajo de fractura en función de las longitudes de los ligamentos, se hace una regresión lineal (Figura 3-4-4) y se obtienen los parámetros indicados en la Tabla 3-4-1.

| | Modulus de Young [GPa] | σ_y [MPa] | w_e [kJ/m ²] | $\beta \cdot w_p$ [MJ/m ³] | R ² |
|------------|------------------------|------------------|----------------------------|--|----------------|
| PET | 2,2±0,1 | 55±2 | 50,854 | 13,178 | 0,9546 |
| PEN831 | 2,0±0,1 | 53±1 | 52,841 | 11,926 | 0,9292 |
| PET/PEN831 | 2,2±0,2 | 55±5 | 44,336 | 12,353 | 0,9902 |
| PEN131 | 2,1±0,1 | 56±2 | 45,665 | 11,532 | 0,9673 |

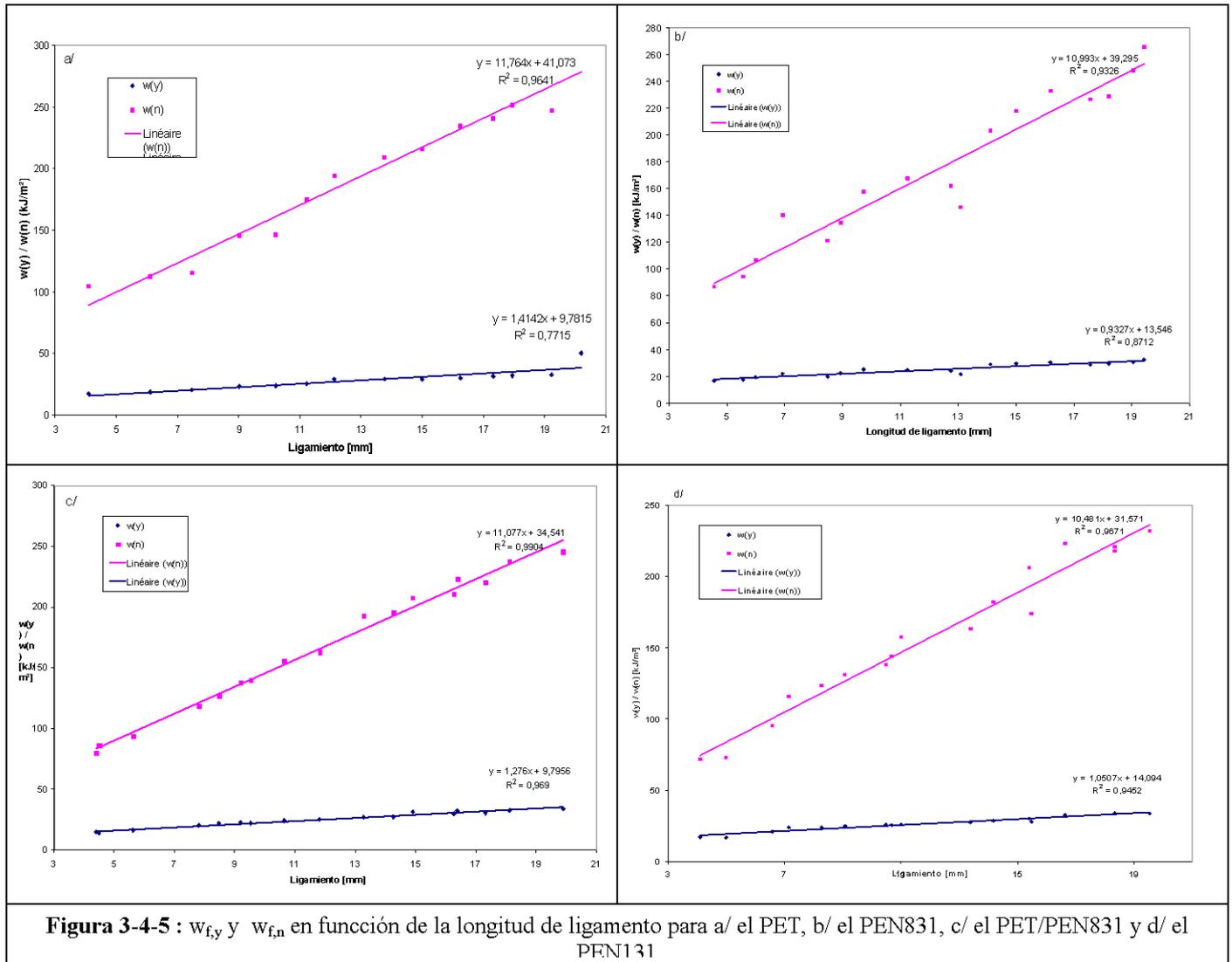
Tabla 3-4-1 : Resultados de los ensayos de fractura



Los resultados de la partición del área, calculados a partir de las curvas de la Figura 3-4-5 son presentados en la Tabla 3-4-2.

| | $w_{e,y}$ [kJ/m ²] | $\beta' w_{p,y}$ [MJ/m ³] | R ² | $w_{e,n}$ [kJ/m ²] | $\beta'' w_{p,n}$ [MJ/m ³] | R ² |
|------------|--------------------------------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------|--|----------------|
| PET | 9,7815 | 1,4142 | 0,7715 | 41,073 | 11,764 | 0,9641 |
| PEN831 | 13,546 | 0,9327 | 0,8712 | 39,295 | 10,993 | 0,9326 |
| PET/PEN831 | 9,7956 | 1,276 | 0,9690 | 34,541 | 11,077 | 0,9904 |
| PEN131 | 14,094 | 1,0507 | 0,9452 | 31,571 | 10,481 | 0,9671 |

Tabla 3-4-2: Resultados de la partición del área de las curvas P-d



Se puede estimar el factor de forma β en relación con la forma de la zona plástica. Se calcula a partir de la forma de la región de estricción de la muestra rota. La ESIS (European Structured Integrity Standard) en 1993 estableció un primero protocolo de norma donde explica que la zona plástica de una probeta con doble entalla puede presentar tres formas diferentes: circular, elíptico y romboidal [19]. Recientemente, Ferrer-Balas [20] introdujo una nueva geometría que corresponde a la intersección de dos parábolas.

Las probetas estudiadas en este proyecto corresponden al último caso. El factor forma se calcula a partir de la ecuación Eq.3-4-1

$$\beta = \frac{2h}{3L} \quad (\text{Eq.3-4-1})$$

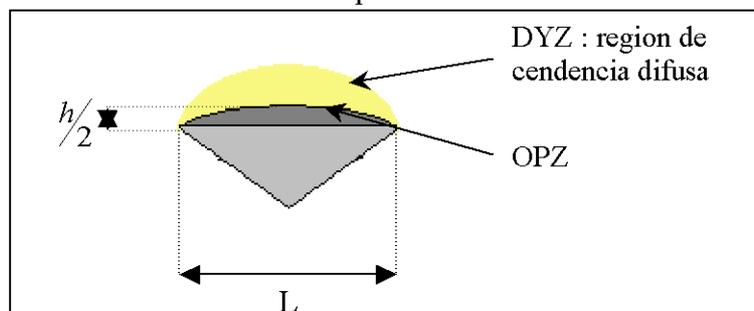


Figura 3-4-6 : Aproximación geométrica propuesta para una zona externa de proceso en forma parabólica

Los resultados encontrados para los valores del factor de forma son resumido en la Tabla 3-4-3. La determinación de β , si bien que permite obtener indirectamente el valor de w_p , es poco fiable y puede introducir importantes errores.

| Material | β | w_p [MJ.m ⁻³] |
|------------|-----------|-----------------------------|
| PET | 0,17±0,04 | 76,074 |
| PEN831 | 0,17±0,02 | 66,513 |
| PET/PEN831 | 0,15±0,02 | 81,856 |
| PEN131 | 0,14±0,03 | 82,639 |

Tabla 3-4-3 : Valores del factor de forma y de w_p

En la Figura 3-4-7 se nota que existe una relación lineal entre la longitud del ligamento L y la altura de la zona plástica h: una longitud de ligamento más alta conduce a una altura de la zona plástica más grande.

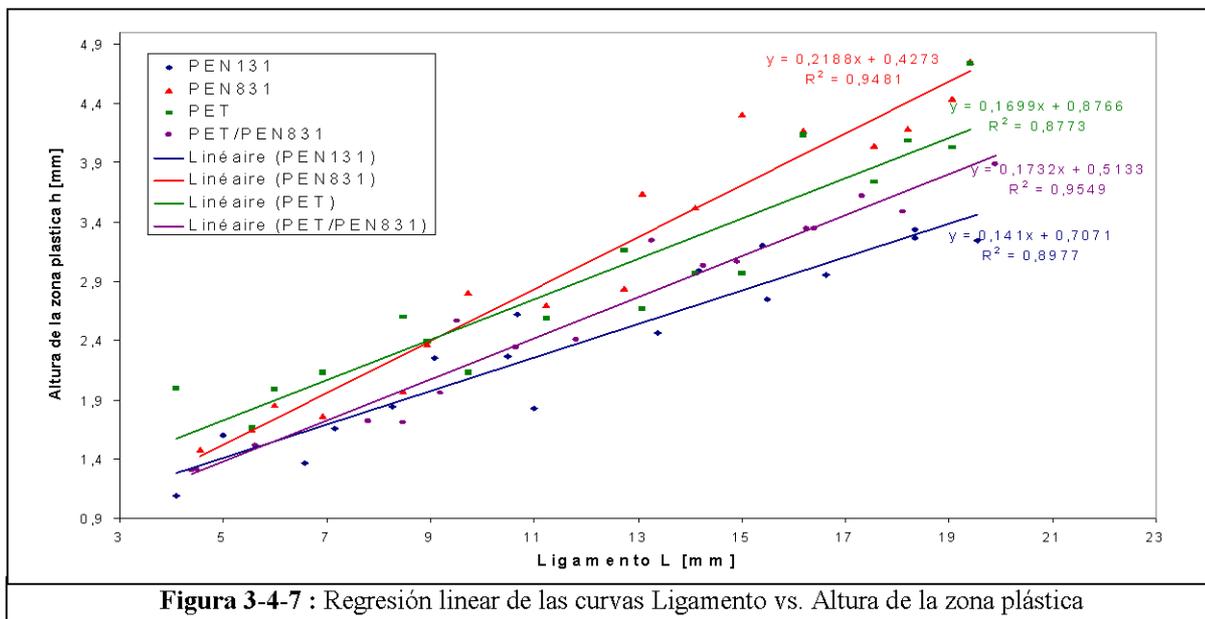


Figura 3-4-7 : Regresión lineal de las curvas Ligamento vs. Altura de la zona plástica

Para cada ensayo se puede determinar el radio de la zona plástica a partir de la ecuación Eq.3-4-2:

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{E \cdot w_e}{\sigma_y^2} \quad (\text{Eq.3-4-2})$$

| Material | $2 \cdot r_p$ [mm] |
|------------|--------------------|
| PET | 15,89 |
| PEN831 | 14,76 |
| PET/PEN831 | 13,33 |
| PEN131 | 13,56 |

Tabla 3-4-4 : Valores del radio de la zona plástica

Se nota que $2 \cdot r_p$ es más pequeño que el criterio de anchura $B/3 = 20mm$, pero los dos tienen un valor más bajo que el real ligamento hasta el que se puede ver una similitud entre las curvas Carga vs. Desplazamiento.

3.4.5. Comparación con resultados de Trabajo Esencial de Fractura de otros autores

| Tipo de muestra de PET | $w_e \left[kJ.m^{-2} \right]$ | | Referencia |
|---|--------------------------------|--------|------------------------------|
| | PG-T | PG-P | |
| Presente trabajo | | 50,852 | |
| Placas inyectadas PET amorfo ($X_c = 8-10\%$) | 59 | 56 | J.J. Sánchez Mora [9] |
| PET amorfo | | 54 | Chan y William [21] |
| PET-biorientado 1 | | 53-69 | Hashemi [22] |
| PET-biorientado 2 | 47-51 | 62-67 | Maspoch et al. [23] |
| PET-biorientado 3 | | 45-47 | Karger-Kocsis y Czigány [24] |
| PET-biorientado 4 | 64 | 36 | Monedero et al. [23] |

Tabla 3-4-5: Valores de w_e publicados por otros autores a una velocidad de ensayo de 2 mm/min

Los resultados obtenidos de w_e en este presente trabajo dan valores cercanos de los de otros autores. Las diferencias pueden venir de la estructura del PET (amorfo o semi-cristalino), de la orientación (transversal o longitudinal) existente o no, del proceso (inyección o extrusión).

Los valores del trabajo no esencial $\beta \cdot w_p$ son típicas para muestra de PET amorfo : en su trabajo de Tesis, J.J. Sánchez Mora encontró para un PET amorfo en las dos orientaciones $\beta \cdot w_p = 12,6MJ / m^3$ mientras que en este trabajo, $\beta \cdot w_p = 13,178MJ / m^3$. La diferencia entre estos dos valores es significativa.

3.4.6. Discusión y conclusión

w_e es la propiedad la más cercana del valor de tenacidad y es independiente de la geometría del ensayo ; mientras que $\beta \cdot w_p$ depende de la geometría de la probeta y representa la mayor cantidad de energía disipada en el proceso de fractura.

La mezcla PET/PEN831 exhibe un trabajo esencial de fractura w_e menos importante que los materiales PET y PEN831. Esta observación puede ser explicada gracias a la Ley Aditiva de Mezcla. El sistema PET/PEN831 es parcialmente miscible y el nivel de adhesión entre las fases tiene un importante efecto en el comportamiento mecánico. Si el grado de interacción es leve, la capacidad del sistema para soportar sollicitaciones mecánicas se reduce, reflejándose una desviación negativa de la Ley Aditiva de Mezcla. Es la razón de la observación de una resistencia mecánica inferior respecto a los componentes PET y PEN831.

Se nota también que el PEN131 tiene un valor de trabajo esencial de fractura w_e más bajo – muy cercano de lo de la mezcla PET/PEN831 - lo que permite concluir que este material tiene una tenacidad menos elevada y un comportamiento más frágil que los PET y PEN831.

El trabajo no esencial de fractura $\beta \cdot w_p$ presenta una suave disminución con el contenido de PEN. Esto revela una menor capacidad de estricción homogénea a medida que aumenta el contenido de la segunda fase. Pero las diferencias entre todos los valores de los materiales no parecen ser muy significativas. El PET tiene los mejores resultados pero la mezcla PET/PEN se acerca bastante.

Los resultados del factor de forma β son muy cercanos y sólo se observa que el valor de la mezcla PET/PEN831 es un poco más bajo que los del PET y PEN831. Pero, como la determinación de este factor no es muy precisa, no se puede tener en cuenta esta pequeña diferencia.

Analizando los valores del componente $w_{e,y}$, que caracterizan el inicio de la cedencia del ligamento, se nota que el PET y la mezcla PET/PEN831 tienen valores muy cercanos y los más bajos; igualmente, los PEN131 y PEN831 muestran valores próximos y más altos que los demás. En el caso de $w_{e,n}$, que caracteriza la etapa de la propagación de la grieta, el PET y el PEN831 tienen los valores más altos mientras que el sistema PET/PEN831 presenta un valor más bajo. El PEN131 muestra el valor el más bajo. Al mirar los resultados de los PET, PEN831 y PET/PEN831, se puede concluir que la etapa de iniciación - $w_{e,y}$ - es dominada por las propiedades de la matrix, es decir en este caso, por el PET. Además, la etapa de propagación de grieta - $w_{e,n}$ - es gobernada por el nivel de interacción entre la dos fases. Mezclar estos el PET y el PEN831 reduce la resistencia a la propagación de la grieta.

Igualmente, el parametro $\beta' \cdot w_y$ de la mezcla PET/PEN831 tiene un valor un poco abajo de lo del PET y más alto que lo del PEN831 mientras que $\beta' \cdot w_n$ de la mezcla se sitúa entre los valores del PET y del PEN831.

El PET presenta el más grande radio r_p de la zona plástica, seguido por el PEN831. La mezcla PET/PEN831 y el PEN131 tienen valores cercanos y más pequeños.

Para resumir, el material el más dúctil y estable es el PET; mezclar este material con un 25% de PEN831 disminuye la ductilidad a causa de la decohesión, pero esta disminución es significativa. El PEN131 aparece como el material el más frágil.

Al comparar a los resultados obtenidos a altas velocidades de sollicitación que presentaban el PEN131 como el material el más frágil, se nota que los materiales los más frágiles son el PEN131 y el PET/PEN831 y el más tenaz es el PEN831 a bajas velocidades de sollicitación. Se concluye que según la manera de sollicitar la mezcla PET/PEN831, este tiene un comportamiento diferente.

3.5. Propiedades ópticas

3.5.1. Probetas para la caracterización óptica

Las propiedades ópticas se obtuvieron a partir de placas cortadas en las láminas. La superficie de cada una debe ser de la mejor calidad posible; pero, para el PEN131, la lámina presentó muchas irregularidades lo que pueden explicar algunos resultados.

3.5.2. Transmission Haze

Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 3-5-1.

| Material | PET | PEN831 | 75% PET – 25% PEN831 | PEN131 |
|----------|-------|--------|----------------------|--------|
| Haze | 1,09% | 0,93% | 1,22% | 2,13% |

Tabla 3-5-1 : Resultados de las medidas del *Haze*

Todos tienen prácticamente el mismo valor cercano de 1% excepto el PEN131 pero se atribuye a su superficie que presenta irregularidades. De manera general, valores más bajos de *Haze* implican mayor transparencia. Por eso, el PEN831 presenta la mejor transparencia de todos y la reacción de transesterificación entre el PET y el PEN831 disminuye esta propiedad.

3.5.3. Transmitancia

| Material | PET | PEN831 | 75% PET – 25% PEN831 | PEN131 |
|--------------------------------|--------|--------|----------------------|--------|
| Transmitancia Visible τ_v | 88,86% | 88,58% | 88,83% | 87,23% |
| Pie UV [nm] | 319 | 370 | 365 | 373 |

Tabla 3-5-2 : Resultados de las medidas de la transmitancia

Se nota que el valor de la transmitancia visible del PEN 131 es un poco menos que lo de los otros que se sitúa aproximadamente en los alrededores de 88,65%. Como las láminas presentan defectos en las superficies y sobre todo la de PEN131, se deben tener en cuenta los errores experimentales. Se puede considerar que todos los materiales tienen una transmitancia igual.

Si se mira el *Haze* y la transmitancia, se concluye que el PEN131 es el material que tiene la más baja transparencia.

3.5.4. Color (amarilleamiento)

| Material | | PET | PEN831 | 75% PET – 25% PEN831 | PEN131 |
|----------------------------|------|-------|--------|----------------------|--------|
| Índice de amarilleamiento | BS | 7,501 | 7,042 | 7,172 | 7,314 |
| | ANSI | 1,620 | 1,117 | 1,263 | 1,409 |
| Coordenadas Colorimétricas | L* | 95,53 | 95,41 | 95,51 | 94,84 |
| | a* | -0,07 | -0,02 | -0,06 | -0,14 |
| | b* | 0,69 | 0,42 | 0,51 | 0,62 |

Tabla 3-5-3 : Resultados de las medidas de los colores

La muestra que tiene el índice de amarilleamiento lo más alto es la de PET ; y la que presenta la más baja es la de PEN831. Cuando sólo se añade un 25% de PEN831 al PET, tenemos una disminución del índice de amarilleamiento.

Las láminas tienen coordenadas colorimétricas negativas para el a* y positivas para el b*. Significa que los colores tiran hasta el verde (-a*) y hasta el amarillo (b*). La luminosidad de cada muestra se sitúa a los alrededores de 95. La muestra que presenta lo más de colores es la de PEN131.

De manera general, las diferencias entre los valores de los índices de amarilleamiento y de las coordenadas colorimétricas entre cada material son significativas.

3.5.5. Índice de refracción

A partir del valor de la transmitancia se puede estimar el índice de refracción para cada material. La ecuación que permite unir el índice de reflexión n_D con I_R es Eq.3-5-1 :

$$I_{Rn} = \left(\frac{n_D - 1}{n_D + 1} \right)^2 \Rightarrow n_D = \left| \frac{1 + \sqrt{I_{Rn}}}{1 - \sqrt{I_{Rn}}} \right| \quad (\text{Eq. 3-5-1})$$

| Material | PET | PEN831 | 75% PET – 25% PEN831 | PEN131 |
|----------------------|------|--------|----------------------|--------|
| Índice de refracción | 1,62 | 1,63 | 1,62 | 1,68 |

Tabla 3-5-4 : Resultados de las medidas del índice de refracción

Los PET, PEN831 y PET/PEN831 presentan índice de refracción similares y más bajos que el PEN131. Valores más bajos indican que ocurre menos refracción o distorsión cuando la luz pasa a través del material.

El porcentaje de PEN aumenta el valor del índice de refracción haciendolo útil para aplicaciones en lentes oftálmicas.

El índice de refracción aumenta con la concentración de grupos aromáticos tal como esperar según las ecuaciones de *Lorentz y Lorenz*, de *Gladstone y Dale* y de *Vogel* (Eq.3-5-2).

$$n = \left[\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad n = 1 + \frac{R_{GD}}{V} \quad n = \frac{R_V}{M} \quad (\text{Eq. 3-5-2})$$

donde R_{LL} , R_{GD} y R_V son los valores de refracción molar.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{según Lorentz y Lorenz : } n_D(\text{PET}) = 1,64 \text{ y } n_D(\text{PEN}) = 1,65 \\ \text{según Gladstone y Dale : } n_D(\text{PET}) = 1,63 \text{ y } n_D(\text{PEN}) = 1,72 \\ \text{según Vogel : } n_D = 1,56 \text{ y } n_D = 1,77 \end{array} \right.$$

3.5.6. Conclusión

De manera general, el PEN131 es el material que tiene las propiedades ópticas más bajas de todos los materiales estudiados en este trabajo; presenta un *Haze* elevado y una transmitancia más baja lo que indica una transparencia más baja, y coordenadas colorimétricas más altas. Pero, a causa de su concentración de grupos aromáticos que es más alta, su índice de refracción es mayor.

El PET y el PEN831 tienen propiedades ópticas cercanas. La reacción parcial de transesterificación entre los dos aumenta el *Haze*, casi no modifica la transmitancia y el valor del índice de refracción, disminuye el índice de amarilleamiento.

La mezcla PET/PEN831 no tiene un índice de refracción mayor que lo del PET, sino que tenga mejores propiedades mecánicas.

4. CONCLUSIONES

4.1. Caracterización térmica

A medida que aumenta la fracción de naftenato, aumenta la T_g .

A medida que aumenta la fracción de naftenato se reduce la cristalinidad. El PEN131 con 11,2% molar de naftenato es prácticamente amorfo.

La mezcla PET/PEN831 reduce la cristalinidad del PET.

El PET/PEN831 y el PEN831 presentan una temperatura de cristalización en frío más pequeña que la del PET luego el proceso de fabricación ha permitido obtener láminas de este materiales con muy bajas cristalinidades.

La mezcla PET/PEN831 presenta lámina con una reducida cristalinidad y es la más barata.

4.2. Caracterización mecánica

El valor de las características a tracción a baja velocidad son prácticamente equivalentes para los 4 tipos de láminas.

A altas velocidades de sollicitación, las láminas de PET, de PET/PEN831 y de PEN831 presentan un comportamiento dúctil. La mejor resistencia al impacto es la de la mezcla PET/PEN831. El PEN131 presenta tres tipos de fracturas diferentes: dúctil, frágil y otra intermedia.

El mejor comportamiento al impacto de la mezcla PET/PEN831 puede atribuirse a la micro-estructura en forma de distintas fases que hace actuar un mecanismo de multiple yielding.

La transesterificación en la mezcla PET/PEN831 no es total.

4.3. Caracterización en fractura

Los valores del Trabajo Esencial de Fractura son prácticamente equivalentes para los cuatro tipos de láminas. Los resultados del PET aparecen como los mejores pero la mezcla PET/PEN831 se acerca bastante. El PEN131 es el material el más frágil.

4.4. Caracterización óptica

Todas las láminas presentan valores muy parecidos de la transparencia, haze e índice de amarilleamiento.

A medida que aumenta la fracción de naftenato sea por copolimerización como por mezcla aumenta el índice de refracción.

Los índices de refracción obtenidos hacen útiles estos materiales para un aplicación en lente oftálmicas.

La mezcla PET/PEN831 presenta comparativamente un mejor balance de resultados y un costo mucho menor económicamente.

AGRADECIMIENTO

Primero quiero agradecer a mi tutor de proyecto el Dr. Antonio Martínez-Benasat para haberme dado la oportunidad de realizar mi Proyecto Final de Carrera en el Centre Català del Plàstic y para su interés personal mostrado y sus consejos por el estudio de este presente trabajo.

Pués quiero agradecer al Dr. Danielle Barth de la Escuela Europea de Ingeniería de los Materiales - EEIGM de Nancy / Francia para su apoyo y su ayuda en la realización de este proyecto.

Quiero agradecer también a todos los profesores y personal del Centre Català del Plàstic que han puesto a mi disposición todas las instalaciones disponibles y todo el material necesarios para la realización de mi proyecto.

Finalmente, quiero agradecer a mis padres para permitirme financieramente estudiar al extranjero.

REFERENCIA

-
- [1] Departement of Polymer Science – University of Southern Mississippi
www.psrc.usm.edu
- [2] Kobelco – Kobe Steel, LTD
www.kobelco.co.jp/p108/dmn/e/dmn08e.htm
- [3] www.scudc.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/process/control/b1000001.htm
- [4] Kolon - Korea
www.ikolon.com/eng/plastics/enpla/enpla_06.html
- [5] Medina, R.M, Likhatchev, D., Alexandrova, L., Sánchez-Solis, A., Manero, O. [2004], *Mechanism and Kinetics of Transesterification in Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene 2,6-Naphtalene Dicarboxylate) Polymer Blends*, Instituto de Investigación en Materiales UNAM, México
- [6] Alexandrova, L., Cabrera, A., Hernández, M.A., Cruz, M.J., Abadie, M.J.M., Manero, O., Likhatev, D. [2001], *Transesterification in Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene 2,6-Naphtalene Dicarboxylate) blends: model compounds study*, Instituto de Investigación en Materiales UNAM, México; Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química UNAM, México; LEMP/MAO, University Montpellier, France
- [7] Masayoshi Ito, Mizuho Takahashi, Tetsuo Kanamoto [2001], *Uniaxial Orientation and Tensile Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) / Poly(Ethylene 2,6-Naphtalene Dicarboxylate) Blends*, Department of Chemistry, Science University of Tokyo, Japan
- [8] www.psrc.usm.edu/spanish/dsc.htm
- [9] Johan José Sánchez Mora [2003], *Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A*, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya
- [10] Kampert, W.G., Sauer, B.B. [2001], *Temperature Modulated DSC Studies of Melting and Recrystallization in Poly(Ethylene-2,6-Naphtalene Dicarboxylate) (PEN) end Blends with Poly(Ethylene Terephthalate) (PET)*, DuPont Central Research and Development Experimental Station, Wilmington
- [11] Martinez, A.B. [1988], *Técnicas de Impacto de Materiales Plásticos y Compuestos*, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona
- [12] Lubliner, J. [1990], *Plasticity Theory*, Maxwell MacMillan International Editions, Republic of Singapur, 286-290
- [13] Arkhireyeva, A., Hashemi, S. [2001], *Fracture Behaviour of Polyethylene Naphtalate (PEN)*, School of Polymer Technology, University of North London (UK)
- [14] Karger-Kocsis, J., Moskala [1999], *Molecular Dependence of the Essential en Non-Esesential Work of Fracture of Amorphous Films of Poly(Ethylene-2,6-Naphtalate) (PEN)*, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Universität Kaiserslautern (Germany), Eastman Chemical Co., Research Laboratories (USA)
- [15] Karger-Kocsis, J. [2000], *Microstructural and Molecular Dependence of the Work of Fracture Parameters in Semicrystalline and Amorphous Polymer Sustems in „Fracture of Polymers, Composites and Adhesives“* (Eds.:J.G. Williams and A. Pavan), Elsevier, Oxford
- [16] www.ptli.com/testlopedia/tests/Haze-D1003.asp
- [17] HunterLab [1997], *Insight on Color*, Hunter Associates Laboratory Inc, Reston (EE.UU)
- [18] Enric Gili Bas [1990], *Coloracion de Materias Plasticas*, Centro Español de Plasticos, Espagne
- [19] Gray, A. [1993], *Testing Protocol for Essential Work of Fracture*, European Structural Integrity Society (ESIS) - TC4 Group Task; y Clutton, E. [1993], *Test Protocol for Essential*

Work of Fracture, versión 5, European Structured Integrity Society (ESIS) – TC4 Group Task, Les Diablerets (Suiza)

[20] Ferrer Balas, D. [2001], *Aplicación del Método del Trabajo Esencial de Fractura al Estudio de Films de Polipropileno y de Copolímeros Propileno-Etileno en Bloques*, Tesis Ph. D., Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona; Ferrer, D., MasPOCH, MLI., Santana, O., Martínez, A.B. [1998], “Influencia de las Variables de Ensayo sobre el Trabajo Esencial de Fractura en Films de Polipropileno”, En: *Proceedings de los Anales de Mécanica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el *XV Encuentro del GEF*, vol. 15, Zamora; MasPOCH, MLI., Ferrer, D., Gordillo, A., Santana, OO. Y Martínez, AB. [1999], *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.*

[21] Cham WYF y Williams JG [1994], “Determination of the Fracture Toughness of Polymeric Films by the Essential Work Method”, *Polymer*

[22] Hashemi S [1997], “Fracture Toughness Evaluation of Ductile Polymeric Films”, *J. Mat. Sci.*

[23] MasPOCH MLI, Hénault V, Ferrer-Balas D, Velasco JI y Santana OO [2000], “Essential Work of Fracture on PET Films: Influence of the Thickness and the Orientation”, *Polymer Test*; Monadero MT, Gámez-Pérez J, Velasco JI y MasPOCH MLI [2002], “Efecto del Recocido en Films de PET sobre el Comportamiento a la Fractura”. En: *Proceedings de los Anales de Mécanica de la Fractura*, texto de las comunicaciones presentadas en el *XIX encuentro del GEF*, Girona (España)

[24] Karger-Kocsis J y Czigány T [1996], “On the Essential and NON-Essential Work of Fracture of Biaxial-Oriented Filled PET Film”, *Polymer*; Karger-Kocsis J [2002], “Molecular Dependence of the Fracture Behavior of Amorphous Copolyesters”, En: Fakirov S (ed.) *Handbook of Thermoplastics Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends and Composites*, Weinheim (Alemania)